



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS POR EL  
PROCESO FISCHER-TROPSCH UTILIZANDO GAS DE  
SÍNTESIS PROVENIENTE DE GASIFICACIÓN DE  
ASERRÍN DE PINO**

Tesis que se presenta a la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química como requisito parcial para obtener el  
Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTADO POR:

**M.C. GILBERTO TOLEDO CHÁVEZ**

**DIRECTOR: Dr. RAFAEL MAYA YESCAS**

**Co-ASESORA: Dra. GLADYS JIMÉNEZ GARCÍA.**

MORELIA, MICHOACÁN, AGOSTO DEL 2018.



Oficio número 303/2018.


Impresión de tesis.

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez  
Jefe del Departamento de Titulación de la  
U.M.S.N.H.  
P r e s e n t e.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS POR EL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH UTILIZANDO GAS DE SÍNTESIS PROVENIENTE DE GASIFICACIÓN DE ASERRIN DE PINO" Después de haber revisado el manuscrito que presentó del alumno **Gilberto Toledo Chávez con matrícula 0106003A**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

**A t e n t a m e n t e.**  
Morelia, Michoacán a 19 de junio de 2018

  
Dr. Fabricio Nápoles Rivera  
Coordinador del Doctorado en Ciencias en  
Ingeniería Química.

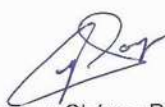


**Presidente o Asesor:** Dr. Rafael Maya Yescas 04002040 

DIVISION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO

**Coasesor:** Gladys Jiménez García 912999

**Vocales:**

  
Dra. Ma del Carmen Chávez Parga 07001002

  
Dr. Javier Lara Romero 0200245

  
Dr. Juan Zarate Medina 97003581



**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo  
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58030 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443. 327 3584 Ext. 1211  
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

## INDICE

<b>Resumen</b>	i
<b>Abstract</b>	ii
<b>I. Introducción</b>	1
I.1. Justificación de la Investigación	6
I.2. Planteamiento del problema	6
I.3. Hipótesis	6
I.4. Objetivos	7
<b>II. Marco Teórico</b>	8
<b>III. Metodología</b>	11
III.1. Materia prima	13
III.2. Catalizador	15
III.3. Reacción	19
<b>IV. Resultados y Discusión</b>	21
IV.1. Análisis de residuos	39
<b>V. Conclusiones</b>	42
<b>VI. Publicaciones</b>	44
<b>VII. Referencias Bibliograficas</b>	50
<b>VIII. Apéndices</b>	53
VIII.1. Control térmico.	53
VIII.2. Análisis termodinámico.	55
VIII.3. Desarrollo del modelo para control en producción del soporte catalítico	67
VIII.4. Balance de energía del reactor de pseudoboehmita	70
VIII.5. Medición de la concentración de gases	76
<b>IX. Glosario</b>	79

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

<b>FIGURA II.1</b>	Diagrama de producción por el proceso FT.	7
<b>FIGURA II.2</b>	Constante de equilibrio en olefina C <sub>7</sub> a distintas temperaturas.	8
<b>FIGURA III.1</b>	Metodología general.	9
<b>FIGURA III.2</b>	Metodología detallada.	10
<b>FIGURA III.3</b>	Rampa de calentamiento del horno de pirolisis.	12
<b>FIGURA III.4</b>	Degradación térmica del aserrín de pino.	12
<b>FIGURA III.5</b>	Filtrado de pseudoboehmita.	14
<b>FIGURA IV.1</b>	Entalpía de reacción.	18
<b>FIGURA IV.2</b>	Comparativa de conversión de las parafinas a distintas presiones.	20
<b>FIGURA IV.3</b>	Comparativa de conversión de las olefinas a distintas presiones.	21
<b>FIGURA IV.4</b>	Grado de transformación en un proceso de lecho filtrante con tres etapas de enfriamiento.	23
<b>FIGURA IV.5</b>	23 etapas teóricas de equilibrio a 15 atm C <sub>7</sub> olefina.	24
<b>FIGURA IV.6</b>	20 etapas teóricas de equilibrio a 20 atm C <sub>7</sub> olefina.	24
<b>FIGURA IV.7</b>	14 etapas de equilibrio a 40 atm C <sub>7</sub> olefina.	25
<b>FIGURA IV.8</b>	Fabricación de reactor experimental	26
<b>FIGURA IV.9</b>	Medidor de rugosidad SJ-210P.	27
<b>FIGURA IV.10</b>	Fuente regulada QW-MS305D.	27
<b>FIGURA IV.11</b>	Tipos de rugosidad medida.	28
<b>FIGURA IV.12</b>	Detector de rugosidad.	28
<b>FIGURA IV.13</b>	Mediciones de rugosidad efectuadas a los reactores.	29
<b>FIGURA IV.14</b>	Sistema anterior de producción de gas de síntesis.	29

<b>FIGURA IV.15</b>	Reactor propuesto de pirolisis bridado con sensor de presión IT100.	30
<b>FIGURA IV.16</b>	Separador-contenedor de tars ligeros.	30
<b>FIGURA IV.17</b>	Analogía de sistema de reacción industrial de un reactor multietapa lado reacción.	31
<b>FIGURA IV.18</b>	Analogía del sistema de enfriamiento.	32
<b>FIGURA IV.19</b>	Sistema de reacción propuesto para producir combustibles líquidos.	33
<b>FIGURA IV.20</b>	Productos obtenidos de la reacción FT.	34
<b>FIGURA IV.21</b>	DRX del residuo de diversas materias primas.	35
<b>FIGURA VIII.1</b>	Reactor catalítico Fischer-Tropsch.	46
<b>FIGURA VIII.2</b>	Lazo de control para la reacción FT.	48
<b>FIGURA VIII.3</b>	Energía libre de Gibbs (kJ/mol) desde C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> .	50
<b>FIGURA VIII.4</b>	Conversión del equilibrio a distintas presiones y temperaturas.	54
<b>FIGURA VIII.5</b>	Conversión del equilibrio a distintas presiones y temperaturas.	55
<b>FIGURA VIII.6</b>	Grafico comparativo del volumen entre SRK y VDW.	57
<b>FIGURA VIII.7</b>	Comportamiento de la temperatura de calefacción.	62
<b>FIGURA VIII.8</b>	Sección del comportamiento de la temperatura de calefacción.	62
<b>FIGURA VIII.9</b>	Comportamiento del pH en el inicio de la reacción.	63
<b>FIGURA VIII.10</b>	Comportamiento de la concentración del reactivo B.	64
<b>FIGURA VIII.11</b>	Gráfico de calibración para el sensor de metano.	76
<b>FIGURA VIII.12</b>	Gráfico de calibración para el sensor de LPG.	76

<b>FIGURA VIII.13</b>	Gráfico de calibración para el sensor de monóxido de carbono.	76
<b>FIGURA VIII.14</b>	Gráfico de calibración para el sensor de hidrogeno.	76
<b>FIGURA VIII.15</b>	Interface de usuario del analizador de gases programado en Lab-View.	78
<b>TABLA I.1</b>	Reacciones principales en el proceso Fischer-Tropsch.	2
<b>TABLA IV.2</b>	Valores de rugosidad para diferentes reactores	32
<b>TABLA VIII.1</b>	Datos termodinámicos.	55
<b>TABLA VIII.2</b>	Temperaturas de equilibrio de C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> .	58
<b>TABLA VIII.3</b>	Pendiente de ln (k) vs (1/T) desde C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> .	58
<b>TABLA VIII.4</b>	Presión y temperatura critica desde C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> .	63
<b>TABLA VIII.5</b>	Entalpias de formación y capacidades caloríficas.	74
<b>TABLA VIII.6</b>	Entalpias calculadas a 50° C (333.15K).	74

RESUMEN:

## **Obtención de Combustibles Líquidos por el Proceso Fischer-Tropsch Utilizando Gas de Síntesis Proveniente de Gasificación de Aserrín de Pino**

Presenta: M.C. Gilberto Toledo Chávez

Agosto 2018

Director: Dr. Rafael Maya Yescas

Co-Asesora: Dra. Gladys Jiménez García

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

Las reacciones que se llevan a cabo en la síntesis de Fischer-Tropsch, representan una ruta importante, en la producción de hidrocarburos líquidos, mediante el empleo de catalizadores de Hierro o Cobalto principalmente, soportados en gamma alúmina u óxidos de silicio para procesar: gas natural, carbón o biomasa. La aplicación de esta última como materia prima, ha ganado mucho interés en los últimos años, tanto en lo académico como a nivel industrial, ya que contribuye a la disminución del manejo de residuos orgánicos de este tipo, y obtener combustibles limpios; que ayuden a satisfacer la demanda creciente de energéticos a nivel mundial, además de cumplir con las regulaciones ambientales vigentes.

La presente investigación se desarrolla en el ámbito teórico-práctico: con el fin de generar una metodología que contribuya a entender el comportamiento de las principales reacciones involucradas en el proceso Fischer-Tropsch, desde el punto de vista termodinámico, a través de variables fácilmente medibles como: relación de alimentación, presión y la de mayor complejidad en cuanto a su control debido a la naturaleza altamente exotérmica del proceso, la temperatura; por lo que el mantener un régimen térmico lo más estable posible se verá reflejado en los productos finales deseados. Esto permite sentar las bases para diseñar y fabricar un reactor experimental donde se puedan probar los datos obtenidos de forma teórica.

**Palabras Clave:** Olefinas, Parafinas, Gas de síntesis, Pseudoboehmita, Gasificación.

ABSTRACT:

## **Liquid Fuels obtained by the Fischer-Tropsch Process using Synthesis Gas from Gasification of Pine Sawdust**

Presented by: M.C. Gilberto Toledo Chavez

August 2018

Supervisor: Dr. Rafael Maya Yescas

Co-Advisor: Dra. Gladys Jiménez Garcia

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

The reactions that are carried out in the Fischer-Tropsch synthesis, represent an important route, in the production of liquid hydrocarbons, through the use of Iron or Cobalt catalysts mainly, supported in gamma alumina or silicon oxides to process: gas natural, coal or biomass. The application of biomass as a raw material has taken interest in recent years, both academically and industrially, as it contributes to the reduction of organic waste management of this type, and obtain clean fuels; that help the growing demand for energy worldwide, in addition to complying with current environmental regulations.

The present investigation is developed in the theoretical-practical field: in order to generate a methodology that contributes to understand the behavior of the main reactions involved in the Fischer-Tropsch process, from the thermodynamic point of view, through easily measurable variables as: feeding, pressure and the most complex relation in its control due to the highly exothermic nature of the process, the temperature; so maintaining a thermal regime as stable as possible will be reflected in the desired final products. This allows to design and manufacture an experimental reactor where the theoretically obtained data can be tested.

Keywords: Olefins, Paraffins, Synthesis gas, Pseudoboehmite, Gasification.



## I.- INTRODUCCIÓN

El empleo de catalizadores en el proceso Fischer-Tropsch para conversión de monóxido de carbono e hidrógeno a combustibles líquidos es de vital relevancia para la operación, y existen factores importantes como: el contenido de especie activa, temperatura, presión, ciclos operativos, lo cuales determinaran la efectividad del proceso.

Los elementos que han demostrado tener una fuerte interacción para la reacción al ser empleados como fase activa en los catalizadores son: Hierro, Cobalto, Níquel y Rutenio. Este último es muy activo, sin embargo, su disponibilidad es muy limitada y su precio es muy alto. El Níquel es un elemento también muy activo, pero a temperaturas superiores a los 300° C favorece la formación metano, esto debido a sus fuertes propiedades de hidrogenación. El Fierro y el Cobalto quedan como las únicas especies activas para ser empleadas. Los catalizadores de Cobalto son los preferidos, en muchas aplicaciones porque dan mayores rendimientos de alcanos de cadena recta que los de hierro (Khodakov A.Y., 2007) (M.E., 2004).

Se preparan típicamente con nitrato de Cobalto por el método de impregnación seguido por una etapa de secado a baja temperatura y la calcinación a una temperatura mayor para descomponer el nitrato y dejarlo como oxido de Cobalto soportado, el cual después se reduce para dar la fase de metal activo.

Un catalizador típico de Cobalto en alúmina preparado mediante impregnación de puede tener en promedio un tamaño de partícula cercano a los 11 nm, inferiores a 6 nm, presentan una rápida disminución en la actividad catalítica y un aumento en la selectividad del metano. El tamaño de partícula depende de varios factores, entre ellos, la carga de la sal y las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reducción (Bezemer G.L., 2006). A pesar de esto, la impregnación con nitrato de cobalto es la ruta más utilizada.

Existen muchas maneras de mejorar la dispersión de la fase activa una de ellas es cambiar el soporte. La dispersión de cobalto sobre un soporte de alúmina de transición ha demostrado que es mayor que la obtenida usando sílice, óxido de titanio, o de alfa-alúmina. La cantidad de cobalto utilizado tiene efecto sobre la dispersión producida.

Otra manera de incrementar la dispersión es añadir un promotor. Muchos de ellos se describen en la literatura en una amplia gama, tales como: rodio, manganeso, zirconio, de zinc y el platino (Van Blik, 1986)), (Morales F., 2007). Estos han mostrado aumentar la dispersión de la fase activa en comparativa en donde los promotores no son empleados.

La impregnación por nitrato de Cobalto es característico por ser sencillo y económico pero llega a dar dispersiones bajas, mientras que otras tecnologías, como la del cobalto altamente dispersado del Johnson Matthey Technology Center, método (HDC), con el cual se pueden obtener altas dispersiones incluso aun cuando se preparan con altas cargas de Cobalto.

La gama de productos Fischer-Tropsch consiste en una mezcla multicomponente compleja de hidrocarburos lineales y ramificados y productos oxigenados, pero los principales productos son parafinas lineales y  $\alpha$ -olefinas (Tabla I.1).

**Tabla I.1.** Reacciones principales en el proceso Fischer-Tropsch.

Parafinas	$nCO + (2n + 1)H_2 \Leftrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Olefinas	$nCO + (2n)H_2 \Leftrightarrow C_nH_{2n} + nH_2$
Reacción "water shift"	$CO + H_2O \Rightarrow H_2 + CO_2$
Alcoholes	$nCO + 2nH_2 \Leftrightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n - 1)H_2O$
Reacción de Boudouard	$2CO \Rightarrow C + CO_2$

Como ya se mencionó, son cuatro los elementos que comúnmente son utilizados en la reacción de FT, como fase activa: Ni, Co, Fe, y Ru. Cada uno posee distintas propiedades que favorecer ciertas reacciones mencionadas en la tabla anterior.

El catalizador de Ni es altamente selectivo para metano en comparación con Co, Fe, Ru. Bajo condiciones típicas (por ejemplo, 180° C-270° C,  $\frac{H_2}{CO} = de 1 a 2$ , Co, Fe, Ru promueven reacciones de parafinas y olefinas.

La selectividad de olefinas de estos catalizadores es conforme a la secuencia: Ru> Fe> Co> Ni. El Fe da la más alta selectividad en alcoholes. De estos cuatro metales, solo Fe cataliza la reacción de "water shift" bajo condiciones de reacción típicas, lo que permite que este opere con una relación baja de  $\frac{H_2}{CO}$ .

Las reacciones principales se pueden considerar como reacciones de polimerización, y se pueden definir que ocurren en 6 pasos principalmente como sigue:

- 1 -. Adsorción del reactivo.
- 2 -. Iniciación de la cadena.
- 3 -. Crecimiento de la cadena.
- 4.- Terminación de la cadena.
- 5.- Desorción del producto.
- 6.- Readsorción y reacción adicional.

Se han desarrollado mecanismos para tratar de entender cómo es que estas reacciones ocurren, pero prácticamente se pueden resumir en tres tipos, lo cuales, varían en su enfoque para explicar:

- 1.- La activación de CO.
- 2.- La formación de especies de monómero.
- 3.- La adición de monómeros de cadenas en crecimiento.

El primer mecanismo propuesto es el del carbeno, que implica adsorción y disociación de CO a los átomos adsorbidos de C y O, la hidrogenación de los átomos de C para las especies  $CH_x$ , y la inserción de monómeros  $CH_x$  en el enlace metal-carbono de una cadena de alquilo adsorbido; este fue originalmente propuesto por Fischer y Tropsch (1926).

El segundo mecanismo es el del hidroxí-carbeno es el que implica la hidrogenación parcial del CO adsorbido a un hidroxí-carbeno  $-CHOH$ ; la condensación de las especies de dos  $-CHOH$  con eliminación de agua para formar la especie  $COH-CH_3$ , y la hidrogenación de un alqueno y agua. El tercer mecanismo es la inserción del carbonilo que procede a través de la inserción del CO adsorbido a el enlace metal-alquilo. El mecanismo de carbeno es el más aceptado por la gran mayoría de los estudios realizados principalmente por las compañías del sector privado, Sasol y Shell. Aunque la evidencia para la producción de hidrocarburos a través del segundo y el tercer mecanismo, es algo deficiente. Estos dos últimos mecanismos son posibles vías para formación de alcoholes y aldehídos. Pero para el mecanismo de carbeno, aún no se tiene la certeza si la formación del monómero procede a través de la hidrogenación del CO disociado o no disociado.

En cuanto a la determinación de la conversión de equilibrio que permita controlar las reacciones, requiere de respaldo experimental que valide los valores obtenidos de los modelos termodinámicos. La forma más directa pero no necesariamente la más fácil, es la medición experimental de las concentraciones, pero esta tarea requiere de equipos de medición de una alta sensibilidad y a su vez un costo exageradamente elevado para su manipulación.

Cabe mencionar que en la mayoría de publicaciones por ejemplo (Lee, T.S., 2012) y (Lu, X., D. Hildebrandt ,2012) entre otros; se proponen velocidades de reacción, etapas de reacción, pero estas no pueden ser generalizadas en los modelos, debido a que son característicos para cada catalizador, su selectividad y del diseño particular del reactor empleado, por lo que en la presente investigación se manipularon y emplearon, solamente variables que están accesibles a ser medidas, tales como; Temperatura, presión, concentración de Hidrogeno, Monóxido de carbono y cuantificación de residuos.

### **I.1. Justificación de la investigación**

El desarrollo de tecnología e información aplicable a la producción de combustibles alternativos renovables es de suma importancia para la sustentabilidad energética, lo cual convierte a este proceso en uno altamente prometedor, conforme al incremento notorio de los requerimientos energéticos, de sus costos, y de las regulaciones ambientales. El aporte de este tipo de conocimientos ayudara a enriquecer la actividad académica-tecnológica y facilitara el desarrollar procesos tangibles y aplicables para en la manera de lo posible, eliminar gradualmente la dependencia de los combustibles derivados del petróleo aunque no en su totalidad y así aprovechar mejor los recursos renovables con los que se cuenta, aunado a la protección del ambiente.

### **I.2. Planteamiento del Problema**

La estructura mecánica y química del catalizador Fischer-Tropsch es de relevante importancia, ya que le provee las condiciones de soportar presión, humedad y cambios bruscos de temperatura durante la síntesis de combustibles, aunado a ello, la disipación del calor generado sobre la superficie catalítica durante la reacción es uno de los aspectos más sobresalientes en el desarrollo de las reacciones. Por ello, es preciso generar un catalizador con características específicas, así como el reactor que permita transferir el calor de manera eficiente bajo los parámetros de control derivados del análisis termodinámico del proceso, el cual favorecerá el entender mejor las reacciones que se llevan a cabo.

### **I.3. Hipótesis**

El uso de catalizadores de cobalto con estructura hueca soportada en gamma alúmina y con superficie expuesta de disipación; permite: controlar la temperatura de las reacciones principales, las cuales, son altamente exotérmicas; incrementar la producción y tener la estabilidad mecánica y química requerida, operando bajo el régimen termodinámico del proceso.

## I.4. Objetivos

### *Objetivo General:*

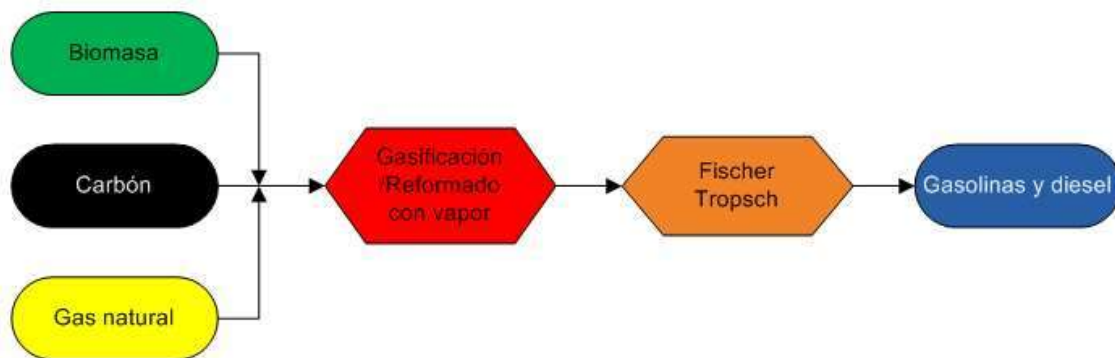
Formular una metodología para la operación de un sistema experimental de reacción del proceso Fischer-Tropsch acoplado al proceso de gasificación de aserrín de pino.

### *Objetivos Particulares:*

- Evaluar las condiciones de equilibrio termodinámico, que permitan conocer: El número de etapas de reacción y enfriamiento teóricas, así como el perfil de temperatura y presión, para poder aplicar el control adecuado del proceso.
- Producir un catalizador extrudado cilíndrico y perforado concéntricamente de gamma-alúmina, impregnado con cobalto.
- Diseñar y construir un reactor experimental que permita procesar los gases generados en la gasificación, para obtener combustibles líquidos.

## II.- MARCO TEÓRICO

Los inicios de este proceso se remontan a principios del siglo XX. Desde que Sabatier y Senderens hidrogenaron monóxido de carbono a metano sobre un catalizador de níquel (1902). En 1913 y 1914 a Badische Anilin y Soda Fabrik se les otorgaron patentes para la producción de hidrocarburos y oxigenados, principalmente derivados del gas de síntesis, utilizando catalizadores alcalinos promovidos por Osmio y Cobalto a alta presión. Para 1923 Franz Fischer y Hans Tropsch sintetizaron hidrocarburos a partir de gas de síntesis sobre catalizadores de Co, de ahí el origen de su nombre. Desde entonces, el proceso se ha convertido en una ruta alternativa para la producción de combustibles, haciéndolo muy atractivo cuando el precio de los combustibles fósiles incrementa de manera significativa (Davis and Occelli, 2010).



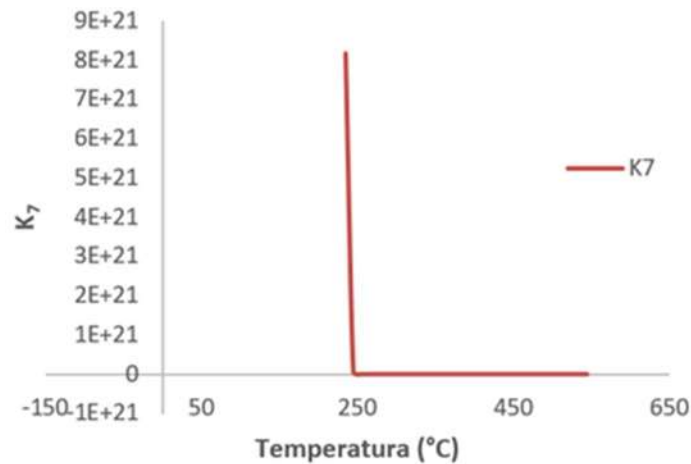
**Figura II.1.** Diagrama de producción por el proceso Fischer-Tropsch.

La síntesis también conocida como: Fischer-Tropsch es en esencia una reacción de polimerización en el que los enlaces de carbono se forman a partir de átomos de carbono derivados de monóxido de carbono, bajo la influencia de hidrógeno en presencia de un catalizador metálico. La reacción conduce a una gama de productos que dependen de las condiciones de operación y de los catalizadores empleados. Para entender como las condiciones de operación y el catalizador presentan una fuerte interacción con el comportamiento de la reacciones; es necesario aclarar, que en general, su estudio se divide en dos partes fundamentales a encontrar (Richard M. Felder, 2008):



- 1).- La composición final o de equilibrio de la mezcla reaccionante, de la cual se ocupa la termodinámica.
- 2).- Cuanto tardara el sistema de reacción en alcanzar un estado específico, cercano al equilibrio, del cual es encargada la cinética química.

Para este proceso en específico, comúnmente se consideran reguladas por la cinética cuando es llevado a cabo a baja temperatura (200-300) °C. Autores como: (Lu et al., 2012), (Díaz Trujillo, 2018) consideran que esto es debido a los grandes valores de las constantes de equilibrio termodinámico, lo cual indica que prácticamente todos los reactivos se han convertido en productos. Pero en el caso de manejar temperaturas superiores a los 300°C la Termodinámica gobierna el curso de las reacciones y como resultado, la conversión de reactivos a productos es muy baja. En la Figura II.2 se puede notar la disminución numérica de la constante de equilibrio después de los 250°C.



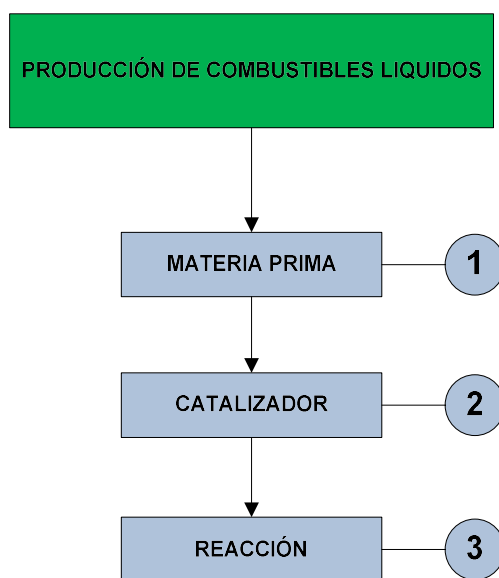
**Figura II.2.** Constante de equilibrio en olefinas (C<sub>7</sub>) a distintas temperaturas.

VARIABLES como temperatura, composición del gas de alimentación y presión, influyen directamente en las múltiples etapas del mecanismo de interacción de los reactivos. En el caso de la temperatura, un incremento favorece la etapa de reacción ya que aumenta la energía cinética de las moléculas.

Cuando son empleados catalizadores, este incremento también desfavorece la adsorción, desplazando el equilibrio y formando menos complejos entre el catalizador y el sustrato y por consecuencia disminuyendo su velocidad. Dependiendo de las propiedades del catalizador, dominara un efecto u otro. Es por eso que el encontrar un catalizador que sea activo, estable con una vida operativa larga y que además genere una alta producción de hidrocarburos. Ha venido siendo uno de los más grandes retos en síntesis de catalizadores (Jin Hu, 2012).

### III.- METODOLOGÍA

En este apartado se detallan procedimientos técnicos, descripción de los materiales, métodos, equipos de análisis-reacción, empleados para la preparación de los catalizadores y para el procesamiento de productos de gasificación aplicados a la síntesis Fischer-Tropsch para su transformación a productos combustibles líquidos, mismos que se desarrollaran en la presente investigación de acuerdo a los objetivos planteados, englobándose en tres principales componentes: materia prima, catalizador, reacción.



**Figura III.1.** Metodología general.

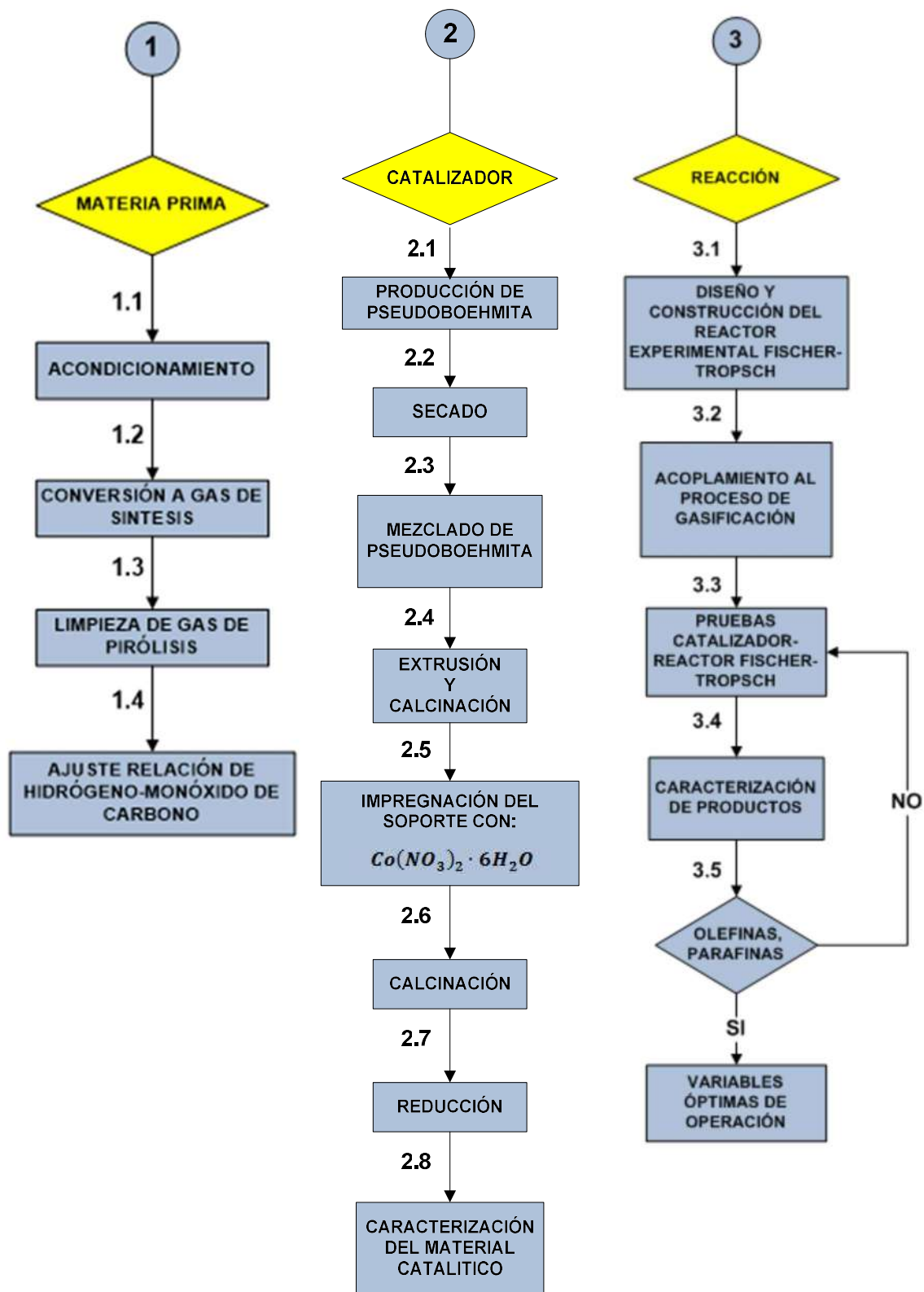


Figura III.2. Metodología detallada.

### **III.1.- Materia prima**

#### **1.1.- Acondicionamiento:**

La materia prima inicial en el tren de producción de combustibles líquidos, es el aserrín de pino al cual se le debe considerar lo siguiente:

*Tamaño de partícula:* Tiene especial trascendencia en las condiciones mecánicas del equipo de gasificación, esto debido a que durante la degradación térmica a la que es sometido el aserrín de pino, se liberan los denominados “tars” y si los mismos no son degradados de manera uniforme y lenta, la acumulación de estos comienzan a generar incrustación en las tuberías en las zonas frías del equipo que se encuentran aproximadamente a 270° C (Chavez, 2014), por tanto el moler el aserrín de pino y tamizar con malla 60, produce partículas pequeñas que garantizan que esto no ocurra.

*Humedad:* Juega un papel muy importante, porque debido a la cantidad que se tenga presente, la cantidad de hidrógeno que se generará en el equipo de gasificación para enriquecer el gas de síntesis, se verá afectada si supera 12% en peso ya que esto ocasionaría inundación en los catalizadores de Níquel-Alúmina en la etapa posterior a la pirólisis y su desactivación inmediata. (Chavez, 2014).

#### **1.2.- Conversión a gas de síntesis:**

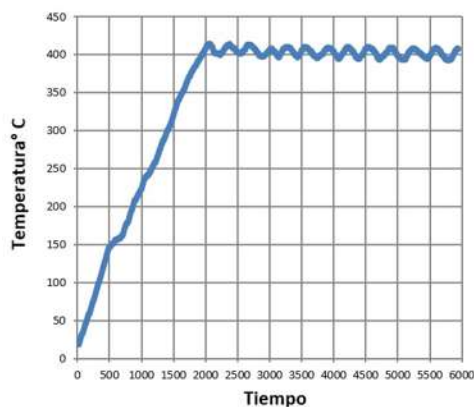
Se comienza la reacción de pirólisis colocando el aserrín de pino molido y tamizado en la capsula de pirólisis, siguiendo la rampa de calentamiento como se muestra a continuación en la Figura III.3 y III.4. El gas que se genera en esta sección del proceso es rico en monóxido de carbono, agua y otros gases en menor concentración, tales como: metano, LPG, etc. Producto de la degradación secuencial de la Celulosa, Hemicelulosa y Lignocelulosa, principalmente (Chavez, 2014).

### 1.3.- Limpieza de gas de pirólisis:

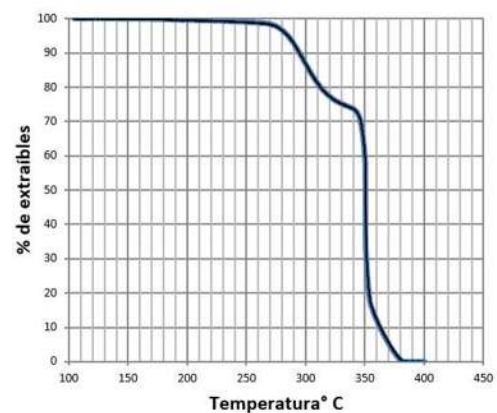
Una de las partes importantes del equipo de gasificación es el eliminador de polvos o colector electrostático, que consta de dos electrodos que son cargados eléctricamente, en donde se adhieren partículas de carbón o aserrín no procesado, por medio de un interruptor de presión que es activado por el gas generado en el interior del equipo, por tanto su operación es automática. Este equipo permite incrementar la vida útil del catalizador y evitar incrustaciones dentro del equipo, ocasionando con ello condiciones de seguridad peligrosas.

### 1.4.- Ajuste de relación monóxido de carbono-hidrogeno:

El gas obtenido durante la pirólisis es llevado por una serie de filtros (posteriores al electrostático) para en último, pasar por un reactor que contiene catalizadores de Níquel soportado en gamma alúmina en 10% en peso de Níquel, que favorecerán la reacción de water shift ( $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ ); incrementando con ello la formación de hidrógeno y la desintegración de algunos tars ligeros. Por tanto la adición de agua al aserrín de pino en el intervalo recomendado, permitirá realizar el ajuste de la relación:  $\frac{H_2}{CO}$  adecuado para alimentar este gas al reactor FT.



**Figura III.3.** Rampa de calentamiento del horno de pirólisis.



**Figura III.4.** Degradación térmica del aserrín de pino (Análisis termo-gravimétrico).

## III.2.- Catalizador

### 2.1.- Producción de pseudobohemita:

El proceso de producción del precursor catalítico comienza con la preparación de una solución de sulfato de aluminio, grado industrial, colocando 200 g de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$  por litro de agua destilada, posteriormente esta solución es calentada a 60° C con agitación constante, esto con el fin de favorecer la solubilidad y por último se filtra.

Para determinar la cantidad de agua quimisorbida o estructural, se toma una muestra de la solución, se evapora y el sólido que queda se calcina a 500° C y por diferencia de pesada se determina la cantidad de agua presente, que en este caso es  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ , este dato es de utilidad para determinar los rendimientos de la reacción.

Una vez realizado lo anterior se hace reaccionar la solución de sulfato de aluminio con el hidróxido de amonio. Durante esta etapa se observa un efecto importante de la interacción entre la temperatura y el pH durante la reacción en incluso una vez concluida. Estas variables son puntos importantes para la obtención final de la gama-alúmina. Una vez filtrada la solución que contiene los productos de la reacción, se seca a 100° C por 24 h, para que posteriormente se calcine a 500° C por 6 h.

#### *Inicio de reacciones:*

Se adiciona al vaso del reactor 100 ml de hidróxido de amonio (*concentración del producto de fábrica 28-30%*). Antes de iniciar cualquier reacción, y se comienza a calentar hasta los 65° C con agitación constante.

En un vaso de precipitado se adicionan 100 ml de la solución de sulfato de aluminio, a este vaso irá conectada la succión de la bomba de alimentación al reactor.

- En otro vaso se coloca el volumen suficiente de hidróxido de amonio de tal forma que se mantenga el pH de los reactivos en el reactor, entre 10-11 y en este vaso se conecta la succión de la otra bomba de alimentación.
- Una vez realizada la operación anterior, se debe tener mucho cuidado en mantener la temperatura constante entre 50° C y 55° C, ya que cualquier variación de este valor ocasiona un disturbio severo en el pH y, en consecuencia, un consumo elevado de hidróxido de amonio, además de obtener un producto con fases mixtas.
- Cuando finalmente se agota el sulfato de aluminio que reacciona se comienza con la operación de filtrado, manteniendo la temperatura siempre en 50° C y con agitación constante. Durante el filtrado se emplea papel de poro mediano y presión de vacío de 152.4 mm de Hg como se muestra en la Figura III.5.



**Figura III.5.** Filtrado de pseudoboehmita.

A la solución filtrada, se le verifica que no le queden residuos de sulfato de amonio en la torta de filtrado. Para ello se prepara una solución de cloruro de bario al 5%, y a la última gota que sale del embudo se le agrega una gota de la solución de cloruro (si esta toma un color turbio, indica la presencia de sulfato de amonio, entonces hay que hacer un lavado a la torta con agua a 50° C, esta operación se repite varias veces hasta que la prueba de resultados negativos).



### 2.2.- Secado:

Terminado lo anterior, la torta de filtrado se introduce en una caja petri y se deja secar en el horno a 100° C por 24 h. Para eliminar la humedad que queda de los lavados y obtener entonces el producto en estado sólido.

### 2.3.- Mezclado de pseudobohemita:

El sólido obtenido después del filtrado se muele en un mortero y se hace pasar a un tamiz de malla 100, se homogeniza en un mezclador de polvo del tipo pantalón por una h.

### 2.4.- Extrusión y calcinación:

Una vez que la mezcla de polvos se encuentra perfectamente homogénea se le adiciona el plastificante y se deja en agitación por 15 min, después la pasta se coloca en el extrusor y se le da la forma en el interior del reactor, que en este caso se harán en formas cilíndricas perforadas con inserto de hiroxipropilcelulosa. La pseudobohemita colocada en el reactor se seca en el horno a 100° C por 2 h y posteriormente se calcina a 500° C por 6 h para transformar la pseudobohemita a gamma-alúmina.

### 2.5.- Impregnación del soporte:

Se prepara tres solución de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a concentraciones del 5%, 10% y 15% en peso de Co en agua destilada, se calientan a 60° C con agitación constante, se agregan lentamente a los soportes extruidos y calcinados las soluciones según correspondan. Se dejan en calentamiento y agitación por 24 h a reflujo. Pasadas las 24 h se retiran de la solución y se secan en el horno a 100° C por 3 h.

### 2.6.- Calcinación:

Los catalizadores impregnados con las soluciones de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  se calcinan en la mufla a 500° C con una rampa de calentamiento de 3° C/min por 2.5 h y posteriormente se mantienen a 500° C por 30 min.

### 2.7.- Reducción:

La especie activa del catalizador que se tiene ahora es un óxido de cobalto soportado en gamma-alúmina, al cual se le hará una reducción con una corriente de hidrógeno para dejarlo como Co. Esta parte del proceso es de las más importantes ya que dependiendo del flujo de hidrógeno que se emplee y la temperatura a la cual se lleve a cabo la reducción, se logrará el tamaño de partícula recomendado, entre 6nm y 11nm (Bezemer G.L., 2006).

### 2.8.- Caracterización del material catalítico:

Con el fin de garantizar que las especies y características sean las requeridas para los catalizadores fabricados, se emplearán las técnicas siguientes:

*Difracción de rayos X:* Esta técnica ayudará a determinar si el precursor del soporte catalítico es el adecuado para obtener la fase gamma-alúmina y si la misma es obtenida una vez que se calcina.

*Microscopia electrónica de barrido:* Se empleará para analizar la morfología del material catalítico y haciendo uso de la técnica de mapeo se comprobará que la especie activa esté distribuida de una manera homogénea.

*Fisisorción de nitrógeno:* Esta técnica se emplea para evaluar el área superficial específica de los materiales sólidos producidos, así como la distribución de volumen de poros, dos de sus propiedades texturales.

Lo anterior definido por:

*Área superficial específica:* Es la superficie que está expuesta por unidad de masa del sólido.

*Volumen específico de poro:* Es el volumen de todos los poros por unidad de masa del sólido.

*Radio de poro:* Definido como el radio de la sección transversal de cada poro o cavidad.

*Análisis termo-gravimétrico:* Permitirá analizar la secuencia de degradación térmica, tanto para el aserrín de pino, que en este caso es la materia prima. Y durante la síntesis de la pseudobohemita a gamma alúmina.

### **III.3.- Reacción**

#### **3.1.-Diseño y construcción del reactor experimental Fischer-Tropsch:**

En el diseño del reactor Fischer-Tropsch interfieren los siguientes datos:

*Variables de control:*

*Temperatura:* La eliminación del calor generado en la reacción es un tema clave en el diseño ya que en un inicio, es necesario calentar el reactor hasta una temperatura aproximada de 250° C, pero una vez iniciada la reacción, esta genera suficiente calor para elevar la temperatura, por lo que el buen control de la variable permitirá el éxito de la operación.

*Presión:* Permite sintetizar combustibles líquidos, cuando la misma es elevada, por tanto su control es de vital importancia. Los espesores de pared del reactor, el material de fabricación y el tipo de sello son de consideración sobre todo si está expuesto a altas temperaturas.

*Selección de materiales:*

Para efectos de construcción de nivel experimental se elige el acero inoxidable 304L, y aunque el reactor no llevara uniones soldadas no se tiene problema en elegir también el tipo 316, pero su disponibilidad y costo en el mercado es más complicado.

En cuanto a las razones del por qué utilizar acero inoxidable, la primera es que en el interior del reactor puede haber formación de ácido carbónico por la presencia de humedad-bióxido de carbono, además de estar expuesto a las altas temperaturas. Este material presenta gran resistencia a la corrosión, estabilidad térmica a altas temperaturas y buenas propiedades mecánicas.

### 3.2.- Acoplamiento al proceso de gasificación:

La salida del reactor que contiene catalizador de gamma-alúmina impregnado con Níquel (para enriquecer el gas de pirólisis y transformarlo a gas de síntesis), es enviado a la entrada del reactor Fischer-Tropsch el cual está provisto de un sistema multicanal donde se encuentra el catalizador impregnado con Cobalto, rodeado de múltiples enfriadores que permite controlar la temperatura cuando la reacción se esté llevando a cabo.

### 3.3.- Pruebas catalizador-reactor Fischer-Tropsch:

Se carga el horno de pirólisis con la materia prima, una vez generado el gas, se mide las concentraciones de monóxido de carbono y en base a ello se calcula la cantidad de humedad con la que se manejara la materia prima que será posteriormente cargada. Una vez que se ha degradado completamente la materia prima, se carga el reactor que contiene catalizador de Níquel con el gas de pirólisis, el gas de síntesis obtenido ya con la relación de Hidrógeno/Monóxido de carbono ajustada, previa medición para corroborar el dato. Se ingresa al reactor Fischer-Tropsch cargado previamente con el material catalítico, haciendo pruebas en la región de operación P-T (250, 550)° C; (15, 25, 40; atm).

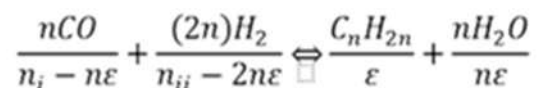
### 3.4.- Caracterización de productos:

Mediante la técnica de cromatografía de líquidos se pretende analizar de qué tamaño se logran obtener las cadenas de carbonos como resultado de los componentes que conforman la mezcla líquida.

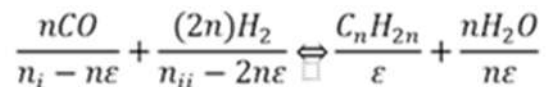
## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se consideró la aportación calórica principal de las reacciones de olefinas, parafinas y alcoholes para que el calor de reacción sirviera de seguimiento en el control de las mismas, ya que esto fue de vital importancia; primeramente: por las consecuencias de ello, que van desde la simple inundación del reactor, hasta un aumento suficientemente grande de la temperatura, al cual le sigue una elevación de la presión generada por los gases producidos en la descomposición. Si esta presión no es controlada, el reactor puede sufrir una sobrepresión y, en el peor de los casos, conducir a una explosión. Es por eso que el definir los parámetros de control de la reacción favorece la seguridad de su operación y la productividad.

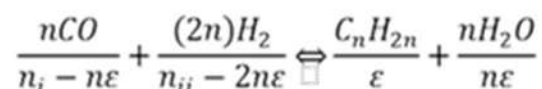
Olefinas:



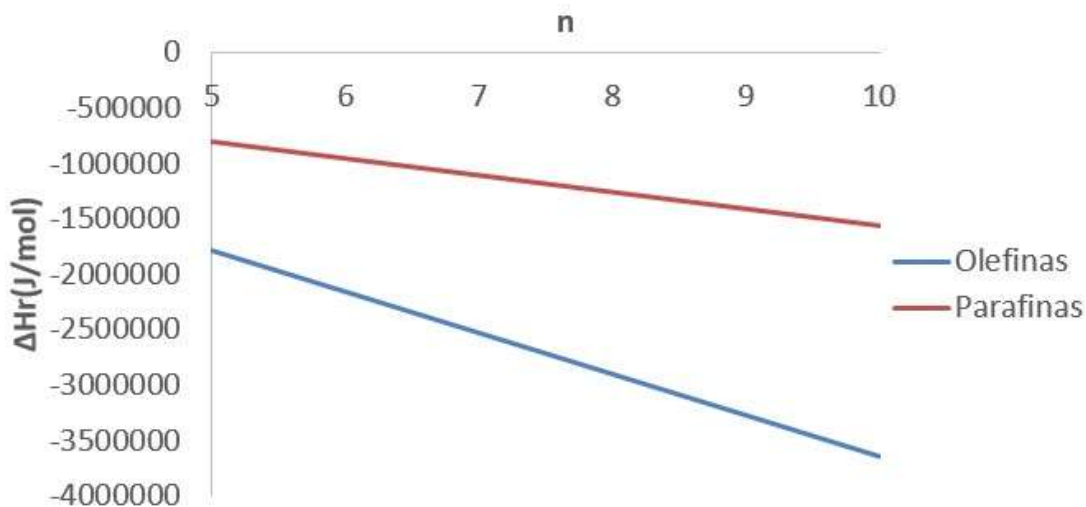
Parafinas:



Alcoholes:



Debido a que solo el Hierro brinda una selectividad más elevada hacia alcoholes y solo este elemento favorece la reacción de “wáter shift”, se consideró solamente las reacciones de olefinas y parafinas ya que el elemento utilizado es el Cobalto.



**Figura IV.1.** Entalpía de reacción.

Se encontró que de acuerdo al calor de reacción la relación entre la formación de parafinas y olefinas es muy grande (Figura IV.1); siendo esta última la que más calor libera, haciendo más favorable la formación primaria de parafinas.

Cuando se diseña un reactor donde se tratan reacciones reversibles y además altamente exotérmicas, la conversión de equilibrio es la primera en ser evaluada. Se empleó la metodología del cálculo de las fugacidades (Ver apéndice), que permitieran encontrar una expresión que relacionara la presión de operación y la temperatura.

Expresión para evaluación de conversión de las olefinas

Usando la expresión de Van der Waals:

$$0 = \frac{X(nX)^n (n_i + n_{ii} + X(1 - 2n))^{n-1}}{(n_i - nX)^n (n_{ii} - 2nX)^{2n}} - \left( K_p \frac{e^{\left(\frac{PV_A}{RT} - 1 - \frac{\alpha_A}{V_A RT} - \ln\left(\frac{P(V_A - \beta_A)}{RT}\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_B}{RT} - 1 - \frac{\alpha_B}{V_B RT} - \ln\left(\frac{P(V_B - \beta_B)}{RT}\right)\right)^{2n}}}{e^{\left(\frac{PV_C}{RT} - 1 - \frac{\alpha_C}{V_C RT} - \ln\left(\frac{P(V_C - \beta_C)}{RT}\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_D}{RT} - 1 - \frac{\alpha_D}{V_D RT} - \ln\left(\frac{P(V_D - \beta_D)}{RT}\right)\right)^n}} \right) P^{(1-2n)}$$

Usando la expresión de SRK:

$$0 = \frac{X(nX)^n(n_i + n_{ii} + X(1 - 2n))^{n-1}}{(n_i - nX)^n(n_{ii} - 2nX)^{2n}} - \left( K_p \frac{e^{\left(\frac{PV_A}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{PV_A}{RT} \frac{bP}{RT} - \frac{a\lambda}{bRT} \ln\left(1 + \frac{bP}{PV_A}\right)\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_B}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{PV_B}{RT} \frac{bP}{RT} - \frac{a\lambda}{bRT} \ln\left(1 + \frac{bP}{PV_B}\right)\right)\right)^{2n}}}{e^{\left(\frac{PV_C}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{PV_C}{RT} \frac{bP}{RT} - \frac{a\lambda}{bRT} \ln\left(1 + \frac{bP}{PV_C}\right)\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_D}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{PV_D}{RT} \frac{bP}{RT} - \frac{a\lambda}{bRT} \ln\left(1 + \frac{bP}{PV_D}\right)\right)\right)^n}} \right) P^{(1-2n)}$$

Expresión para evaluación de conversión de las parafinas

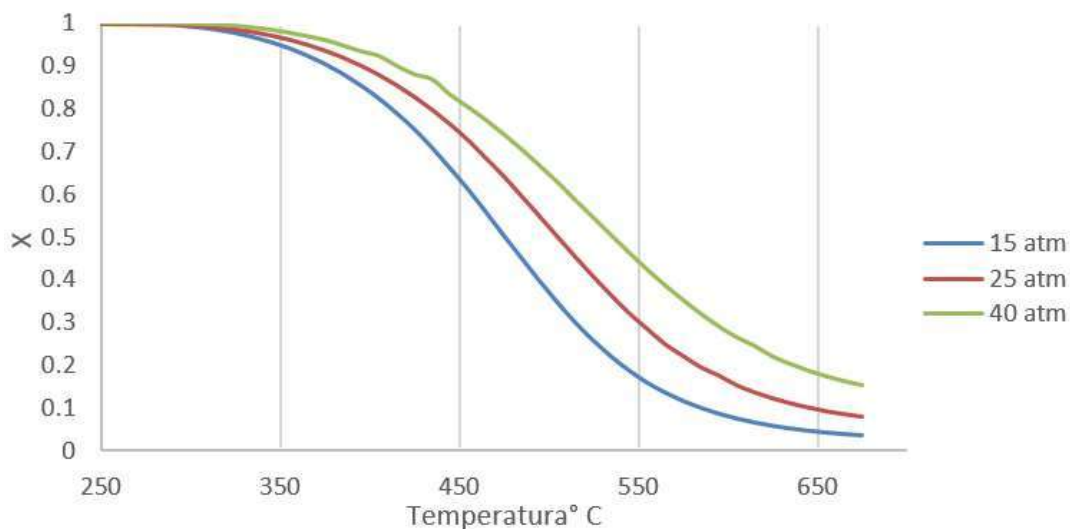
Usando la expresión de Van der Waals:

$$0 = \frac{X(nX)^n(n_i + n_{ii} - 2nX)^{n+1}}{(n_i - nX)^n(n_{ii} - (2n + 1)X)^{2n+1}} - \left( K_p \frac{e^{\left(\frac{PV_A}{RT} - 1 - \frac{\alpha_A}{V_A RT} - \ln\left(\frac{P(V_A - \beta_A)}{RT}\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_B}{RT} - 1 - \frac{\alpha_B}{V_B RT} - \ln\left(\frac{P(V_B - \beta_B)}{RT}\right)\right)^{2n+1}}}{e^{\left(\frac{PV_C}{RT} - 1 - \frac{\alpha_C}{V_C RT} - \ln\left(\frac{P(V_C - \beta_C)}{RT}\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_D}{RT} - 1 - \frac{\alpha_D}{V_D RT} - \ln\left(\frac{P(V_D - \beta_D)}{RT}\right)\right)^n}} \right) P^{(-2n)}$$

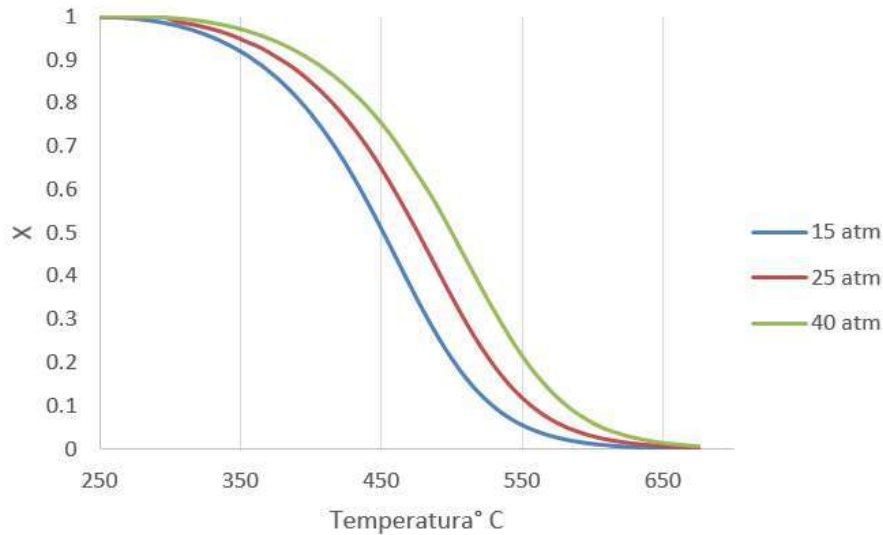
Usando la expresión de SRK:

$$0 = \frac{X(nX)^n(n_i + n_{ii} - 2nX)^{n+1}}{(n_i - nX)^n(n_{ii} - (2n + 1)X)^{2n+1}} - \left( K_p \frac{e^{\left(\frac{PV_A}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{PV_A}{RT} \frac{bP}{RT} - \frac{a\lambda}{bRT} \ln\left(1 + \frac{bP}{PV_A}\right)\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_B}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{PV_B}{RT} \frac{bP}{RT} - \frac{a\lambda}{bRT} \ln\left(1 + \frac{bP}{PV_B}\right)\right)\right)^{2n+1}}}{e^{\left(\frac{PV_C}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{PV_C}{RT} \frac{bP}{RT} - \frac{a\lambda}{bRT} \ln\left(1 + \frac{bP}{PV_C}\right)\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_D}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{PV_D}{RT} \frac{bP}{RT} - \frac{a\lambda}{bRT} \ln\left(1 + \frac{bP}{PV_D}\right)\right)\right)^n}} \right) P^{(-2n)}$$

En los cálculos que se muestran a continuación, fueron realizados por la ecuación de SRK (ver apéndice), dichas ecuaciones tiene una forma similar en donde el objetivo es encontrar la conversión que haga cero las expresiones antes mencionadas.



**Figura IV.2.** Comparativa de conversión en las parafinas C7 a distintas presiones.



**Figura IV.3.** Comparativa de conversión en la olefina C<sub>7</sub> a distinta presiones.

Como se puede observar en la Figura IV.2 y Figura IV.3 donde se desarrolló las ecuaciones para el predominio del C<sub>7</sub>. Las reacciones son notoriamente exotérmicas y muy sensibles a los cambios de presión, además de favorecer las parafinas sobre las olefinas.

Una vez evaluadas las conversiones, para el cálculo las etapas de reacción se requiere lo siguiente:

- 1.- Trazar las líneas de balance. Sin el término de calor ya que el proceso se lleva de manera adiabática.
- 2.- Como en este caso se trata del Cp en forma polinómica, se integra y se evalúa a la temperatura de entrada del gas ( $T_0=250^\circ\text{C}$ ).
- 3.- Se interceptan a la curva de equilibrio, para posteriormente enfriar a la temperatura de entrada y comenzar una nueva etapa de reacción.

**Conceptos para el diseño de reactores de catálisis heterogénea PFR:**

Estos reactores son diseñados para operar de forma continua y mantener el régimen del proceso muy cercano al óptimo térmico. Deben poseer los siguientes puntos:

- 1.- Resistencia hidráulica mínima.
- 2.- Estructura sencilla.
- 3.- Fácil manejo.



Los reactores para catálisis heterogénea se clasifican en 4 tipos:

- 1.- Reactivos gaseosos. Catalizador sólido.
- 2.- Reactivos líquidos. Catalizador sólido.
- 3.- Reactivos líquidos y gaseosos. Catalizador es un líquido o suspensión de un sólido.
- 4.- Reactivos líquidos inmiscibles. El catalizador es un líquido.

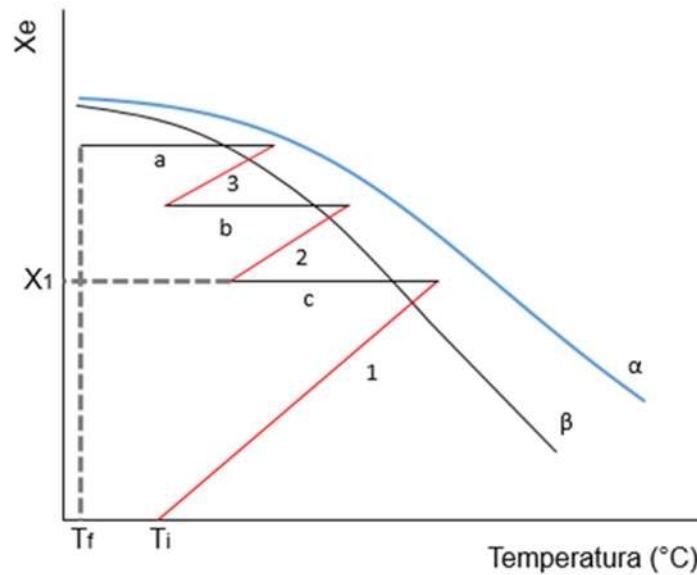
Para el caso del proceso Fischer-Tropsch, la atención se centra en los tipos 1:

Tipo 1. Los catalizadores se encuentran distribuidos en lechos. En este tipo de reactores los catalizadores se encuentran fijos sobre una parrilla o en tubos y a través del catalizador se hacen pasar los gases reactivos.

Como regla general se tiene que; si la carga catalítica es muy grande, el flujo en retroceso, será menor y por tanto se ajustara mejor al modelo del reactor de desplazamiento perfecto.

Por lo que respecta a la cantidad de catalizador con la que debe ser cargado el reactor, la altura del lecho, el número de estos y la forma en que serán dispuestos. Son factores que dependerán de la actividad del catalizador, del tipo de reacción y de las condiciones en que el calor será cedido o retirado.

La tarea más compleja en el diseño de reactores del tipo 1, es: Mantener el régimen óptimo de temperatura. En algunos procesos es requerida una regulación fina de esta variable, para evitar reacciones no deseadas. Esto se logra gracias a la eliminación controlada del calor generado. Por tanto el diseño del sistema de reacción abarcara la disposición del (los) intercambiadores de calor que sean necesarios para garantizar tal objetivo (P. Mujliónov, 1979):



**Figura IV.4.** Grado de transformación en un proceso de lecho filtrante con tres etapas de enfriamiento.

En la figura IV.4, se muestra un proceso donde son empleadas 3 etapas de refrigeración (líneas a, b y c). La línea  $\alpha$  corresponde a la línea de equilibrio, la  $\beta$  representa la curva óptima. 1, 2 y 3 son las curvas adiabáticas de transformación.

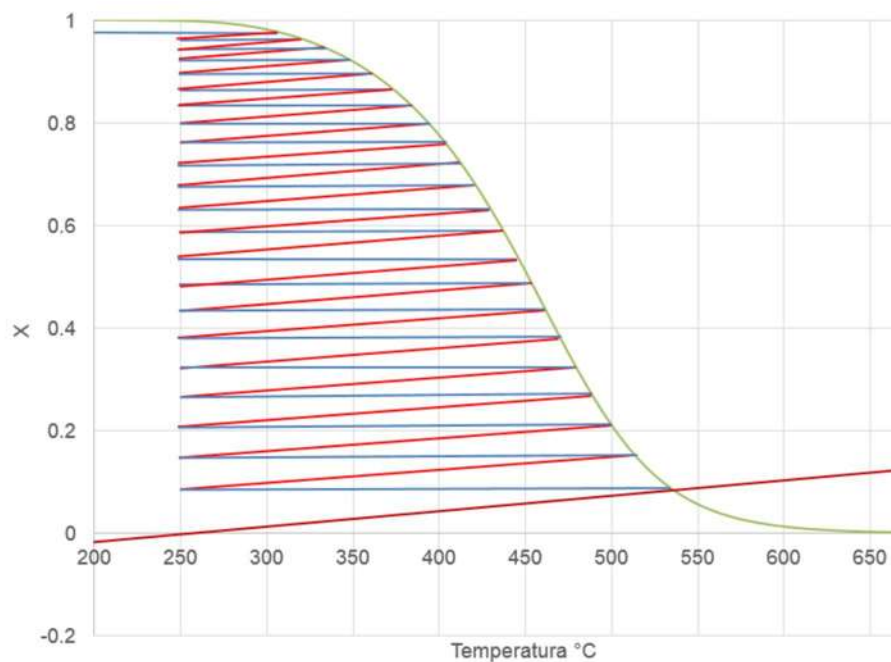
Las líneas 1,2 y 3 se evalúan de la siguiente manera:

$$X_{EE} = \int_{T_o}^T \frac{Cp_i dT}{-\Delta H_{RX}} + \frac{Q}{F_{A0} \Delta H_{RX}} \quad (9)$$

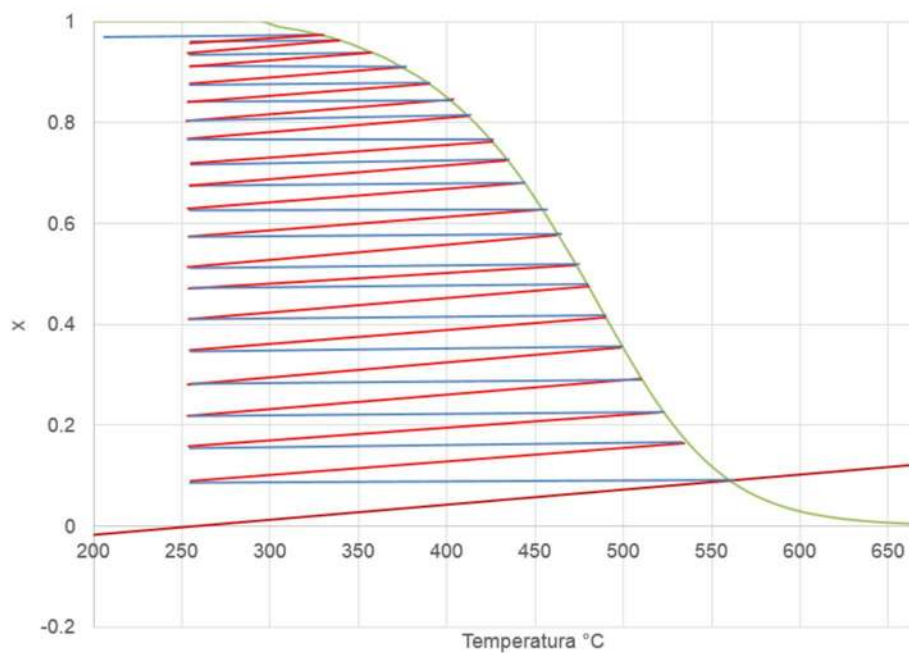
En los reactores de este tipo la altura de cada lecho catalítico, va aumentando conforme avanza el gas, mientras que la capacidad de los enfriadores, disminuye, ya que a medida que va incrementando la conversión, la velocidad de reacción se reduce y con esto, disminuye el calor que es desprendido (J.M. Smith, 2003).

A través de datos termodinámicos se pueden evaluar el límite máximo al cual puede llegar una reacción en términos de conversión, el cual solo será correcto en condiciones de equilibrio, esto es, cuando la velocidad de reacción es igual a cero.

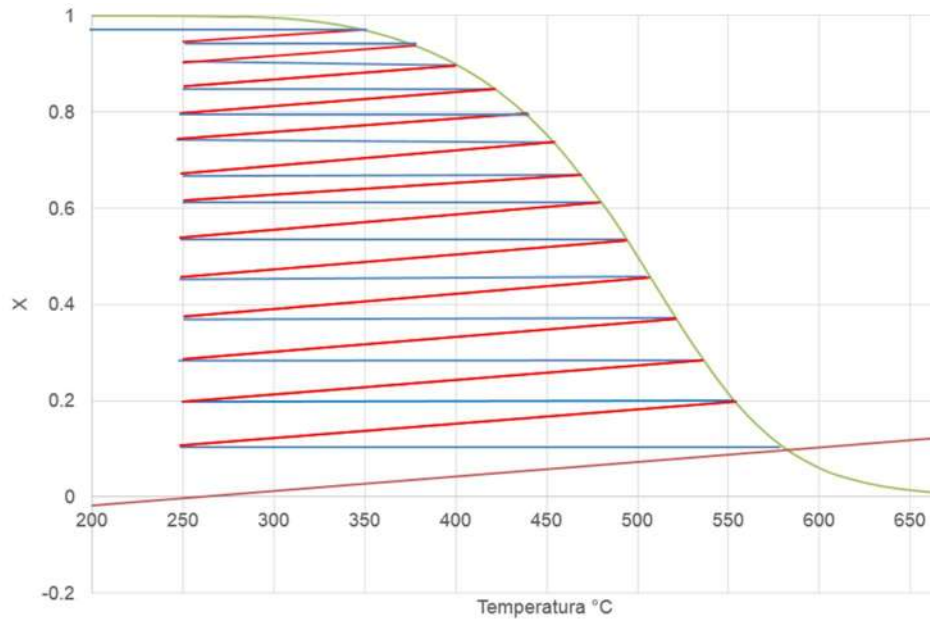
El encontrar la conversión de equilibrio es una acción importante para calcular el rendimiento real de la reacción, la cual se toma como referencia, para tal objetivo.



**Figura IV.5.** 23 etapas teóricas de equilibrio a 15 atm C<sub>7</sub> olefina.



**Figura IV.6.** 20 etapas teóricas de equilibrio a 25 atm C<sub>7</sub> olefina.



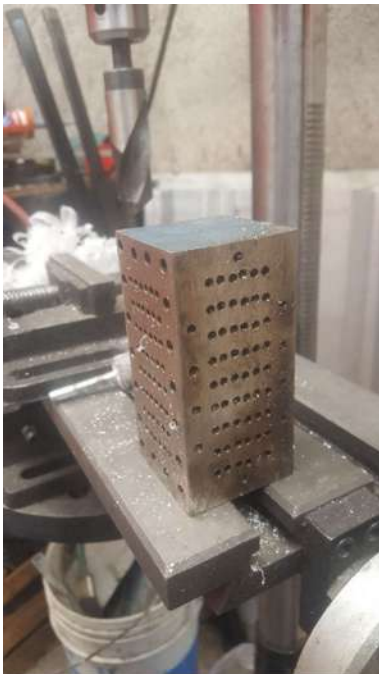
**Figura IV.7.** 14 etapas teóricas de equilibrio a 40 atm C<sub>7</sub> olefina.

El comportamiento óptimo de la alimentación al reactor indica que si se introduce el flujo de reactivos a una temperatura baja, la conversión aumentaría, pero en cambio la velocidad de reacción disminuiría. Por otra parte si la temperatura fuera elevada la conversión sería baja que es lo mismo a que el equilibrio se alcance muy cerca de la entrada del reactor y no a lo largo del mismo (Fogler H. Scott, 2008).

Para remover el calor generado durante la reacción, resulta lo suficientemente complicado hacerlo cuando se emplean reactores grandes. Los análisis matemáticos son demasiado complejos, los parámetros físicos no son bastante conocidos como para hacer una predicción confiable. Este es un problema especialmente serio en las reacciones exotérmicas donde el catalizador puede dañarse o el reactor explotar debido a un brusco incremento de la temperatura. Así que la solución más viable es la de manejar reactores pequeños con unidades de enfriamiento intermedio.

Por lo que respecta a las etapas de reacción (Figura IV.5, 6,7) se puede notar que entre más alta es la presión el número de etapas disminuye. Aunado a esto quien determina la cantidad final de etapas es el aspecto económico, por ser demandante de servicios auxiliares, equipamiento etc. Que generalmente resulta ser extremadamente costoso cuando se piensa en el escalamiento industrial.

Para llevar a cabo la reacción se procedió a la fabricación de un reactor multicanal de acero inoxidable A-316 en perfil cuadrado de 2", con cuatro tapas bridadas, dos de enfriamiento y dos de reacción, con empaquetadura de grafito. Para la colocación del catalizador fue requerido generar rugosidad en el interior de las paredes de los reactores. Debido a las presiones que se manejan, el catalizador en pellet fue descartado y se optó por colocar el catalizador adherido en las paredes de los reactores.



**Figura IV.8.** Fabricación del reactor experimental.

Para lograr que el soporte catalítico permaneciera fijo, se colocó un electrodo de cobre-berilio de 1/64" de diámetro en el interior de cada reactor, haciéndole pasar una corriente fija de 500 mA a 10V CD por 10 min en una solución de KI, a través de una fuente de corriente regulada (QW-MS305D), las partes que no serían atacadas por la electrolisis, fueron recubiertas con un protector compuesto por: 21% de cera de abeja, 63% de parafina y 16% de resina de pino, los cuales se fundieron a baño maría y la solución se aplicó caliente sobre el reactor multicanal.

Cabe mencionar que el equipo se fabricó para 54 etapas lado reacción por lo tanto la misma cantidad de enfriadores, y se llenaron con catalizador solo los requeridos para las pruebas propuestas de presión 15, 25 y 40 atm; 23, 20 y 14 respectivamente (Ver Figura IV.5,6,7).

Para medir la rugosidad de los internos, se utilizó el equipo SJ-210P Mitutoyo, con el fin de mantener el estándar de rugosidad en cada perforación, del reactor multicanal.



**Figura IV.9.** Medidor de rugosidad SJ-210P.

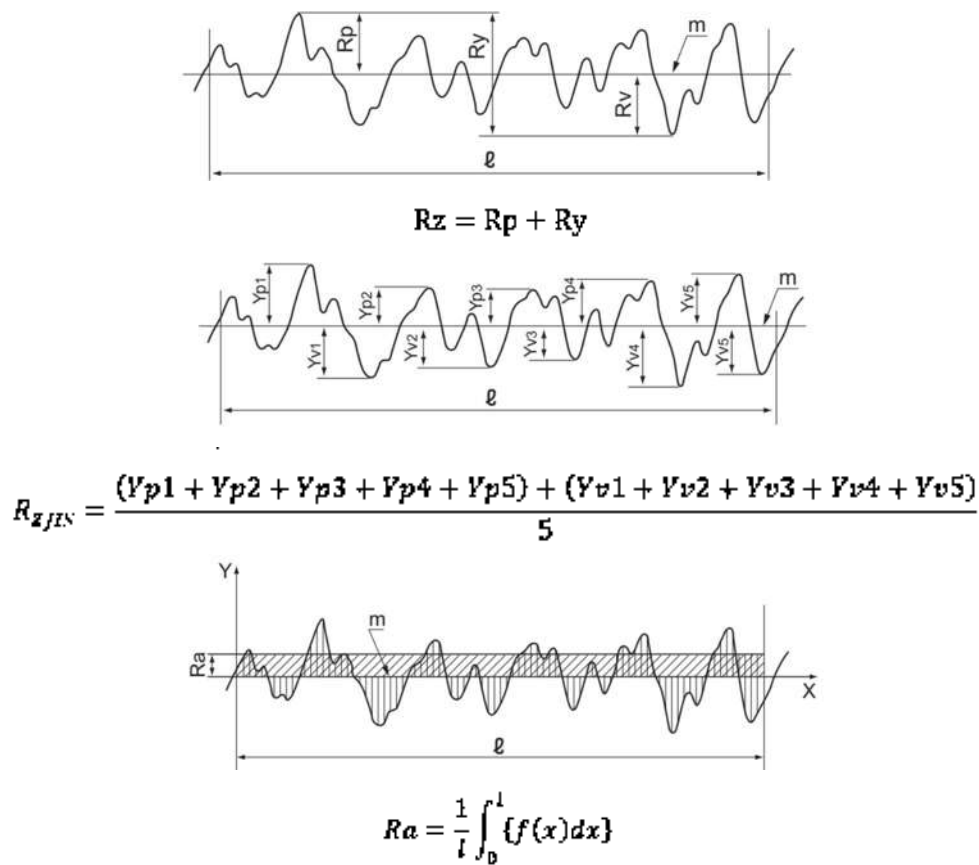


**Figura IV.10.** Fuente regulada QW-MS305D.

Los orificios corrugados se llenaron con pseudoboehmita teniendo un inserto orgánico (hidroxipropil celulosa) de manera concéntrica, que permitió eliminarlo posteriormente cuando se realizó la calcinación, dándole la forma de cilindro perforado de 1/8" de diámetro por 2" de longitud.

El soporte catalítico fue introducido en forma de precursor (pseudoboehmita), aprovechando las propiedades moldeables de esta especie en presencia de ácido nítrico diluido, para posteriormente ser secado y luego calcinado hasta la fase gama.

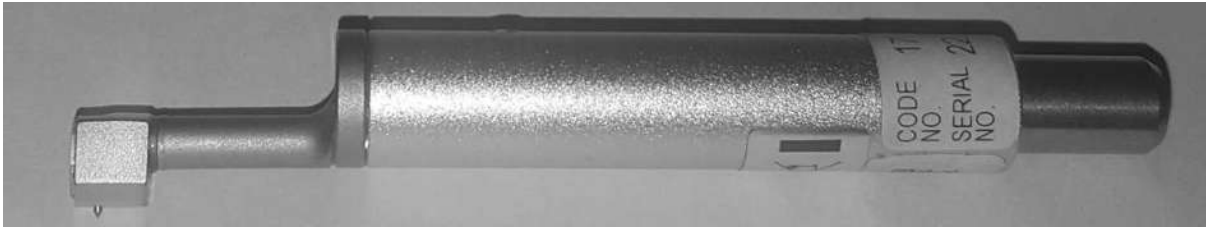
El equipo SJ-210P hace mediciones de acuerdo a la norma JIS (Japanes Industrial Standards), en base a eso solo tres parámetros se pueden registrar: Rz, Rzjis, Ra. Se eligió el Rzjis porque es el que mejor describe la superficie.



**Figura IV.11.** Tipos de rugosidad medida.

Se obtuvieron los siguientes datos que se muestran en la Figura IV.11, donde se aprecia que prácticamente la variación de rugosidad entre las perforación mantuvo un estándar para garantizar la fijación mecánica del soporte catalítico.

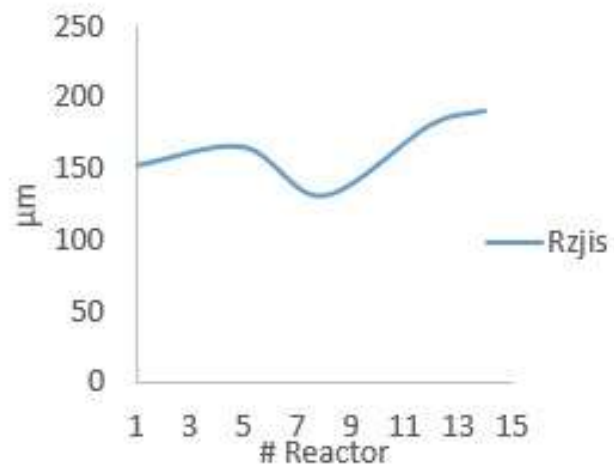
El elemento detector de rugosidad (Figura IV.12) fue introducido en las perforación de 1/8" en las secciones 1, 5, 8,12 y 14 y se realizó la lectura, obteniendo en promedio 164.08  $\mu\text{m}$ .



**Figura IV.12.** Detector de rugosidad.

**Tabla IV.2.** Valores de rugosidad para diferentes reactores.

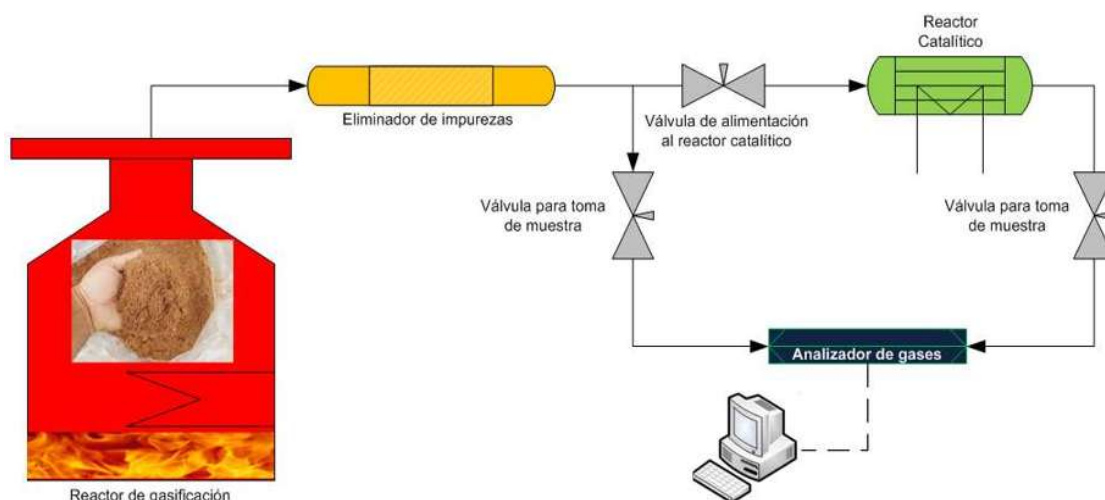
Muestra aleatoria de rugosidad	
# Reactor	Rzjis ( $\mu\text{m}$ )
1	152.2
5	165.3
8	130.8
12	181.2
14	190.9



**Figura IV.13.** Mediciones de rugosidad efectuadas a los reactores.



Funcionamiento del sistema:



**Figura IV.14.** Sistema anterior de producción de gas de síntesis.

Del anterior proceso propuesto durante el desarrollo de la tesis de maestría (Chávez, 2014); se rediseñó y se eliminó el reactor catalítico de manera externa y se integró al mismo reactor de pirólisis, además se le colocó cierre bridado que permitió manejar presiones y temperaturas más altas. Para fabricar el empaque del sello se utilizó grafito XPG-300H de Raitech, que son láminas de grafito sin aglutinante colocadas sobre un soporte de acero inoxidable, mismo que le otorgan una flexibilidad en el manejo de presiones de hasta 70 bar y resistencia a temperaturas de hasta 600° C de manera continua, mejorando sin duda al que se tenía anteriormente cuyo empaque era simplemente de teflón.



**Figura IV.15.** Reactor propuesto de pirolisis bridado con sensor de presión IT100.

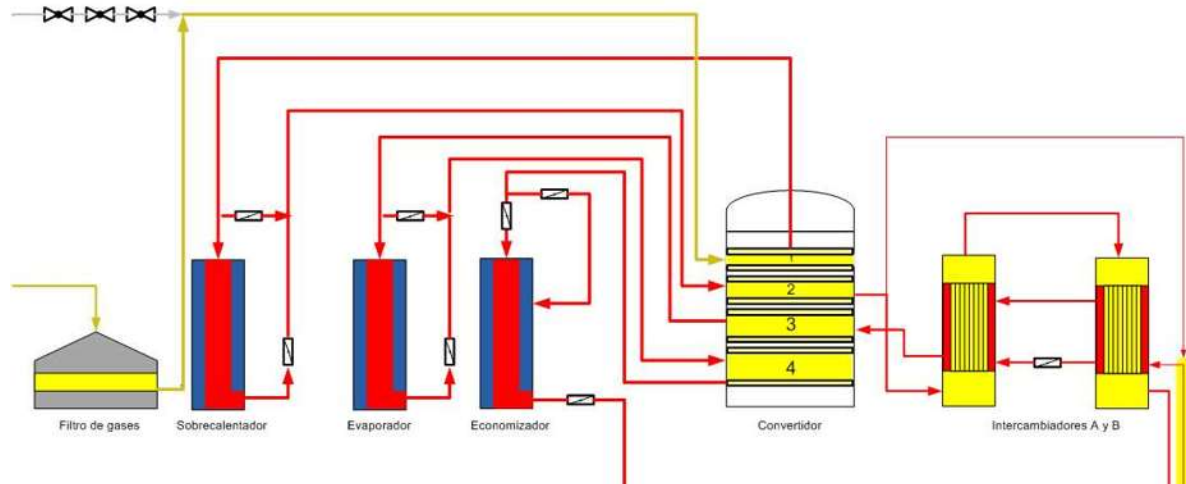
El eliminador de polvos se cambió por un sistema de almacenamiento-filtración, que permite retirar las partículas de carbón principalmente, así como los tars ligeros que se arrastran después de que la pirolisis es concluida y es transvasado el producto (gas) del reactor de pirolisis a este equipo.



**Figura IV.16.** Separador-contenedor de tars ligeros.

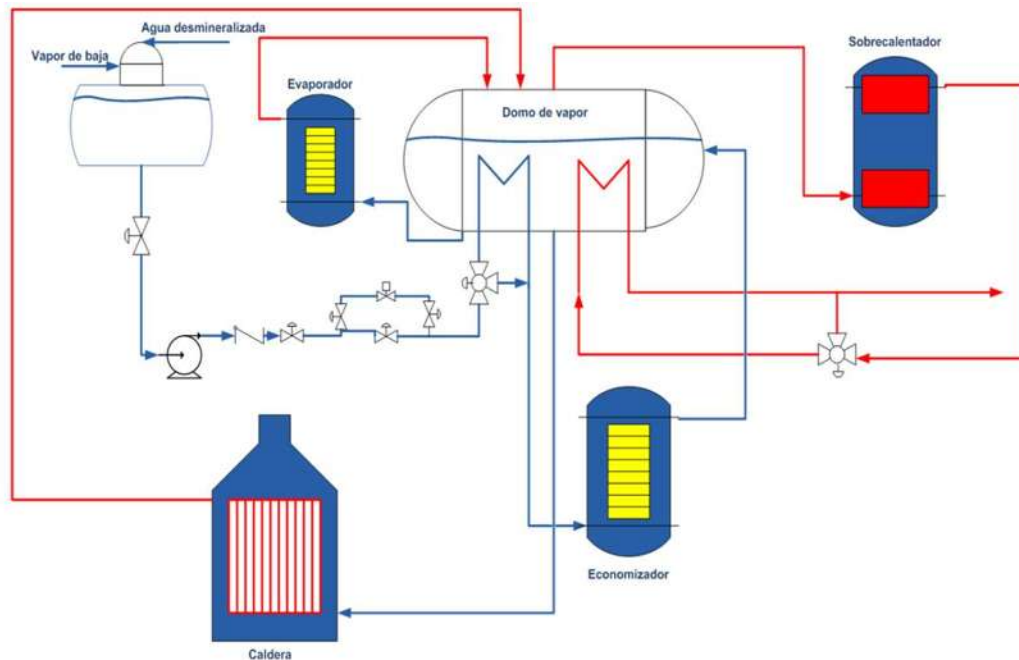
La sección de enfriamiento del reactor multicanal que permite el control del calor de la reacción fue realizado por el equipo CW500AI de la marca S&A Industrial water chiller y fue utilizado el SYLTHERM (Dow Chemical Company) como medio de transferencia. El enfriamiento por vapor fue descartado por la cantidad de caudal requerido y las temperaturas a manejar para este equipo en específico.

En un proceso de esta naturaleza pero de nivel industrial lo más conveniente es usar un sistema que genere vapor aprovechando la diferencia tan grande de temperatura entre la entrada y salida de cada reactor.



**Figura IV.17.** Analogía de sistema de reacción industrial de un reactor multietapa lado reacción.

El proceso que se muestra en la figura anterior es un arreglo típico de una planta de ácido sulfúrico, en donde se emplea un reactor de cuatro etapas y la reacción es altamente exotérmica, con sistema de enfriamiento por vapor, en la primer etapa se genera vapor sobrecalentado, la siguiente sección se genera vapor y la cuarta etapa calienta el agua que ingresa a la caldera principal comúnmente conocido como economizador.



**Figura IV.18.** Analogía del sistema de enfriamiento.

Haciendo una analogía entre el proceso Fischer Tropsch con el anterior, se propone un arreglo similar para enfriar el reactor múltiple a nivel industrial, donde la economía como ya se había comentado dicta la última palabra en la elección del mejor configuración: emplear pocas etapas de reacción y a su vez pocas etapas de enfriamiento, pero, manejar altas presiones o múltiples etapas de reacción con su contraparte de enfriamiento y presiones bajas.

Para el caso del reactor experimental Fischer-Tropsch que se propuso, no es muy necesario colocar equipo del tipo industrial para enfriar las corrientes de gas, porque de lo contrario se tendrían que circular grandes cantidades de vapor alcanzando grado de sobrecalentado y presiones elevadas y esto a su vez implicaría el empleo de equipo de bombeo especial, equipos adicionales; lo que encarecería aún más el proyecto presentado.

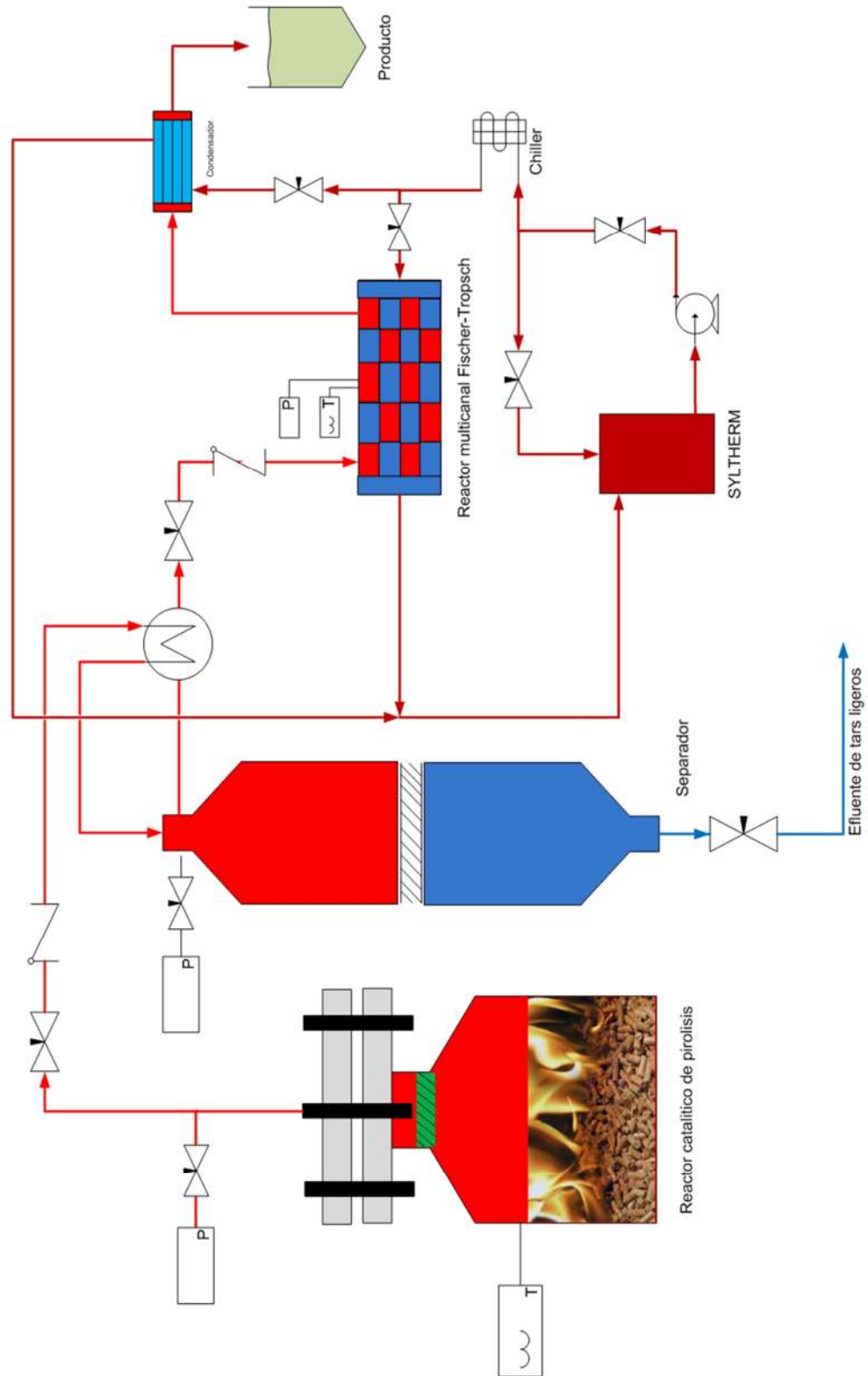


Figura IV.19. Sistema de reacción propuesto para producir combustibles líquidos por FT.

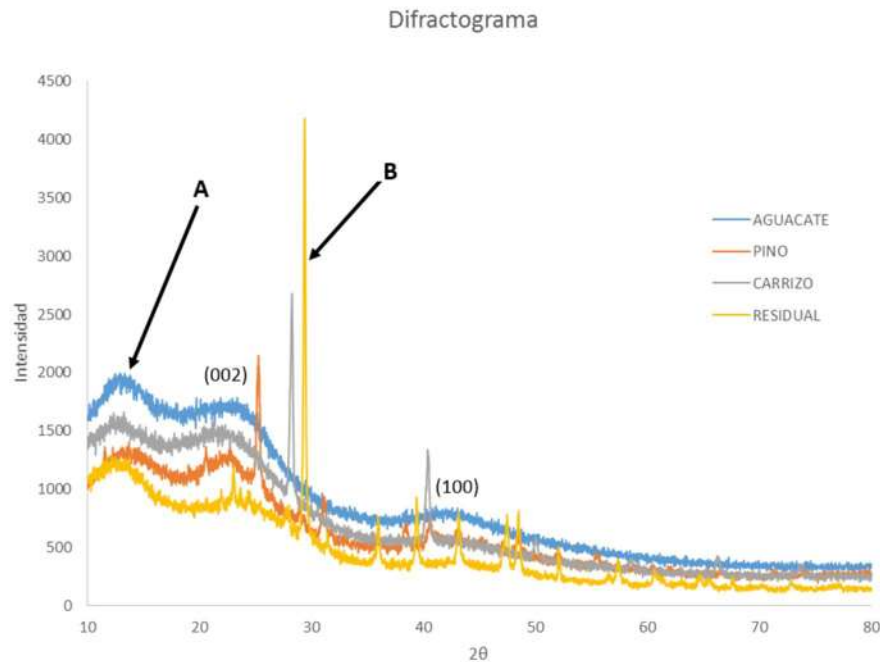
El producto obtenido a temperatura y presión ambiente en su mayoría es un sólido de color blanco similar a la parafina empleada en la fabricación de veladoras a diferencia que este es extremadamente suave, con un fuerte olor a madera quemada, se funde al tacto, lo que da primera noción (en base a pruebas preliminares de la densidad de  $0.79 \text{ gr/cm}^3$ , se disuelve perfectamente en etanol, ebulle a los  $155^\circ \text{ C}$ . tiene una resistencia eléctrica elevada  $105 \text{ M}\Omega$ , apariencia oleosa cuando se funde por completo y se quema); de que se trata de una parafina inferior  $\text{C}_{20}$ , se atribuye el haber llegado hasta ese valor de cadena de carbono debido a que el control térmico de la reacción es extremadamente complicado con los controladores que se propusieron para la sección fría-caliente, ya que tardan demasiado (segundos) en responder al proceso; enfriando de más el equipo lo que provocaba taponamientos inmediatos o incrementos de temperatura de más de  $200^\circ \text{ C}$  en unos segundos, a pesar de haber instalado un control adicional en la alimentación del reactor. El escalamiento permitiría manejar flujos más altos de vapor que enfríen las corrientes de gas de manera más armónica.



**Figura IV.20.** Producto obtenido de la reacción FT.

Cabe mencionar que el sólido se formó hasta que el reactor multicanal osciló sobre 40 bar y solamente con el catalizador al 15% de Co, la temperatura fue una variable que resultó bastante difícil controlar pero llegó a alcanzar 660° C y durante el periodo de enfriamiento fue que el sólido salió expulsado del condensador y una vez a temperatura ambiente tomó la apariencia que se detalló anteriormente y que aparece en la figura anterior.

#### IV.1 Análisis de residuos:



**Figura IV.21.** DRX del residuo de diversas materias primas.

Durante el procesamiento de diferentes materias primas que permitieron la obtención de gas de síntesis, se notó un efecto interesante de la presión sobre la estructura del residuo. Como se puede ver en la figura anterior, los picos agudos y de mayor intensidad característicos de las estructuras cristalinas, para el Pino, Carrizo y Residual. Corresponden a la celulosa cristalizada, lo cual indica que el biochar le faltó degradación, siendo el Residual el de mayor intensidad.

Por su parte, el residuo de aguacate (A picos característicos de estructuras amorfas), no lo presenta, debido a que en este lote no se tuvo problemas con el control de la presión en el interior del reactor, el cual trabajo sobre los 40 bar, caso contrario el de Pino, Carrizo, donde sí se tuvieron problemas con el control de esta variable debido a que se estaba trabajando con empaques de teflón para sellar la tapa del equipo; la temperatura y presión impidieron el sello hermético y por tanto el descontrol de las variables.

Se puede notar que cuando se manejan temperaturas bajas durante la pirolisis (280° C-500° C), la presión se encarga de degradar el resto de los componentes presentes en los residuos lignocelulósicos, hasta dejar solamente el carbón (Ejemplo: Residuo de Aguacate) y con esto incrementando la cantidad de gas.

Por lo que respecta a las reacciones que se llevan a cabo, estas, representan una ruta importante, en la producción de hidrocarburos líquidos, mediante el empleo de catalizadores de Hierro o Cobalto principalmente, soportados en gamma alúmina u óxidos de silicio para procesar: gas natural, carbón o biomasa. La aplicación de esta última como materia prima, ha ganado mucho interés en los últimos años, tanto en lo académico como a nivel industrial, ya que contribuye a la disminución del manejo de residuos orgánicos de este tipo, y obtener combustibles limpios; que ayuden a satisfacer la demanda creciente de energéticos a nivel mundial, además de cumplir con las regulaciones ambientales vigentes.

El residual, fue un carbón parcialmente calcinado que se analizó de manera complementaria, el cual proviene de los “anafres”, donde se puede ver que es prácticamente imposible que no presente esta estructura, debido a que no se tiene control de la condiciones de operación caso similar el carbón proveniente de incendios de pastizales, zonas boscosas etc.



Se le han atribuido propiedades especiales en la agricultura a este material, principalmente al que presenta estructuras cristalinas, debido a que posee la capacidad de retener agua y nutrientes hidrosolubles, es posible inocularlo con microorganismos, también se ha empleado en investigación para secuestrar carbono para reducir las emisiones de  $CO_2$  entre muchas otras aplicaciones.

## V. CONCLUSIONES

- El incremento de la presión, desde el punto de vista termodinámico, genera mayor estabilidad y con ello disminuye la cantidad de etapas a utilizar para obtener una conversión similar.
- Para el control térmico del reactor, se pudieron hacer aproximaciones de la conversión bastante buenas a través del cálculo termodinámico, debido a que la reacción es altamente exotérmica, aunado a que los valores de la constante de equilibrio son demasiado pequeñas, concordando con la línea de balance cuya pendiente también lo es, cuando se manejan temperaturas de alimentación mayores a los 250° C.
- En función de los datos de equilibrio, obtenidos. Se puede deducir que para obtener máximas conversiones, es necesario la utilización de múltiples etapas de reacción, con intermedios de unidades de enfriamiento entre cada etapa.
- Las condiciones operativas de control deben estar enfocadas por compuesto y no por familia, es decir analizar cada compuesto independientemente y trazar las etapas de equilibrio según el compuesto que se requiera en exceso.
- Las parafinas lineales representaron un porcentaje elevado sobre las olefinas. Pese a ello, los compuestos parafínicos pueden ser transformados en otras de menor longitud mediante hidrocraqueo.
- La elección entre el incremento de presión y el número etapas dependerá de los costos operativos, ya que un número grande de etapas requerirá un número grande de enfriadores así como de servicios auxiliares para abastecer la demanda de disipación de calor.
- El control de la temperatura en un reactor escalado, se haría mejor manejando un sistema de vapor, anclado a la alimentación del separador para posteriormente introducirlo al reactor, lo cual daría un margen más amplio de manipulación de esta variable.

- Los catalizadores extrudados en el interior del reactor, ofrecieron una mejor estabilidad tanto de presión y temperatura en comparativa con los sólidos extrudados ya que la misma pared del reactor ofrece soporte y capacidad de disipación de calor.
- El control de la temperatura garantiza la seguridad y productividad del reactor en cuestión ya que evita que ocurra una explosión del mismo, pese a ello el sistema debe contar con válvula de desfogue automático y un bypass en modo manual.
- El empleo de Downtherm como fluido de calentamiento y posteriormente de enfriamiento debe ser usado únicamente como medio demostrativo ya que para uso industrial es más rentable el vapor a pesar de que se requiere más equipamiento.
- El empaque de grafito XPG-300H de Raitech ofreció la mejor solución para este propósito tanto para presión y temperatura, e incluso cuando se excedieron las condiciones normales de trabajo.
- Incluir la etapa de enriquecimiento de hidrógeno y craqueo catalítico en el mismo reactor de pirólisis, permitió mejorar la calidad del gas obtenido.

## VI.- PUBLICACIONES:



### Reactions analysis during the synthesis of pseudo-boehmite as precursor of gamma-alumina

Gilberto Toledo-Chávez<sup>a</sup>, Juan-Carlos Paniagua-Rodríguez<sup>a</sup>, Juan Zárate-Medina<sup>b</sup>, Rafael Maya-Yescas<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060 Morelia, Michoacán, Mexico  
<sup>b</sup>Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060 Morelia, Michoacán, Mexico

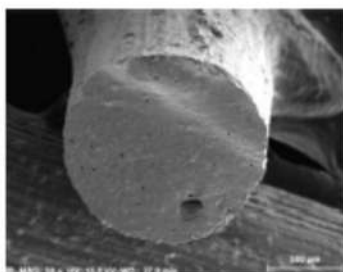
#### ARTICLE INFO

**Article history:**  
 Received 25 April 2015  
 Received in revised form 23 July 2015  
 Accepted 28 July 2015  
 Available online xxx

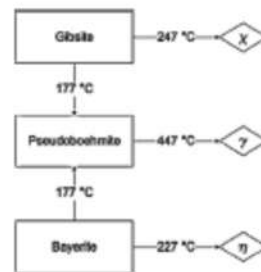
**Keywords:**  
 Alumina synthesis  
 Pseudo-boehmite preparation  
 Industrial grade precursors  
 Reactor mass and energy balances  
 Modeling

#### ABSTRACT

Pseudo-boehmite is the best precursor during synthesis of gamma alumina, because only the removal of water by calcination at about 447 °C is required. The control of operating variables during synthesis of pseudo-boehmite: the supersaturation of the solutions is a factor of special importance, additionally the pH, temperature, impurities and nature of the reagents [3,4]. Ensure purity of this material and these variables determine the morphology, texture and its structures of the precipitate. Therefore, it is relevant to follow phenomena that occur during synthesis, in order to predict yield and quality of the final product. In this work, synthesis of pseudo-boehmite was developed by the method of precipitation, using industrial grade aluminum sulfate supersaturated solution and concentrated ammonium hydroxide (28%) as reactants; this known method was improved decreasing reaction temperature below the boiling point of ammonia. Temperature control of the reactant medium was reached by data acquisition and automatic manipulation of the heating medium. It is shown that operating the reactor at isothermal conditions ensures the final quality of the pseudo-boehmite produced.



Gamma alumina extrudate



Sequence dehydration

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

It has been pointed out that pseudo-boehmite, which exhibits poor crystallinity compared to the boehmite phase, is the precursor that requires less energy for the synthesis of nanometric  $\gamma$ -alumina; therefore, it could be a useful raw material during preparation of

$\gamma$ -alumina [6]. Synthesis of pseudo-boehmite can be carried out using aluminum sulfate and ammonium hydroxide, in an aqueous phase reaction system. Reacting conditions such as pH, reactants concentration and temperature could induce formation of  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>3</sub> (gibbsite) and  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> (bayerite); higher temperatures favor formation of dehydrated forms such as  $\alpha$ -AlO(OH) (diaspore) and  $\gamma$ -AlO(OH) (boehmite), the desired product. Nevertheless, if temperature is high enough to boil the ammonium, b.p. = 57 °C, derived from ammonium hydroxide, synthesis procedure becomes complicate because of lack of control of pH. This lack

\* Corresponding author.  
 E-mail address: rmaya@umich.mx (R. Maya-Yescas).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.056>  
 0020-5861/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article in press as: G. Toledo-Chávez, et al., Reactions analysis during the synthesis of pseudo-boehmite as precursor of gamma-alumina, Catal. Today (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.056>

### Cited by 3 documents

Kong, X. , Wu, S. , Jin, Y.

Continuous Hydrogenation of Ethyl Levulinate to  $\gamma$ -Valerolactone over Cu-Zn/ZrO<sub>2</sub>Catalyst with Alumina Binder

(2017) *Energy and Fuels*

Dai, C. , Li, Y. , Ning, C.

The influence of alumina phases on the performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>catalyst in selective hydrogenation of benzonitrile to benzylamine

(2017) *Applied Catalysis A: General*

Dai, C. , Zhu, S. , Wang, X.

Efficient and selective hydrogenation of benzonitrile to benzylamine: Improvement on catalytic performance and stability in a trickle-bed reactor

(2017) *New Journal of Chemistry*

[View details of all 3 citations](#)

- **DOI:** 10.1016/j.cattod.2015.07.056



February 19, 2015

**Paper No:**  
18-Toledo-P

**Paper Title:**  
Reactions instantaneous analysis during the synthesis of pseudo-bohemite as precursor of  $\gamma$ -alumina

**Authors:**  
Gilberto Toledo-Chávez, Juan-Carlos Paniagua-Rodríguez, Juan Zarate-Medina, Rafael Maya-Yescas

Dear **Colleagues**,

We are very pleased to inform you that - based on the abstract - the above-described paper **has been accepted** for **POSTER PRESENTATION** at the International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fraction (ISAHOF 2015), to be held in the City of Cuernavaca, Mexico on June 7-12, 2015.

We look forward to welcoming you and your co-author(s) to ISAHOF 2015 in Cuernavaca this June 2015.

**Sincerely yours,**

**Jorge Ancheyta**  
Chairman of ISAHOF 2015

Luis A. Díaz-Trujillo<sup>1</sup> / Gilberto Toledo-Chávez<sup>1</sup> / Gladys Jiménez-García<sup>2</sup> / Héctor Hernández-Escoto<sup>3</sup> / Rafael Maya-Yescas<sup>1</sup>

# Modelling Laboratory Fischer-Tropsch Synthesis Using Cobalt Catalysts

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, 58060 Morelia, Michoacán, México, E-mail: rmayay@umich.mx

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Biomédica, Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro, Av. Tecnológico # 1, Tzurumútaru, 61615, Pátzcuaro, Michoacán, México

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato 36050, Guanajuato, Guanajuato, México

## Abstract:

The main goal of this paper is to critically review current microkinetics available for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) modelling, in order to propose the best way to follow this set of complex reactions; therefore a microkinetic model was developed for FTS, accomplishing surface chemistry, heterogeneous kinetics, and single-event previous development for Co-based catalysts. Model starts simulating CO activation on catalyst surface, and then formation of methane, ethane and subsequent chain growth. Reaction rates were derived following the formalism of Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW); surface steps were proposed in consequence of feasibility. Chain growth was modelled by single-event steps, taking into account geometrical conformation explicitly. Number of growth steps of 1-olefins was rectified as requiring one more active site than mechanisms proposed previously; it was found that formation of these olefins exhibits a fast drop in chain growth; this phenomenon is explained in terms of probable geometrical conformations that lead to the number of single events. Experimental results in literature about isothermal synthesis of hydrocarbons in the gasoline range were simulated in a fixed-bed laboratory reactor; thermodynamic consistency was derived from chemical equilibrium over all reactions occurring during FTS. Equilibrium constants were evaluated as function of Gibbs free energy, and partial pressures of reactants and products.

**Keywords:** Fischer-Tropsch synthesis, isothermal laboratory reactor, micro-kinetics, reactor simulation, single-event kinetics

**DOI:** 10.1515/ijcre-2017-0219

**Received:** November 10, 2017; **Revised:** March 27, 2018; **Accepted:** April 12, 2018

## 1 Introduction

The search of new sources to generate energy has led to investigation on development of different ways to producing fuels friendly with the environment, and which should be obtained at low cost. The principal type of energy that is used around the world is electricity, mostly generated using Rankine cycle powered by fossil fuels. Also transport industry is deeply dependent on fossil fuels, which is another motivation to look for feasible solutions such as synthesize clean and economic fuels. As a feasible alternative to fossil fuels, Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a catalytic process that produces hydrocarbon chains from synthesis gas ( $H_2 + CO$ ), which after multiple reactions reach boiling points of gasolines, gas oils and so on. Advantages of this process are low aromatic content, and absence of sulphur and nitrogen in the final products (Lozano-Blanco et al. 2008); and depending on the source of synthesis gas, this could be a green and renewable reaction. History of this process is large, but there is not a precise knowledge about reaction mechanism; therefore estimating formation of products under specific experimental conditions has been an active research field (Khodakov, Chu, and Fongarland 2007), as well as choosing of the best kinetic model (Basha et al. 2015).

The complex reactions present in FTS are often considered to be regulated by kinetics at low temperatures (200–300)°C, because of large values of thermodynamic equilibrium constants (Lu et al. 2012); in contrast to high temperatures (300–350)°C synthesis (Saeidi et al. 2014). Catalysts that are used for this process are, mainly, iron- and cobalt-based ones. In fact, supported cobalt-based catalyst have been extensive studied for FTS because they exhibit higher activity and selectivity toward desired  $C_5^+$  n-paraffins and 1-olefins, compared to commercial iron catalysts (Davis and Ocelli 2010).

Rafael Maya-Yescas is the corresponding author.  
© 2018 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.



INNOVATION MATCH MX 2016-2017  
2º Foro Internacional de  
Talento Mexicano



Saltillo, Coah., 11 January 2017  
Asunto: **ACCEPTANCE LETTER**  
31 May, 1 and 2 June 2017  
Centro Citibanamex, Mexico City

Dear Mr/Mrs **Gilberto Toledo Chavez**:

On behalf of the Evaluation Committee of the Second International Forum of Mexican Talent **INNOVATION MATCH MX**, we gladly inform you that your title: *"LIQUID FUELS OBTAINING, USING SYNTHESIS GAS FROM BIOMASS GASIFICATION."*, has been **ACCEPTED** in the modality of **"Oral"** presentation in the thematic *"Chemical Industry, Petroleum, Shale Gas and Mining"*. The corresponding code of your presentation is: **IMMX-QU-0026**. Details such as day, time and room will be notified before long in the section PROGRAM in the website. Your presentation or digital poster should be sent to the address: <http://innovationmatchmx.com/registro-de-proyectos-2017/> later **15 February 2017** in the format established in the Guide of the Author (The guide of the author may be consulted in the website: <http://innovationmatchmx.com/guide-of-the-author-2/>)

With the knowledge that some institutions (Universities, Research Centres, etc.) count with the capability of defraying part of the expenses for investigators and/or students to assist national and international congresses; we attentively ask you to appeal for that financing in your home institution; Innovation Match Mx will assess to grant a **COMPLEMENTARY** quantity according to the –Grant Tabulator- stipulated on the website. Additional information on the website section **GRANTS**. From 1 February of this year.

For further formalities, references and/or enquiries, please address to the email: [ponentes@innovationmatchmx.com](mailto:ponentes@innovationmatchmx.com)

Following the modality of the past forum, before long you will be invited to participate in the publishing of your Full Work voluntarily and with option to publish either on the journal RIIIT (<http://riiit.com.mx/>; ISSN: 2007-9753,) or in the Book of Full Work (ISBN to be processed) please be attentive of the communication regarding this matter to your email.

We are grateful for your valuable support, participation and effort, for this event to achieve its objectives and to result very successful for everyone involved. Without any particular, we give you our kind regards.

PHD. EDUARDO A. RAMÍREZ GONZÁLEZ  
PRESIDENT OF THE BOARD OF DIRECTORS  
INNOVATION MATCH MX AC

[www.innovationmatchmx.com](http://www.innovationmatchmx.com)

Av. México 102 Col. Latinoamericana. CP. 25270 Saltillo Coahuila México  
Tel: (844) 4156200 Email: [contacto@innovationmatchmx.com](mailto:contacto@innovationmatchmx.com)





INNOVATION MATCH MX 2016-2017

2º Foro Internacional de  
Talento Mexicano



OTORGA EL PRESENTE  
**RECONOCIMIENTO A:**

**GILBERTO TOLEDO CHÁVEZ**

Por su valiosa participación como Ponente con el trabajo titulado:  
Obtención De Combustibles Líquidos, Empleando Gas De Síntesis Proveniente De La  
Gasificación De Biomasa.

En el Segundo Foro Internacional de Talento Mexicano Innovación Match Mx  
Llevándose a cabo los días 31 de Mayo, 1 y 2 de Junio del 2017 en CDMX.

Dr. Eduardo A. Ramírez Gonzalez  
COORDINADOR GENERAL DE IMMX

Dr. Hegel Cortés Miranda  
Director General de Innovación SECTI  
Ciudad de México

DESARROLLANDO LA INDUSTRIA VERDE INNOVADORA

## VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jin Hu, Fei Yu, Yongwu Lu, Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion, *Journal Catalyst*, 2012.
- [2] Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., van Dillon A.J., and de Jong K.P. 2006. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofibre supported catalysts. *J. Am.Chem. Soc.* 128:3956-64. (Khodakov A.Y., 2007) (M.E., 2004)
- [3] Davis, H.B., and M.L. Occelli. 2010. *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalyst and Catalysis*. Vol. 128, 2–16. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [4] Khodakov A.Y., Chu W., and Fongarland P. 2007. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem. Rev.* 107:1692-744.
- [5] Dry M.E. 2004. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. *Appl. Catal. A Gen.* 276:1-3. (Morales F., 2007) (N.J., 2004)
- [6] Van’ t Blik H.F.J. and Prins R. 1986. Characterisation of supported cobalt and cobaltrhodium catalysts. 1. Temperature-programmed reduction (TPR) and oxidation (TPO) of Co-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* 97:188-99.
- [7] Morales F., de Smit E., de Groot F.M.F., Visser T., and Weckhuysen B.M. 2007. Effects of manganese oxide promoter on the CO and H<sub>2</sub> adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.* 246:91-99.
- [9] Madikizela-Maqanqeni N.N. and Coville N.J. 2004. Surface and reactor study of zinc on titania-supported Fischer-Tropsch cobalt catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 272:339-46.
- [10] Bonne R.L. and Lok C.M. 1999. Cobalt on alumina catalysts. U.S. Patent 5874381.
- [11] Toledo Chavez Gilberto, Síntesis de catalizadores de ni/ $\gamma$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> y su aplicación en la gasificación de residuos lignocelulósicos derivados del pino, 2014. Tesis de maestría.

- [12] Schulz, H. 1999. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* 186:3-12.
- [13] Elvira, L.M. y C. Hernando. 1989. Inflamabilidad y energía de las especies de sotobosque. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Madrid. 98 p.
- [14] Ramos Rodríguez Marcos Pedro. 2010, Manejo del Fuego, Editorial Felix Varela, La Habana Cuba. ISBN 978-959-07-1322-4.
- [15] Gladys Jiménez García, Rafael Maya Yescas. Discern between Fischer-Tropic synthesis of either gasoline or diesel based on changes of entropy and free energy, 2014.
- [16] Fogler H. Scott, Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas, 4ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008.
- [17] J. M. Smith, Ingeniería de la cinética química 3ª Ed., CECSA, 1997.
- [18] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introducción a la termodinámica en ingeniería química, 6ª Ed., Mc Graw Hill, 2003
- [19] Felder Richard, Principios elementales de los procesos químicos, 3ª Ed., Limusa Willey, 2008
- [20] Robert H. Perry, Manual del Ingeniero Químico, 6ª Ed., Mc Graw Hill, 1992.
- [21] Luis A. Díaz-Trujillo, Gilberto Toledo-Chávez, Gladys Jiménez-García, Héctor Hernández-Escoto, Rafael Maya-Yescas, "Modelling Laboratory Fischer-Tropsch Synthesis Using Cobalt Catalysts", International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2018.
- [21] Lu, X., D. Hildebrandt, X. Liu, and D. Glasser. "A Thermodynamic Approach to Olefin Product Distribution in Fischer-Trosch Synthesis". Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012.
- [22] Pengmei Lu, Jie Chang, Tiejun Wang, Yan Fu, Yong Chen. Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass Catalytic Gasification. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, China, 2003.
- [23] Lee, T.S., and J.N. Chung. 2012. "Mathematical Modeling and Numerical Simulation of a Fischer-Tropsch Packed Bed Reactor and Its Thermal Management for Liquid Hydrocarbon Fuel Production Using Biomass Syngas." Energy & Fuels 26: 1363-1379

**[24]** Van der Laan, G.P., and A.A.C.M. Beenackers. 1999. "Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review." *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 41: 255–318.

**[25]** R.E. Kirk, D.F. Othmer., *Enciclopedia de tecnología química*, Limusa Noruega editores, 2001

**[26]** K.F. Pavlov, P.G. Romankov, A.A. Noskov, *Problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos de tecnología química*, Ed. Mir Moscú, 1981.

**[27]** Ricote, S., Jacobs, G., Milling, M., Ji, Y., Patterson, P.M., and Davis, B.H. 2006. Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt. *Appl. Catal. A Gen.* 303:35–47..

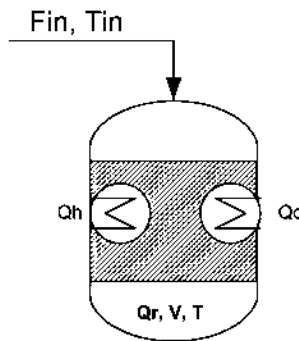
## VIII.- APENDICE

### VIII.1.- Control térmico de proceso:

Esta función es una de las más importantes para el éxito del proceso y cuya función será la de corregir las desviaciones surgidas en las variables de proceso respecto a los valores que se requieran. Y deberá cumplir con:

1. Mantener el sistema estable en cuanto a la temperatura, ya que la reacción que se lleva a cabo es altamente exotérmica.
2. Conseguir las condiciones de operación de forma rápida y continua.
3. Trabajar correctamente bajo un amplio abanico de condiciones operativas.
4. Manejar las restricciones de equipo y proceso de forma precisa.

El controlador TZN4M-14R de autonics cuenta con la alimentación de los valores de PID o el uso del autoajuste.



**Figura VIII.1.** Reactor catalítico Fischer-Tropsch.

Ecuación general para un control PID:

$$u(t) = K_p e(t) + \frac{K_p}{T_i} \int_0^t e(t) dt + K_p T_d \frac{de(t)}{dt} \quad 1)$$

Balance global:

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = F_{in} C_p (T_{in} - T) + Q_h + Q_r - Q_c \quad 2)$$

$$Q = Q_h + Q_r - Q_c \quad 3)$$

Para estado estable:

$$0 = F_{in} C_p (T_{in} - T_s) + Q_s$$

Restando ambas ecuaciones:

$$\frac{V\rho}{F_{in}} \frac{dT}{dt} = (T_{in} - T_{in,s}) + (T - T_s) + \frac{1}{F_{in} C_p} (Q + Q_s)$$

$$\frac{V\rho}{F_{in}} \frac{dT'}{dt} = T'_{in} + T' + \frac{1}{F_{in} C_p} Q'$$

4)

$$\tau = \frac{V\rho}{F_{in}} ; \kappa = \frac{1}{F_{in} C_p} \quad 5)$$

$$\tau \frac{dT'}{dt} = T'_{in} + T' + \kappa Q' \quad 6)$$

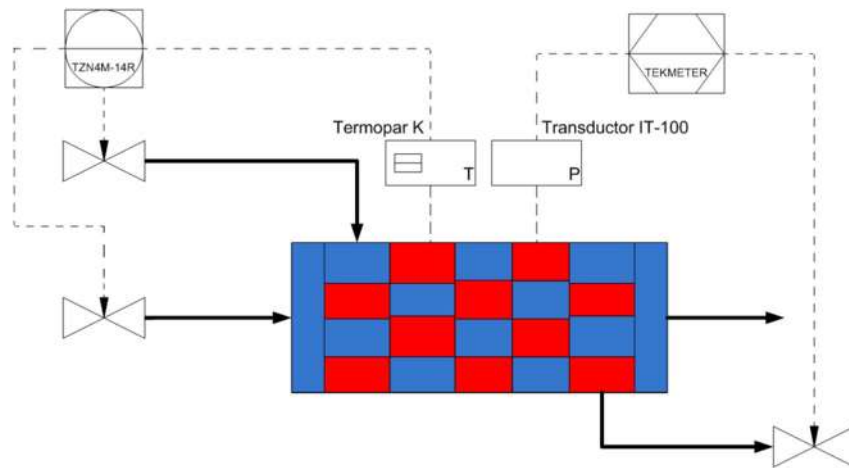
Aplicando transformada de Laplace:

$$\tau \mathcal{L} \left[ \frac{dT'}{dt} \right] = \mathcal{L} [T'_{in} + T' + \kappa Q'] \quad 7)$$

$$T(s) = \frac{\kappa}{\tau s + 1} Q(s) + \frac{1}{\tau s + 1} T_{in}(s) \quad 8)$$

$$G_1(s) = \frac{\kappa}{\tau s + 1} ; G_2(s) = \frac{1}{\tau s + 1}$$

Cabe mencionar que se hizo uso de la función auto ajuste con la que cuenta el controlador, misma que usa el modelo anterior para encontrar los valores de PID. Se optó por instalar un controlador que accionara la válvula de alimentación de gas con el contacto normalmente cerrado y el abierto al sistema de enfriamiento. El control de presión se hizo a través del control indicador tekmetr con salida de 4-20mA de la marca instrutek el cual activa el posicionador de la válvula de salida del reactor y permite un control más estable de la presión.



**Figura VIII.2.** Lazo de control para la reacción FT.

VIII.2.- Análisis termodinámico:

**Tabla VIII.1.** Datos termodinámicos.

Componentes	CALOR DE FORMACIÓN	ENERGIA LIBRE DE GIBBS	ENTROPIA	Cp(J/mol K)			
	J/mol	J/mol	J/mol K	a	b	c	d
Monóxido de Carbono	-110530	-137150	197.56	28.950	4.11E-03	3.55E-06	-2.2E-09
Hidrógeno	0	0	130.57	28.840	7.65E-05	3.29E-06	-8.7E-10
Agua	-241814	-228590	188.72	33.460	6.88E-03	7.60E-06	-3.6E-09
Penteno	-21367	78643.5	346.105	154.67	-0.426	0.001964	-1.8E-06
Hexeno	-42047	86850.6	385.548	192.63	-0.57116	0.0024	-2E-06
Hepteno	-62727	95057.7	424.991	189.97	-0.1567	0.000343	1.5E-06
Octeno	-83407	103264.8	464.434	379.3	-2.1175	0.008236	-9E-06
Noneno	-104087	111471.9	503.877	258.75	-0.3545	0.001313	0
Deceno	-124767	119679	543.32	319.5	-0.57621	0.001709	0
Pentano	-146760	-8813	349.45	1.59E+05	-2.71E+02	9.95E-01	0
Hexano	-166940	-66	388.744	1.72E+05	1.84E+02	8.87E-01	0
Heptano	-187650	8165	427.98	8.88E+04	3.01E+05	1.65E+03	1.89E+05
Octano	-208750	16000	467.23	2.25E+05	-1.87E+02	9.59E-01	0
Nonano	-228740	24980	506.4	3.83E+05	-1.14E+03	2.71E+00	0
Decano	-249460	33180	545.7	2.79E+05	-1.98E+02	1.0737	0

La evaluación de la conversión de equilibrio, a partir de la energía libre de Gibbs se realiza de la siguiente manera:

1. Determinación de la energía libre de Gibbs, por medio de datos termodinámicos.
2. Evaluación de la constante de equilibrio.
3. Obtención de la constante de equilibrio por medio de las fracciones estequiometrias.
4. Calculo de la conversión resolviendo la igualdad con la constante de equilibrio.



$$\Delta H_{298.15K}^* = \Delta H_{fC_nH_{2n+2}} + n\Delta H_{fH_2O} - n\Delta H_{fCO} - (2n + 1)\Delta H_{fH_2} \quad 11)$$

$$\Delta G_{298.15K}^* = \Delta G_{C_nH_{2n+2}} + n\Delta G_{H_2O} - n\Delta G_{CO} - (2n + 1)\Delta G_{H_2} \quad 12)$$



$$\Delta H_{298.15K}^* = \Delta H_{fC_nH_{2n}} + n\Delta H_{fH_2O} - n\Delta H_{fCO} - 2n\Delta H_{fH_2} \quad 14)$$

$$\Delta G_{298.15K}^* = \Delta G_{C_nH_{2n}} + n\Delta G_{H_2O} - n\Delta G_{CO} - 2n\Delta G_{H_2} \quad 15)$$

$$\Delta S_{298.15K}^* = \frac{\Delta H_{298.15K}^* - \Delta G_{298.15K}^*}{T} \quad 16)$$

Polinomios para las capacidades caloríficas de los componentes comunes de olefinas y parafinas:

$$Cp_{CO} = 28.95 + 4.11 \times 10^{-3}T + 3.55 \times 10^{-6}T^2 - 2.22 \times 10^{-9}T^3 \quad 17)$$

$$Cp_{H_2} = 28.84 + 7.65 \times 10^{-5}T + 3.29 \times 10^{-6}T^2 - 8.7 \times 10^{-10}T^3 \quad 18)$$

$$Cp_{H_2O} = 33.46 + 6.88 \times 10^{-3}T + 7.06 \times 10^{-6}T^2 - 3.59 \times 10^{-9}T^3 \quad 19)$$

$$Cp_{C_5H_{10}} = 154.67 - 0.426T + 1.964 \times 10^{-3}T^2 - 1.8 \times 10^{-6}T^3 \quad 20)$$

Polinomios para las capacidades caloríficas para las Olefinas J/mol K:

$$Cp_{C_6H_{12}} = 192.63 - 0.57116T + 2.4 \times 10^{-3}T^2 - 2 \times 10^{-6}T^3 \quad 21)$$

$$Cp_{C_7H_{14}} = 189.97 - 0.1567T + 3.43 \times 10^{-4}T^2 + 1.5 \times 10^{-6}T^3 \quad 22)$$

$$Cp_{C_8H_{16}} = 379.3 - 2.1175T + 8.236 \times 10^{-3}T^2 - 9 \times 10^{-6}T^3 \quad 23)$$

$$Cp_{C_9H_{18}} = 258.75 - 0.3545T + 1.313 \times 10^{-3}T^2 \quad 24)$$



$$Cp_{C_{10}H_{20}} = 319.5 - 0.57621T + 1.709 \times 10^{-3}T^2 \quad (25)$$

Polinomios para las capacidades caloríficas para las Parafinas J/mol K:

$$Cp_{C_5H_{12}} = 1.59 \times 10^5 - 2.71 \times 10^2 T + 9.95 \times 10^{-1} T^2 \quad (26)$$

$$Cp_{C_6H_{14}} = 1.72 \times 10^5 + 1.84 \times 10^2 T + 8.87 \times 10^{-1} T^2 \quad (27)$$

$$Cp_{C_7H_{16}} = 8.88 \times 10^4 + 3.01 \times 10^5 T + 1.65 \times 10^3 T^2 + 1.89 \times 10^5 T^3 \quad (28)$$

$$Cp_{C_8H_{18}} = 2.25 \times 10^5 - 1.87 \times 10^2 T + 9.59 \times 10^{-1} T^2 \quad (29)$$

$$Cp_{C_9H_{20}} = 3.83 \times 10^5 - 1.14 \times 10^3 T + 2.71 T^2 \quad (30)$$

$$Cp_{C_{10}H_{22}} = 2.79 \times 10^5 - 1.98 \times 10^2 T + 1.0737 T^2 \quad (31)$$

$$\Delta Cp = nCp_{H_2O} + Cp_{C_nH_{2n+2}} - nCp_{CO} - (2n + 1)Cp_{H_2} \quad (32)$$

$$\Delta Cp = nCp_{H_2O} + Cp_{C_nH_{2n}} - nCp_{CO} - 2nCp_{H_2} \quad (33)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp \, dT \quad (34)$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta Cp}{T} \, dT \quad (35)$$

$$\Delta G_{T_2} = \Delta H_{T_2} - T_2 \Delta S_{T_2} \quad (36)$$

$$\Delta G_{T_2} = -RT \ln K_p \quad (37)$$

Se sabe que las reacciones (10 y (13, son altamente exotérmicas y que las temperaturas óptimas de alimentación que favorecen el equilibrio están entre los 250-400°C, según se muestra en la Figura VIII.3.

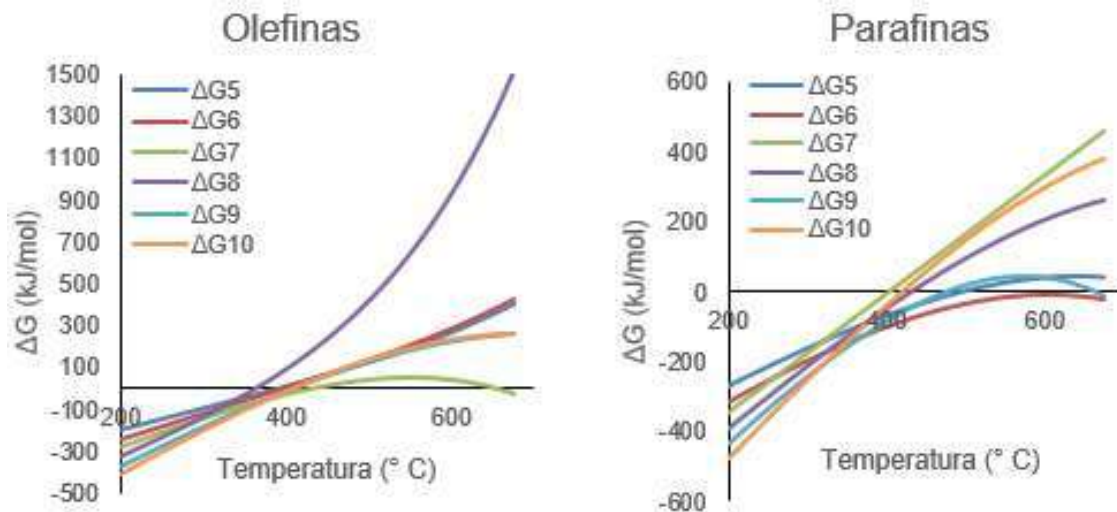


Figura VIII.3. Energía libre de Gibbs (kJ/mol) desde C5-C10.

**Tabla VIII.2.** Temperaturas de equilibrio desde C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

n	Olefinas (° C)	Parafinas (° C)
C <sub>5</sub>	393.16	490.25
C <sub>6</sub>	396.05	417.21
C <sub>7</sub>	436.36	402.71
C <sub>8</sub>	363.54	429.98
C <sub>9</sub>	408.81	478.33
C <sub>10</sub>	410.09	418.77

A partir de los gráficos anteriores, se pueden evaluar las temperaturas de equilibrio, desde C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, las cuales representan el máximo a la que se debe controlar esta variable.

Por lo que respecta a los parámetros de la ecuación de Arrhenius, está es definida en base a consideraciones termodinámicas y aplicadas a una reacción, en donde las velocidades son suficientemente rápidas y alcanzan el equilibrio. De la ecuación de Van't Hoff, se tiene que solo si los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes de reacción:

$$\frac{d \ln(K_c)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (38)$$

$$\Delta H = E_1 - E_2 \quad (39)$$

Se grafica  $\ln(K_c)$  vs T y de la ecuación que ajuste a las curvas se obtiene solo la pendiente, que será numéricamente igual a  $-\Delta H/R$ . Para una reacción exotérmica:  $E_2 > E_1$ , por lo tanto, los valores son negativos.

**Tabla VIII.3.** Pendiente de  $\ln(k)$  vs  $(1/T)$  desde C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

n	Olefinas	Parafinas
	$-\Delta H/R$	$-\Delta H/R$
5	-0.005	-0.004
6	-0.004	-0.003
7	-0.004	-0.005
8	-0.004	-0.004
9	-0.004	-0.004
10	-0.004	-0.004

La constante de equilibrio  $K$  se define (para la reacción modelo (40)) como una función de las actividades en el equilibrio,  $\alpha_i$ , de los reactantes y los productos:



$$K = \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \quad (41)$$

Y a su vez la actividad viene dada por el cociente de fugacidad:

$$\alpha_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (42)$$

Cuando la reacción se lleva a cabo el medio gaseoso  $f_i^\circ = 1$ . La expresión para  $K$  queda de la siguiente manera:

$$K = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad (43)$$

Si el gas se encuentra dentro del comportamiento ideal, la ecuación anterior se transforma en:

$$K = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (44)$$

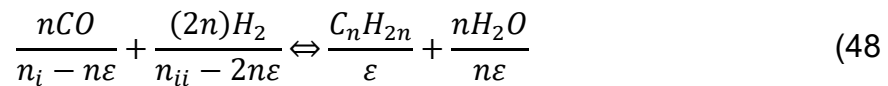
Cabe destacar que en la mayoría de los casos, el suponer un comportamiento ideal para esta parte del cálculo, no es del todo correcto. Lo que se supone, es: que la mezcla se comporta como una solución ideal, permitiendo con ello que la fugacidad de equilibrio, este relacionada con la del componente puro, a las mismas condiciones de temperatura y presión, obteniéndose (J.M. Smith, 2003):

$$K = \frac{(f'_C)^c (f'_D)^d}{(f'_A)^a (f'_B)^b} K_y \quad (45)$$

$$K_y = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \quad (46)$$

$$K_p = \frac{(Py_C)^c (Py_D)^d}{(Py_A)^a (Py_B)^b} = K_y P^{(c+d)-(a+b)} \quad (47)$$

Lo anterior, permite evaluar la relación de composición  $K_y$  en términos de la constante de equilibrio. Aplicado a la reacción de olefinas y dejando en función de grado de avance  $\varepsilon$  la conversión  $X$  para el  $C_nH_{2n}$ :



$$K_p = \frac{(f'_C)^c (f'_D)^d}{(f'_A)^a (f'_B)^b} K_y \quad (49)$$

$$0 = \frac{X(nX)^n (n_i + n_{ii} + X(1 - 2n))^{2n-1}}{(n_i - nX)^n (n_{ii} - 2nX)^{2n}} - K_p \frac{(f'_A)^a (f'_B)^b}{(f'_C)^c (f'_D)^d} \quad (50)$$

Siendo  $X$  la conversión de equilibrio referido al  $C_nH_{2n}$ . Para encontrar  $f'_i$ , se puede emplear el desarrollo de la ecuación de Van Der Waals:

$$\left(P - \frac{\alpha}{V^2}\right)(V - \beta) = RT \quad (51)$$

Donde:

$$\alpha = \frac{27R^2T_C^2}{64P_C} \quad (52)$$

$$\beta = \frac{RT_C}{8P_C} \quad (53)$$

A partir de las propiedades residuales:

$$H^R = PV - RT - \frac{\alpha}{V} \quad (54)$$

$$S^R = R \ln \left( \frac{P(V - \beta)}{RT} \right) \quad (55)$$

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{H^R}{RT} - \frac{S^R}{R} \quad (56)$$

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{PV}{RT} - 1 - \frac{\alpha}{VRT} - \ln\left(\frac{P(V - \beta)}{RT}\right) \quad (57)$$

$$\ln(\phi) = \frac{PV}{RT} - 1 - \frac{\alpha}{VRT} - \ln\left(\frac{P(V - \beta)}{RT}\right) \quad (58)$$

$$0 = \frac{X(nX)^n(n_i + n_{ii} + X(1 - 2n))^{n-1}}{(n_i - nX)^n(n_{ii} - 2nX)^{2n}} - \left(K_p \frac{(f'_A)^a (f'_B)^b}{(f'_C)^c (f'_D)^d}\right) P^{(1-2n)} \quad (59)$$

$$0 = \frac{X(nX)^n(n_i + n_{ii} + X(1 - 2n))^{n-1}}{(n_i - nX)^n(n_{ii} - 2nX)^{2n}} - \left(K_p \frac{e^{\left(\frac{PV_A}{RT} - 1 - \frac{\alpha_A}{V_A RT} - \ln\left(\frac{P(V_A - \beta_A)}{RT}\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_B}{RT} - 1 - \frac{\alpha_B}{V_B RT} - \ln\left(\frac{P(V_B - \beta_B)}{RT}\right)\right)^{2n}}}{e^{\left(\frac{PV_C}{RT} - 1 - \frac{\alpha_C}{V_C RT} - \ln\left(\frac{P(V_C - \beta_C)}{RT}\right)\right)^c} e^{\left(\frac{PV_D}{RT} - 1 - \frac{\alpha_D}{V_D RT} - \ln\left(\frac{P(V_D - \beta_D)}{RT}\right)\right)^d}}\right) P^{(1-2n)} \quad (60)$$

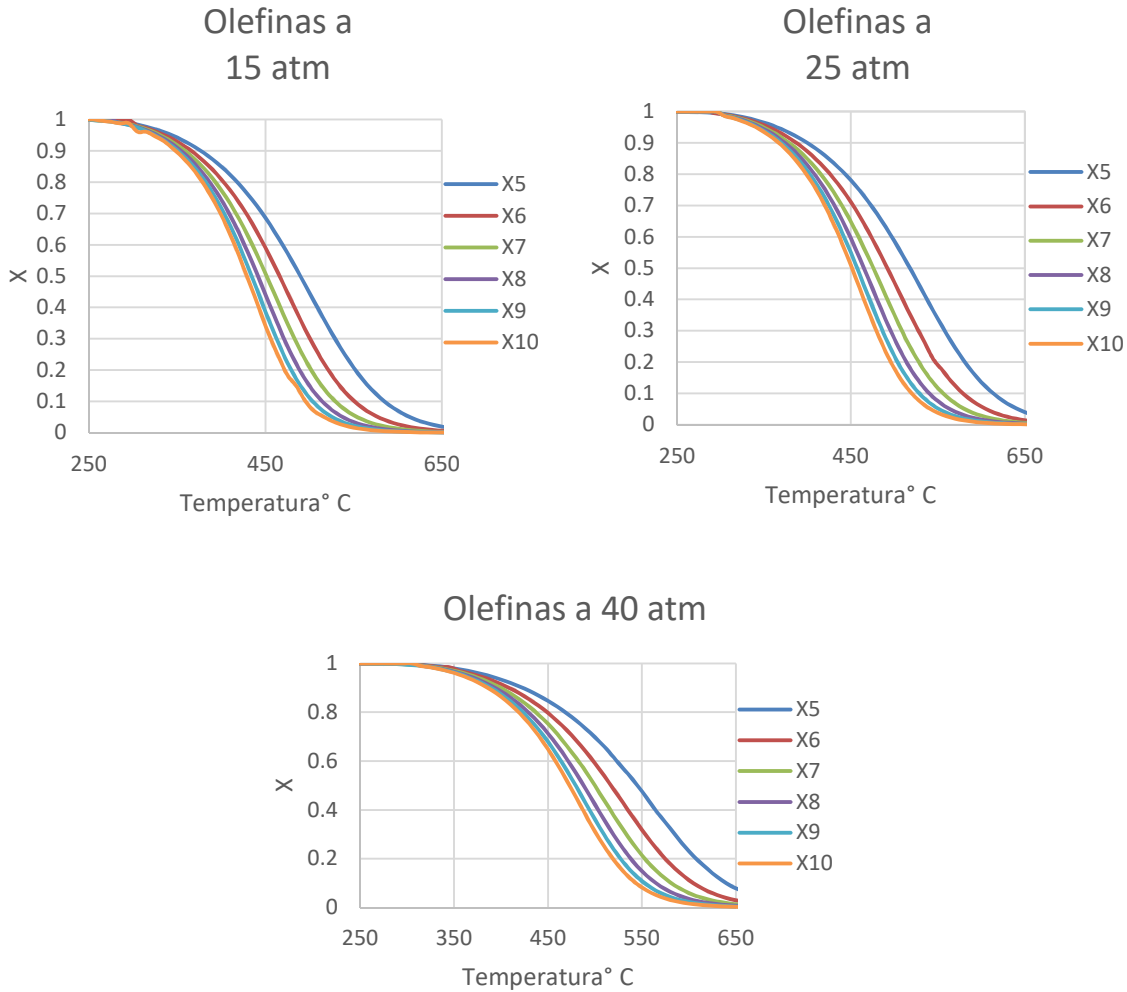
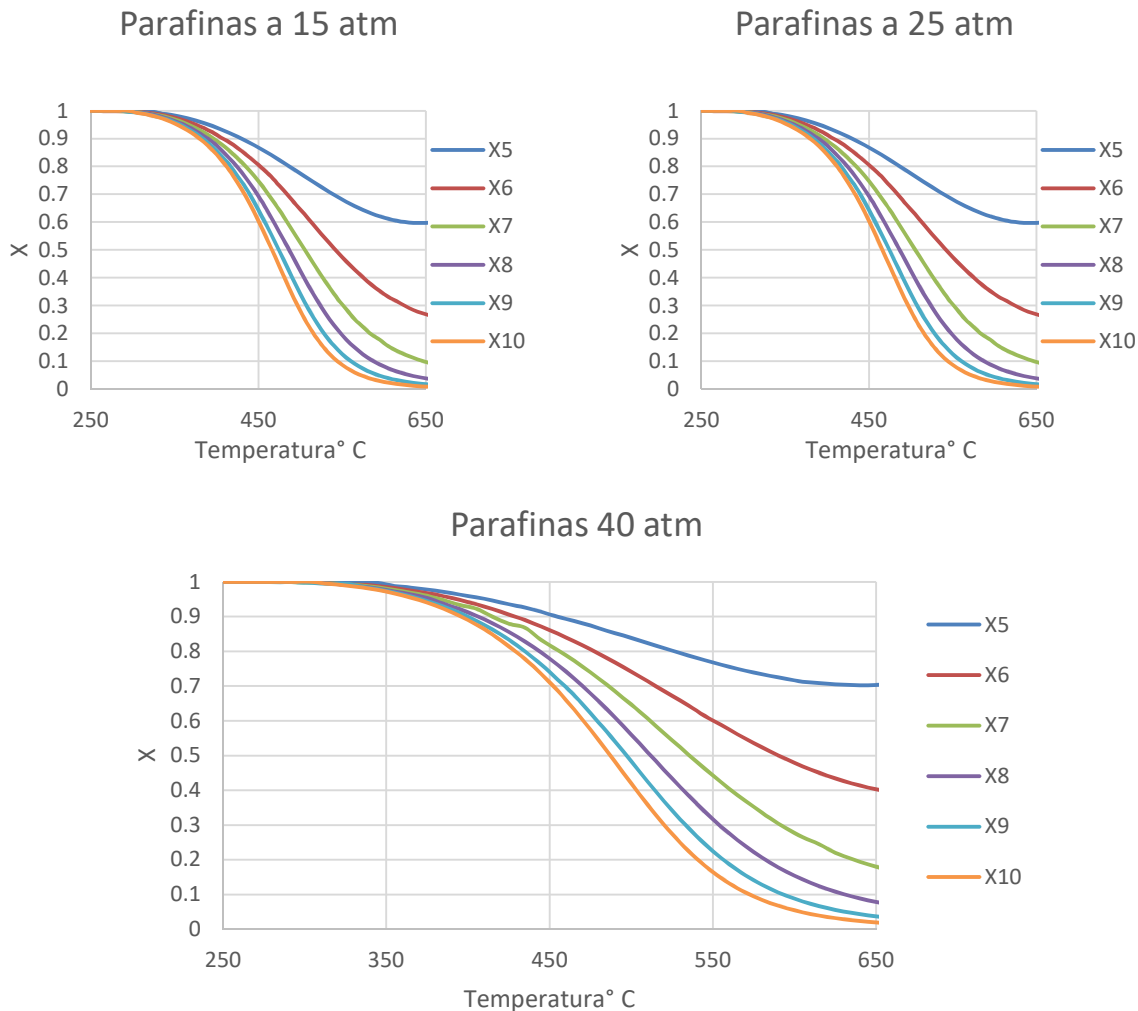


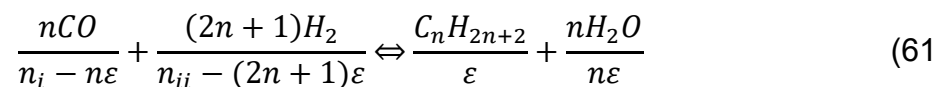
Figura VIII.4. Conversión del equilibrio a distintas Presiones y Temperaturas.



**Figura VIII.5.** Conversión del equilibrio a distintas Presiones y Temperatura.

En las figuras VIII.4 y VIII.5 se puede notar claramente el efecto de la presión sobre la conversión de las olefinas y parafinas siendo estas últimas las que se forman en mayor abundancia, e incrementándose a la par con la presión.

Para el caso de las parafinas la deducción de la ecuación de conversión en el equilibrio es de manera similar y es como sigue:





$$0 = \frac{X(nX)^n (n_i + n_{ii} - 2nX)^{n+1}}{(n_i - nX)^n (n_{ii} - (2n + 1)X)^{2n+1}} - K_p \frac{(f'_A)^a (f'_B)^b}{(f'_C)^c (f'_D)^d} \quad (63)$$

$$0 = \frac{X(nX)^n (n_i + n_{ii} - 2nX)^{n+1}}{(n_i - nX)^n (n_{ii} - (2n + 1)X)^{2n+1}} - \left( K_p \frac{e^{\left(\frac{PV_A - 1}{V_A RT} - \frac{\alpha_A}{RT} - \ln\left(\frac{P(V_A - \beta_A)}{RT}\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_B - 1}{V_B RT} - \frac{\alpha_B}{RT} - \ln\left(\frac{P(V_B - \beta_B)}{RT}\right)\right)^{2n+1}}}{e^{\left(\frac{PV_C - 1}{V_C RT} - \frac{\alpha_C}{RT} - \ln\left(\frac{P(V_C - \beta_C)}{RT}\right)\right)^n} e^{\left(\frac{PV_D - 1}{V_D RT} - \frac{\alpha_D}{RT} - \ln\left(\frac{P(V_D - \beta_D)}{RT}\right)\right)^n}} \right)^{P^{(-2n)}} \quad (64)$$

Los datos para evaluar  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  son basados en las propiedades críticas:

**Tabla VIII.4.** Presión y temperatura critica desde C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

OLEFINAS			PARAFINAS		
Componentes	Tc(K)	Pc(bar)	Componentes	Tc(K)	Pc(bar)
CO	132.92	34.9	CO	132.92	34.9
H <sub>2</sub>	33.19	13.2	H <sub>2</sub>	33.19	13.2
H <sub>2</sub> O	647.13	219.4	H <sub>2</sub> O	647.13	219.4
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	464.78	35.6	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	469.7	33.6
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	504.3	31.4	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	507.6	30.4
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	537.29	28.2	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	540.2	27.2
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	566.65	25.7	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	568.7	24.7
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	593.25	23.3	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	594.6	23.1
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	616.4	22.1	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	617.7	20.9

La solución de las ecuaciones tal como la 64) se resuelve, haciendo uso de la función Buscar Objetivo, en Excel, a través de un sencillo programa que se muestra a continuación:

Sub BuscarObjetivo ()

Dim i As Long

For i = 4 To Cells (Rows.Count, 1).End (xlUp).Row

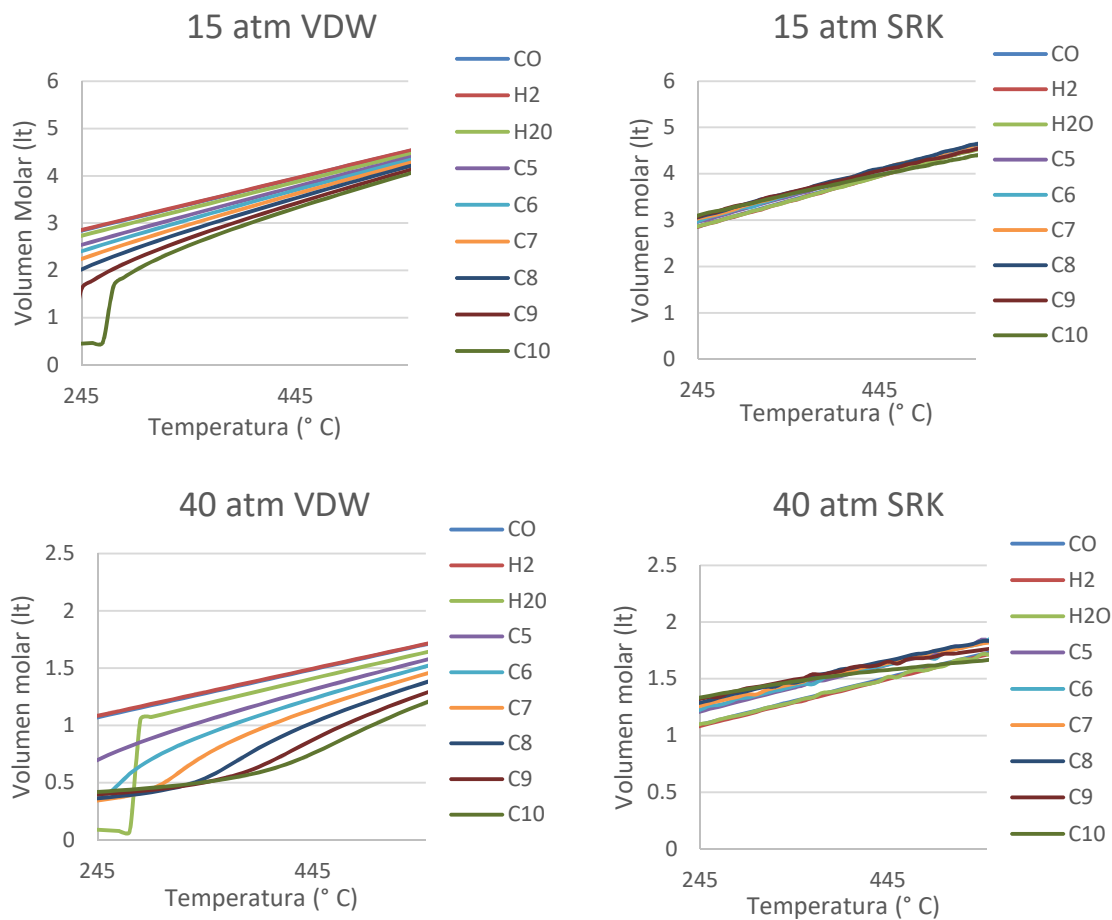
Cells (i, "# de celda de la Función").GoalSeek Cells (i, "# de celda del Error").Value, Cells (i, "# de celda de la Conversión")

Next i

End Sub

El usar una ecuación de estado como Van Der Waals (VDW), Redlich-Kwong (RK), Soave Redlich Wong (SRK), Peng Robinson (PR), entre otras depende en gran medida que representen los datos reales, (en este caso de volumen) de la mejor manera.

Las ecuaciones viriales o más complejas pueden ser más exactas que las cubicas aunque también pueden no serlo, esto dependerá del compuesto, las condiciones y por tanto de la región donde se esté elaborando el cálculo sobre todo si se trata de un líquido, en el caso de los cálculos efectuados con Van Der Waals, se compararon con los obtenidos con Soave Redlich Kwong.



**Figura VIII.6.** Grafico comparativo de volumen entre SRK y VDW.



Para cálculos muy rigurosos se puede emplear el mismo desarrollo que con VDW, pero ah para SRK, quedando de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\lambda}{V^2 + Vb} \quad (65)$$

Donde:

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} \quad \lambda = \left(1 + k(1 - T_r^{0.5})\right)^2$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad k = 0.480 + 1.574w - 0.176w^2$$

Se desarrolla la ecuación SRK en forma polinómica:

$$P[(V - b)(V^2 + Vb)] = RT(V^2 + Vb) - a\lambda(V - b) \quad (66)$$

$$P(V^3 - Vb^2) = RTV^2 + RTVb - a\lambda V + ab\lambda \quad (67)$$

$$V^3 - Vb^2 = \frac{RTV^2}{P} + \frac{RTVb}{P} - \frac{a\lambda V}{P} + \frac{ab\lambda}{P} \quad (68)$$

$$V^3 - Vb^2 = \frac{RTV^2}{P} + \frac{RTVb}{P} - \frac{a\lambda V}{P} + \frac{ab\lambda}{P} \quad (69)$$

$$V^3 - \frac{RTV^2}{P} + \frac{V}{P}(-b^2P - RTb + a\lambda) - \frac{ab\lambda}{P} = 0 \quad (70)$$

Considerando el factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{PV}{RT} \rightarrow V = \frac{ZRT}{P} \quad (71)$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$\left(\frac{ZRT}{P}\right)^3 - \frac{RT}{P}\left(\frac{ZRT}{P}\right)^2 + \frac{1}{P}\frac{ZRT}{P}(-b^2P - RTb + a\lambda) - \frac{ab\lambda}{P} = 0 \quad (72)$$

Dividiendo todos los términos de la ecuación entre  $\left(\frac{RT}{P}\right)^3$ :

$$Z^3 - Z^2 + \frac{1}{P}\frac{ZRT}{P}\left(\frac{P}{RT}\right)^3(-b^2P - RTb + a\lambda) - \frac{ab\lambda}{P}\left(\frac{P}{RT}\right)^3 = 0 \quad (73)$$

$$Z^3 - Z^2 + \left( \frac{a\lambda P}{R^2 T^2} - \frac{bP}{RT} - \left( \frac{bP}{RT} \right)^2 \right) Z - ab\lambda \frac{P^2}{R^3 T^3} = 0 \quad (74)$$

Haciendo:  $A = \frac{a\lambda P}{R^2 T^2}$  y  $B = \frac{bP}{RT}$ :

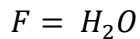
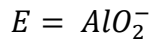
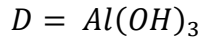
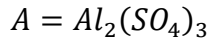
$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (75)$$

Quedando el coeficiente fugacidad expresado en términos del factor de compresibilidad:

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (76)$$

### VIII.3.-Desarrollo de modelo para control en la producción de soporte catalítico:

Nomenclatura:



$F_A =$  Flujo volumetrico de la sustancia A, en  $\frac{ml}{s}$

$F_B =$  Flujo volumetrico de la sustancia B, en  $\frac{ml}{s}$

$C_B =$  Concentración molar de la sustancia B, en el reactor.

$C_{Bi} =$  Concentración molar inicial de la sustancia B, en la entrada.

$C_A =$  Concentración molar de la sustancia B, en el reactor.

$V_i =$  Volumen inicial del reactor en ml.

$V_R =$  Volumen del reactor en ml.

$K_b =$  Constante de disociación del hidroxido de amonio.

Balance de materia:

Para obtener la concentración en términos de pH, misma que es la variable que se puede medir directamente desde el inicio de la reacción y durante el proceso se realiza lo siguiente:

$$\frac{NH_4OH}{C_{Bi}(1-\theta)} \Leftrightarrow \frac{NH_4^+}{C_{Bi}\theta} + \frac{OH^-}{C_{Bi}\theta} \quad 77)$$

Sustituyendo  $K_b$ :

$$C_{Bi}\theta^2 + 1.8 \times 10^{-5}\theta - 1.8 \times 10^{-5} = 0 \quad 78)$$

$$[OH^-] = C_{Bi}\theta \quad 79)$$

$$pOH = -\log(C_{Bi}\theta) \quad 80)$$

$$pH = 14 + \log(C_{Bi}\theta) \quad 81)$$

De las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$C_{Bi} = 10^{pH-14} \left( \frac{10^{pH-14}}{K_b} + 1 \right) \quad 82)$$

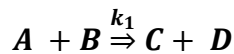
Debido a que el reactor se alimenta inicialmente con 150 ml de hidróxido de amonio concentrado (partiendo de pH=12.54) hasta que el pH en el interior del reactor se mantenga estable en  $\mp 10.30$ . Solamente el sulfato de aluminio es suministrado a razón de  $F_A = 120 \frac{ml}{hr}$

$$C_{Bi} = 66.82M$$

En base al tratamiento de purificación previa del sulfato de aluminio grado industrial en la corriente A, se encontró que esta tiene una concentración de:

$$C_{Ai} = 0.1129 \frac{gr}{cm^3} = 0.3299M$$

Balance de moles:

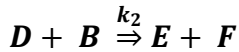


$$n_A = n_{A0} - \epsilon_1$$

$$n_B = n_{B0} - 6 \epsilon_1$$

$$n_C = 3 \epsilon_1$$

$$n_D = 2 \epsilon_1$$



$$n_D = n_{D0_1} - 2 \epsilon_2$$

$$n_B = n_{B0_1} - 2 \epsilon_2$$

$$n_E = 3 \epsilon_2$$

$$n_F = 4 \epsilon_2$$

Las constantes de equilibrio quedan:

$$k_1 = \frac{(2 \epsilon_1)^2 (3 \epsilon_1)^3}{(n_{A0} - \epsilon_1)(n_{B0} - 6 \epsilon_1)^6} \quad 83)$$

$$k_2 = \frac{(2 \epsilon_2)^2 (4 \epsilon_2)^4}{(2 \epsilon_2 - 2 \epsilon_1)^2 (n_{B0} - 6 \epsilon_1 - 2 \epsilon_2)^2} \quad 84)$$

Suponiendo que se rige bajo el esquema:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_B \quad 85)$$

$$\frac{dV_R}{dt} = F_A + F_B \quad 86)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{d(V_R C_B)}{dt} = V_R \frac{dC_B}{dt} + C_B \frac{dV_R}{dt} = V_R \frac{dC_B}{dt} + C_B \frac{dV_R}{dt} \quad 87)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = C_{Be} F_B = V_R \frac{dC_B}{dt} + C_B \frac{dV_R}{dt} \quad 88)$$

$$V_R \frac{dC_B}{dt} = C_{Bi} F_B - C_B (F_A + F_B) \quad 89)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{F_B}{V_R} (C_{Bi} - C_B) - \frac{F_A}{V_R} C_B \quad 90)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{F_B}{V_R} (C_{Bi} - C_B) - \frac{F_A}{V_R} C_B + \Gamma_B \quad 91)$$

Sustituyendo la ecuación anterior, el balance global queda:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{F_B}{V_R} (C_{Bi} - C_B) - \frac{F_A}{V_R} C_B - k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_B \quad 92)$$

Por lo anterior se sabe que  $F_B=0$  ; reordenando la ecuación:

$$\frac{dC_B}{dt} = C_B \left( -\frac{F_A}{V_R} - k_1 C_A - k_2 C_D \right) \quad 93)$$

Integrando la ecuación anterior:

$$\int_{C_{Bi}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = \left( -\frac{F_A}{V_R} - k_1 C_A - k_2 C_D \right) \int_0^t dt \quad 94)$$

$$\ln(C_B) = \left( -\frac{F_A}{V_R} - k_1 C_A - k_2 C_D \right) t + \ln(C_{Bi}) \quad 95)$$

Graficando los datos de  $\ln(C_B)$  vs tiempo (s) se aproxima a una línea recta de pendiente:

$$\left( -\frac{F_A}{V_R} - k_1 C_A - k_2 C_D \right) \quad 96)$$

E intercepto:

$$\ln(C_{Bi}) \quad 97)$$

Ecuación ajustada:

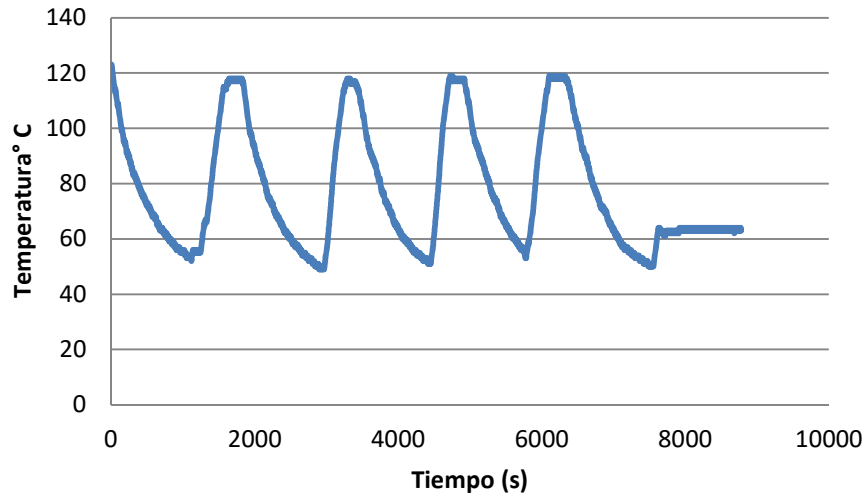
$$\ln(C_B) = -0.003t + 1.882 \quad 98)$$

Por tanto la relación de las constantes es:

$$(k_1 C_A + k_2 C_D) = 0.003 - \frac{F_A}{V_R} \quad 99)$$

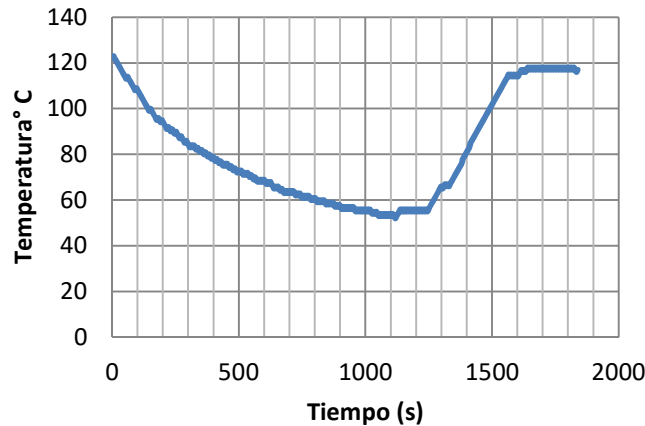
*VIII.4.- Balance de energía en el reactor de pseudoboehmita:*

La temperatura en el elemento calefactor, hasta que el reactor alcance su volumen máximo (1lt), presentara un comportamiento cíclico, como se muestra en la figura siguiente:



**Figura VIII.7.** Comportamiento de la temperatura de calefacción.

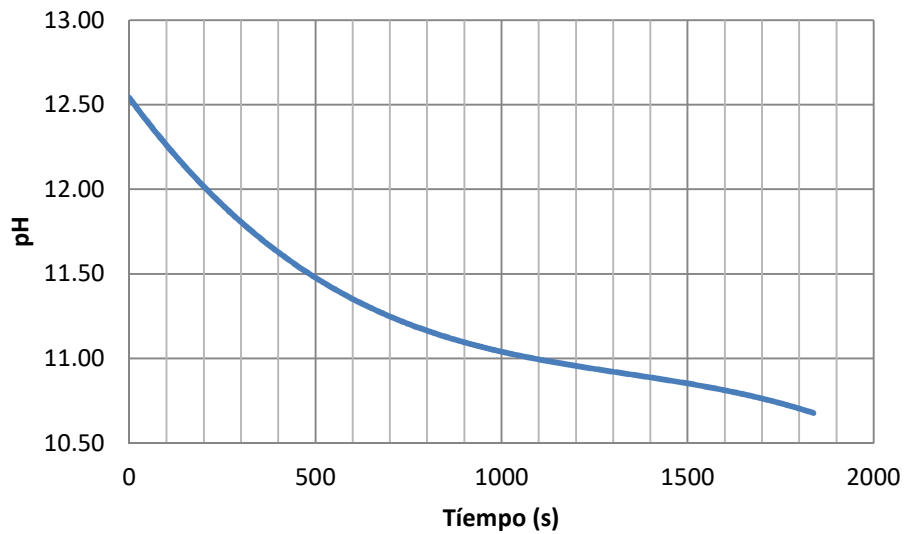
Debido a que el análisis es repetitivo durante toda la operación, se analiza solamente una sección del mismo:



**Figura VIII.8.** Sección del comportamiento de la temperatura de calefacción.

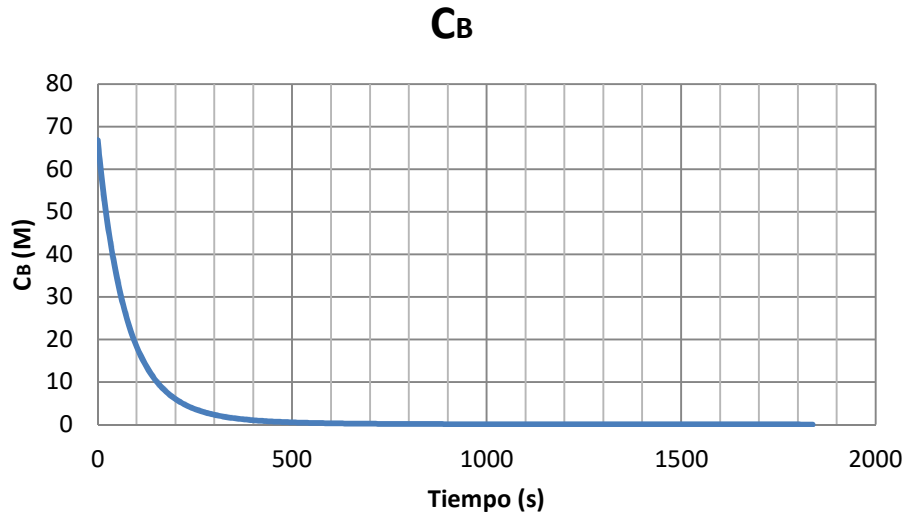
Cabe mencionar que el descenso de la temperatura del elemento calefactor es debido a que la reacción entre el sulfato de aluminio y el hidróxido de amonio, es exotérmica (como se verá más adelante), por lo que, hasta los 1200 segundos no es requerido calor para mantener el medio reactante en 50° C, posteriormente debido al exceso de hidróxido de amonio el hidróxido de aluminio reacciona para dar paso a la formación del monohidróxido de aluminio, cuya reacción es endotérmica, y de nueva cuenta se requiere incrementar la temperatura del elemento calefactor para mantener el medio reactante en 50° C.

Por las características acidas del sulfato de aluminio y de la reacción misma, provocaran un descenso en el pH de la solución que se encuentra en el interior del reactor.



**Figura VIII.9.** Comportamiento del pH en inicio de reacción.

Por lo que de manera directa se obtiene el comportamiento de la concentración  $C_B$  conforme avanza la reacción.



**Figura VIII.10.** Comportamiento de la concentración del reactivo B.

Desarrollo del balance energético:

$$\frac{dE}{dt} = F_A \hat{H}_A|_{T_A-T_{ref}} + F_B \hat{H}_B|_{T_B-T_{ref}} + (-\Delta H_{r,1})\epsilon_1|_{T_{ref}} + (-\Delta H_{r,2})\epsilon_2|_{T_{ref}} + \frac{d\dot{Q}}{dt} \quad 100)$$

$$E = M\hat{U} \rightarrow \frac{dE}{dt} = \hat{U} \frac{dM}{dt} + M \frac{d\hat{U}}{dt} \quad 101)$$

$$M = \rho_{Mz} V_R \rightarrow \frac{dM}{dt} \approx \rho_{Mz} \frac{dV_R}{dt} \quad 102)$$

$$\hat{U} = \hat{C}_{PMz} (T_R - T_{ref}) \rightarrow \frac{d\hat{U}}{dt} \approx \hat{C}_{PMz} \frac{dT}{dt} \quad 103)$$

$$\frac{dE}{dt} = \hat{C}_{PMz} (T_R - T_{ref}) \rho_{Mz} (F_A + F_B) \quad 104)$$

$$\begin{aligned} \rho_{Mz} \hat{C}_{PMz} (T_R - T_{ref}) (F_A + F_B) \\ = F_A \hat{H}_A|_{T_A-T_{ref}} + F_B \hat{H}_B|_{T_B-T_{ref}} + (-\Delta H_{r,1})\epsilon_1|_{T_{ref}} \\ + (-\Delta H_{r,2})\epsilon_2|_{T_{ref}} + \frac{d\dot{Q}}{dt} \end{aligned} \quad 105)$$



$$\begin{aligned} \rho_{Mz} \hat{C}_{P_{Mz}} (T_R|_{50^\circ C} - T_{ref}|_{50^\circ C}) (F_A + F_B) \\ = F_A \hat{H}_A|_{T_A - T_{ref}} + F_B \hat{H}_B|_{T_B - T_{ref}} + (-\Delta H_{r_1}) \epsilon_1 + (-\Delta H_{r_2}) \epsilon_2 \\ + \frac{d\dot{Q}}{dt} \end{aligned} \quad (106)$$

$$0 = F_A \hat{H}_A|_{T_A - T_{ref}} + F_B \hat{H}_B|_{T_B - T_{ref}} + (-\Delta H_{r_1}) \epsilon_1 + (-\Delta H_{r_2}) \epsilon_2 + \frac{d\dot{Q}}{dt} \quad (107)$$

$$T_A = T_B = 25^\circ C \quad (108)$$

Al sustituir los valores de temperatura:

$$\begin{aligned} -\frac{d\dot{Q}}{dt} = F_A (\hat{H}_A|_{25^\circ C} - \hat{H}_A|_{50^\circ C}) + F_B (\hat{H}_B|_{25^\circ C} - \hat{H}_B|_{50^\circ C}) + (\Delta H_{r_1}) \epsilon_1 \\ + (\Delta H_{r_2}) \epsilon_2 \end{aligned} \quad (109)$$

Resolviendo simultáneamente los balances de masa y energía se obtienen los valores de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  por cada punto de muestreo:

$$k_1 = \frac{(2 \epsilon_1)^2 (3 \epsilon_1)^3}{(n_{A0} - \epsilon_1)(n_{B0} - 6 \epsilon_1)^6} \quad (110)$$

$$k_2 = \frac{(2 \epsilon_2)^2 (4 \epsilon_1)^4}{(2 \epsilon_2 - 2 \epsilon_1)^2 (n_{B0} - 6 \epsilon_1 - 2 \epsilon_2)^2} \quad (111)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{(2 \epsilon_1)^2 (3 \epsilon_1)^3}{(n_{A0} - \epsilon_1)(n_{B0} - 6 \epsilon_1)^6} \left( \frac{n_{A0} - \epsilon_1}{V_R} \right) \right. \\ \left. + \frac{(2 \epsilon_2)^2 (4 \epsilon_1)^4}{(2 \epsilon_2 - 2 \epsilon_1)^2 (n_{B0} - 6 \epsilon_1 - 2 \epsilon_2)^2} \left( \frac{2 \epsilon_2 - 2 \epsilon_1}{V_R} \right) \right) \\ = 0.003 - \frac{F_A}{V_R} \end{aligned} \quad (112)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d\dot{Q}}{dt} = F_A (\hat{H}_A|_{25^\circ C} - \hat{H}_A|_{50^\circ C}) + F_B (\hat{H}_B|_{25^\circ C} - \hat{H}_B|_{50^\circ C}) + (\Delta H_{r_1}) \epsilon_1 \\ + (\Delta H_{r_2}) \epsilon_2 \end{aligned} \quad (113)$$

**Cálculos:****Tabla VIII.5.** Entalpías de formación y capacidades caloríficas.

Sustancia	$\Delta H_f, Kcal/mol$	$C_p, Kcal/mol * K$
$Al_2(SO_4)_{3,ac}$	-893.9	0.0635
$NH_4OH_{ac}$	-87.59	0.0357
$(NH_4)_2SO_{4,ac}$	-279.33	0.0516
$Al(OH)_{3,ac}$	-304.8	0.0156
$AlO_2^-$	-218.6	-
$H_2O$	-68.32	0.0157

La entalpia de formación a 50° C, se obtiene con ayuda de la ecuación de Kirchoff con el objetivo de saber el calor de reacción a la misma temperatura.

$$\Delta H|_T = \Delta H_{f,T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT \quad 114)$$

$$\Delta H|_T = \Delta H_{f,T_0} + C_p (T - T_0) \quad 115)$$

$$\Delta H|_{50^\circ C} = \Delta H_{f,T_0} + C_p (323.15 - 298.15)K \quad 116)$$

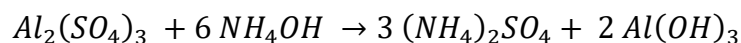
**Tabla VIII.6.** Entalpías calculadas a 50° C (333.15 K)

Sustancia	$\Delta H, Kcal/mol$
$Al_2(SO_4)_{3,ac}$	-892.31
$NH_4OH_{ac}$	-86.70
$(NH_4)_2SO_{4,ac}$	-278.04
$Al(OH)_{3,ac}$	-304.41

Teniendo las entalpías a la temperatura de referencia, se procede a calcular el calor de reacción a la misma temperatura, por medio de la Ley de Hess:

$$\Delta H_{R,1} = \sum \mu_i \Delta H_{i,productos,1} - \sum \mu_i \Delta H_{i,reactivos,1} \quad 117)$$

Calculando el calor de reacción para la primera reacción, tomando las entalpías a 25° C:



$$\Delta H_{R,1} = \sum (2 \Delta H_{Al(OH)_3} + 3 \Delta H_{(NH_4)_2SO_4}) - \sum (6 \Delta H_{NH_4OH} + \Delta H_{Al_2(SO_4)_3}) \quad 118$$

$$\Delta H_{R,1} = (2 * -304.8 + 3 * -279.33) - (6 * -87.59 + 1 * -893.9) \quad 119$$

$$\Delta H_{R,1} = -28.15 \text{ Kcal/mol}$$

Tomando los valores de entalpia a 50° C, siguiendo el mismo procedimiento.

$$\Delta H_{R,1} = \sum (2 \Delta H_{Al(OH)_3} + 3 \Delta H_{(NH_4)_2SO_4}) - \sum (6 \Delta H_{NH_4OH} + \Delta H_{Al_2(SO_4)_3}) \quad 120$$

$$\Delta H_{R,1} = (2 * -304.41 + 3 * -278.04) - (6 * -86.70 + 1 * -892.31) \quad 121$$

$$\Delta H_{R,1} = -30.43 \text{ Kcal/mol}$$

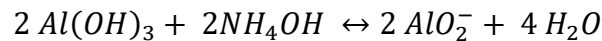
Porcentaje de variación del valor de calor de reacción.

$$\text{Variación} = \frac{-28.15}{-30.43} = 0.9251$$

$$\text{Variación} = 1 - 0.9251 = 0.0749 * 100\% = 7.49\%$$

Nota: Para reacciones en fase líquida, cuando el  $\Delta C_p$  es pequeño puede despreciarse (Fogler H. Scott, 2008), por lo tanto, el calor de reacción se calculará con las entalpías de formación solamente.

Calculando la entalpia de reacción para la segunda reacción, tomando valores de entalpías a 25° C.



$$\Delta H_{R,2} = \sum (2 \Delta H_{AlO_2^-} + 4 \Delta H_{H_2O}) - \sum (2 \Delta H_{Al(OH)_3} + 2 \Delta H_{NH_4OH}) \quad 122$$

$$\Delta H_{R,2} = (2 * -218.6 + 4 * -68.32) - (2 * -304.8 + 2 * -54.9548) \quad 123$$

$$\Delta H_{R,2} = 9.04 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

La entalpia de cada corriente de alimentación se calcula de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Delta H_{NH_4OH_{ac}} &= C_p * (298.15 - 323.15) \\ \Delta H_{NH_4OH_{ac}} &= 0.0357 * 25 \end{aligned} \quad 124$$

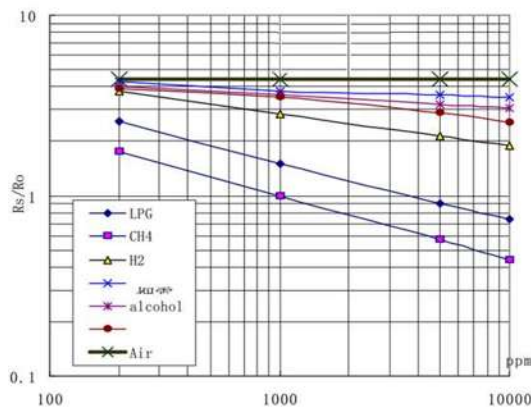
$$\Delta H_{NH_4OH_{ac}} = 0.8925 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{Al_2(SO_4)_{3,ac}} = 0.0635 * 25 \quad 125$$

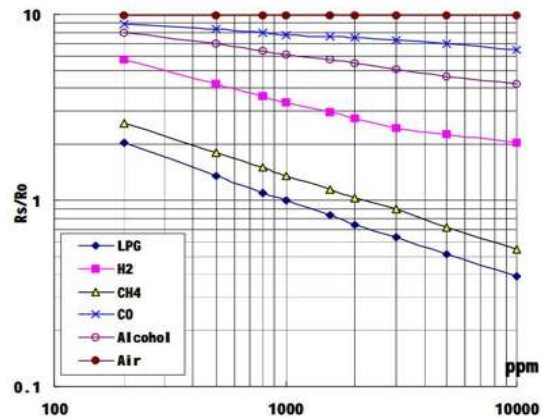
$$\Delta H_{Al_2(SO_4)_{3,ac}} = 1.588 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

### VIII.5.- Medición de la concentración de gases:

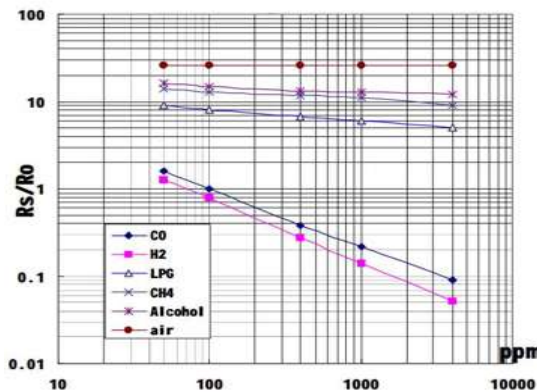
La medición de la concentración de gases ( $H_2$  y  $CO$ ), principalmente, tanto en la producción del reactor de pirolisis y en la descarga del reactor Fischer Tropsch, se realizó empleando los sensores de la línea MQ colocados en una cámara y acoplados a una bomba dosificadora, mismos que fueron conectados a la tarjeta de adquisición de datos National Instruments USB-6009, la cual tiene una resolución de 14 bits, haciéndolo sensible a cambios de aproximadamente 0.3 mV



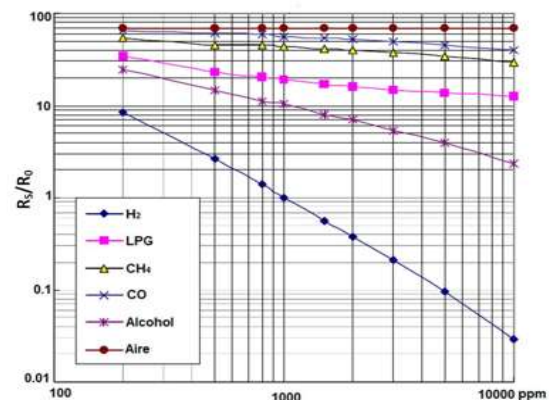
**Figura VIII.11.** Gráfico de calibración para el sensor de metano.



**Figura VIII.12.** Gráfico de calibración para el sensor de LPG.



**Figura VIII.13.** Gráfico de calibración para el sensor de monóxido de carbono.



**Figura VIII.14.** Gráfico de calibración para el sensor de hidrógeno.

El ajuste de las ecuaciones para el acondicionado de las señales es como sigue:

Las mediciones de las composiciones se basaron principalmente en la medición de la conductividad para él: monóxido de carbono, hidrogeno, metano y propano.

De acuerdo a los gráficos mostrados en las figuras VIII.11-14, la señal específica para cada gas corresponde a una forma logarítmica.

$$y = bx^m \quad \ln(y) = \ln(b) + m \ln(x)$$

Haciendo los ajustes correspondientes se obtiene:

Para el sensor de metano:

$$y = 13.497462x^{-0.37675}$$

Para el sensor de hidrogeno:

$$y = 17587.12164x^{-1.432773}$$

Para el sensor de LPG:

$$y = 17.6885x^{-0.41141}$$

Para el sensor de monóxido de carbono:

$$y = 20.2076x^{-0.65276}$$

Donde:

$$y = \text{relacion de resistencias} \rightarrow \frac{R_s}{R_L}$$

$$x = \text{Concentracion del gas en PPM}$$

Por tanto el ajuste de voltaje base correspondiente a cada gas y para cada sensor es:

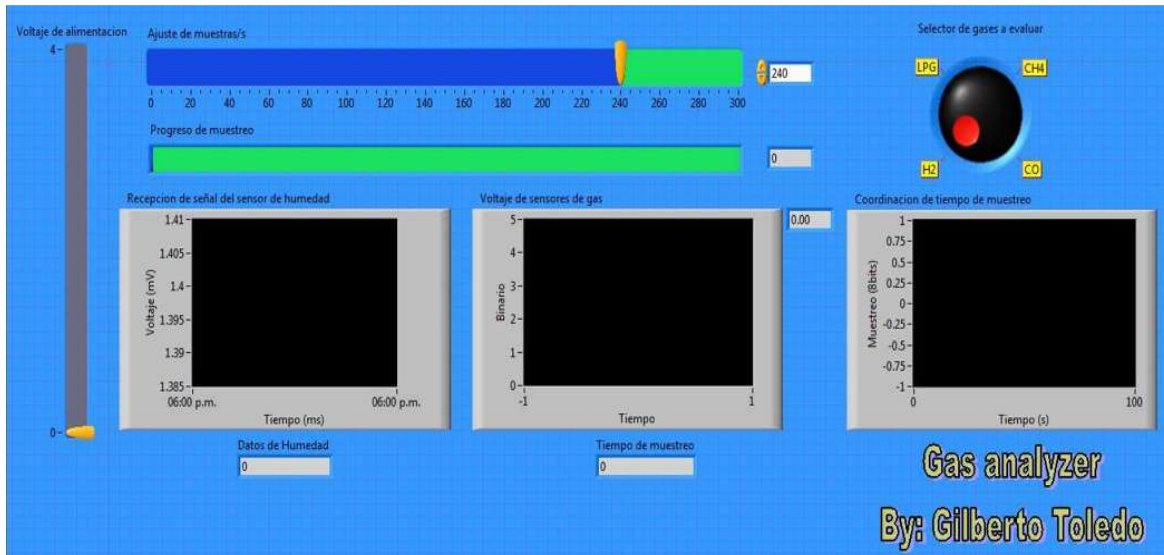
Para el sensor de monóxido de carbono: 1.99443 volts

Para el sensor de metano: 1.81032 volts

Para el sensor de LPG: 1.71001 volts

Para el sensor de hidrogeno: 0.519307 volts

Para la lectura de datos se construyó una interface en el programa LabView, la cual permite adquirir los datos, graficarlos y seleccionar el tipo de sensor a medir para un volumen de muestra definido.



**Figura VIII.15.** Interface de usuario del analizador de gases programado en Lab-View.

## IX. GLOSARIO

**Olefinas:** Hidrocarburos que contienen al menos un doble enlace en su estructura. También conocidas como alquenos.

**Parafinas:** Son materia inerte y muy estable, su composición es principalmente de hidrocarburo de cadenas rectas, sin ramificaciones. También conocidas como alcanos.

**Gas de síntesis:** Es el que se produce a partir de materiales ricos en carbono, como el carbón, la hulla, el coque, la nafta o la biomasa. Este gas se usa como base en la producción de amoniaco, metanol o incluso en la transformación del metanol en gasolina.

**Monómero:** Es una molécula que forma la unidad básica para los polímeros.

**Carbeno:** Es una especie intermedia más reactiva de la química orgánica.

**Síntesis Fischer-Tropsch:** Es un proceso mediante el cual se obtienen combustibles líquidos tales como gas oil, gasolina, queroseno etc. a partir de monóxido de carbono e hidrógeno gaseosos.

**Char:** Nombre dado a los restos de biomasa sólida que han sido quemados de manera incompleta, como el carbón vegetal.

**Tar:** Es un líquido negro viscoso procedente de la destilación destructiva de la materia orgánica.

**Pseudoboehmita:** Es una especie perteneciente a los oxihidróxidos de aluminio, que normalmente se le llama boehmita cuando exhibe alta cristalinidad y pseudoboehmita cuando exhibe mala o poca cristalinidad.

**Alúmina activada:** Es un óxido de aluminio altamente poroso, que presenta valores grandes de área superficial específica y volumen de poros; su aplicación principal es en el área de fabricación de catalizadores y como absorbente.

**Gasificación:** Proceso de transformación, a gas combustible, de productos líquidos o sólidos que contienen carbón.

**Pirolisis:** Proceso térmico mediante el cual una sustancia se descompone químicamente por efecto de la temperatura, bajo una atmósfera deficiente en oxígeno. Para ello se emplean temperaturas altas y cámaras cerradas.