DISEÑO CONCEPTUAL DE UN REACTOR CATALÍTICO PARA DEPURACIÓN DE VAPORES DE CRUDO Y NAFTA GENERADOS EN OILTANKING COLOMBIA

CINDY VERENA ARROYO MORELOS
GINA SUSANA BUTRÓN LICONA

Proyecto de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

DIRECTOR
Rodrigo Ricardo Paredes, M.Sc.

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS D. T. y C.
2013

DISEÑO CONCEPTUAL DE UN REACTOR CATALÍTICO PARA DEPURACIÓN DE VAPORES DE CRUDO Y NAFTA GENERADOS EN OILTANKING COLOMBIA

CINDY VERENA ARROYO MORELOS
GINA SUSANA BUTRÓN LICONA

Proyecto de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

DIRECTOR

Rodrigo Ricardo Paredes, M.Sc.

Grupo de Investigación

Modelación de partículas y procesos

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS D.T. y C.
2013

NOTA DE ACEPTACIÓN

_____

_____

_____

_____

_____

_____

FIRMA DIRECTOR DE PROGRAMA

_____

FIRMA EVALUADOR

_____

FIRMA EVALUADOR

Cartagena de Indias D. T. y C. Mayo de 2013

DEDICATORIA

A Dios, por darme la vida y la bendición de emprender y culminar con éxito cada paso que doy en ella.

A mis padres y hermanas por su amor, dedicación, apoyo y comprensión.

A todos los que amo y creen en mí.

Cindy Arroyo Morelos

DEDICATORIA

Después de experimentar tantos cambios en lo que me rodea, crecer y madurar como persona, luego de varios sinsabores; hoy le dedico este trabajo especialmente a Dios, por reposar en mí su generosidad, bendición y bondad, brindarme salud y llenar mi corazón de esperanza, para realizar este trabajo. A la Virgen de Guadalupe, mi patrona, que intercede por mí en cada proyecto y desafío que me propongo.

A mi madre Gladys Licona que con amor y uno que otro regaño, durante estos 5 años y medio, tuvo la confianza y la fe para apoyarme en este camino, enseñándome diariamente a actuar con sinceridad, seguridad, moralidad y sobretodo dedicación. A mi hermanita Angélica Rocío Butrón, porque a pesar de las peleas, no dejó de darme ánimos cuando más lo necesitaba. A mi padre Efraín Butrón por mostrarme lo que es actuar con fortaleza y tesón. A mis abuelitos Judith Martínez y Clemente Licona por brindar su afable sabiduría, reflejada en sus excelentes consejos de vida. A mi tío Hernando Licona por creer en mí. A mi tía política Sheyla Campo y mi "primita" Sharyn Susana. A mi novio Jose Ojeda, por darme la lección de que con paciencia, serenidad y la suficiente calma, todo se puede lograr. Quiero resaltar con cariño especial la labor de mis amigos y compañeros: Rafael Pájaro, Rafael Jiménez, Aníbal Alviz, David Cueto, yBrenda Chamorro

…Siempre supe que en pocas palabras se puede expresar el amor que se siente por los seres queridos… y que lo que se siente, es tan bello que basta sólo con una sonrisa, revelar lo eterno e infinito que puede llegar a ser!

Los amo: Mami, Angie, Abuelita, Abuelito, Tío y Papi.

¡Dios los colme de su gloria, su gozo, su bendición y misericordia!

Gina Susana Butrón Licona

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Cartagena, la Facultad de Ingenierías y al Programa de Ingeniería Química, por ofrecernos un ambiente óptimo de aprendizaje; a sus docentes y administrativos por su entrega, dedicación y apoyo durante cada etapa de nuestro proceso académico de formación.

A la empresa Oiltanking Colombia, por permitir el desarrollo de nuestra investigación y aportarnos la información necesaria para culminarla; al Gerente de Proyectos, Ingeniero Félix Saavedra y al Ingeniero de Proyectos Enrique Roca por su valiosa colaboración e interés.

Al profesor Rodrigo Ricardo Paredes, tutor de nuestra investigación.

Al Doctor José Ángel Colina, por sus valiosos aportes y por compartir con nosotras su sabiduría.

A Gina Butrón Licona, por su disposición, lo que permitió un buen trabajo en equipo.

Cindy Arroyo Morelos

AGRADECIMIENTOS

A Dios por derramar infinitas bendiciones sobre mí.

A mis padres por amarme, brindarme y procurar lo mejor.

A mi familia por apoyarme y aconsejarme en todo momento.

A la Universidad de Cartagena, la Facultad de Ingeniería y al Programa de Ingeniería Química en particular, por su ardua labor por formar Ingenieros íntegros y preparados para dar solución a problemas.

A la empresa Oiltanking Colombia S.A, por darnos la posibilidad de aportar un granito de arena a tan ambicioso plan; a la Gerencia general de la empresa, al Gerente de Proyectos, Ingeniero Félix Saavedra por su amable gestión y al Ingeniero de Proyectos Enrique Roca, por su empeño y esfuerzo en sacar este proyecto adelante.

A mi tutor Rodrigo Ricardo, por orientaresta investigación.

A mi tan apreciada compañera de tesis, de luchas y trasnoches Cindy Arroyo.

¡Gracias por su inalterable y ferviente confianza!

Gina Susana Butrón Licona

CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN 1
1.OBJETIVOS 3
1.1.OBJETIVO GENERAL 3
1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS 3
2.MARCO DE REFERENCIA 4
2.1.ANTECEDENTES 4
2.2.ESTADO DEL ARTE 7
2.2.1.Depuración de vapores por oxidación catalítica 8
2.2.2.Optimización de los procesos de tratamiento de vapores 10
2.3.MARCO TEÓRICO 11
2.3.1.MARCO CONCEPTUAL 11
2.3.2.Oxidación Catalítica 15
2.3.3.Diseño de reactores 17
2.3.4.Prefactibilidad económica 22
3.METODOLOGÍA 27
3.1TIPO DE INVESTIGACIÓN 27
3.2.TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN 27
3.3VARIABLES 28
3.4PROCEDIMIENTO 31
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN 35
4.1DELIMITACIÓN Y PLANTEAMIENTO DE LA REACCIÓN CATALIZADA 35
4.1.1.Análisis estequiométrico 36
4.1.2.Cinéticas de reacción 37
4.2.COMPORTAMIENTOS DE LAS VARIABLES DE PROCESO DE OXIDACIÓN CATALÍTICA 40

4.3DISEÑO PRELIMINAR Y PRE-FACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DE LA PLANTA DE OXIDACIÓN CATALÍTICA..... 58
4.4.SIMULACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO ELABORADA EN HYSYS® 91
5.CONCLUSIONES 96
6.RECOMENDACIONES 99
ANEXOS..... 101
ANEXO A. RESOLUCIÓN DEL MÉTODO DE LÍNEAS PARA EL CONJUNTO DE ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES 101
ANEXO B: CALCULO DE PROPIEDADES Y FÓRMULAS EMPLEADAS EN LA SIMULACIÓN: 104
ANEXO C: DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR TUBO-CORAZA RECUPERATIVO 70%106
ANEXO D. TABLAS Y FICHAS PARA LA OBTENCION DE DATOS..... 126
REFERENCIAS 129

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Tecnologías actualmente aplicadas para depuración de vapores. 10
Tabla 2.Límites de emisión máximos permitidos y parámetros para contaminantes generales..... 25
Tabla 3 Niveles máximos permisibles de exposición para contaminantes no convencionales con efectos cancerígenos..... 25
Tabla 4 Principales sustancias generadoras de olores ofensivos -umbrales-..... 26
Tabla 5. Operacionalización de las variables del proceso..... 30
Tabla 6. Constantes de equilibrio para oxidación de metano 40
Tabla 7. Condiciones iniciales de las variables de proceso..... 44
Tabla 8. Principales criterios de operación y propiedades físicas 46
Tabla 9. Concentraciones obtenidas para los cambios en la difusividad efectiva..... 49
Tabla 10. Parámetros sensibles en la simulación 57
Tabla 11. Valores de las corrientes de vapores CASO I 65
Tabla 12. Valores de las corrientes de vapores CASO II 66
Tabla 13. Valores de las corrientes CASO III..... 67
Tabla 14. Descripción general del sistema..... 72
Tabla 15. Principales propiedades y características del intercambiador de calor 74
Tabla 16. Descripción de costos directos del sistema..... 78
Tabla 17. Descripción de costos anuales del sistema..... 84

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Diagrama de Proceso de Oxidación catalítica 16
Figura 2. Reactor catalítico con estructura empacada 41
Figura 3. Secciones diferenciales del reactor 43
Figura 4. Perfil de concentración del gas con cambios en la velocidad superficial 47
Figura 5 Perfil de conversión de metano con respecto a la longitud del reactor 51
Figura 6. Perfil de la temperatura de metano con cambios en la conductividad efectiva del gas 52
Figura 7 Perfil de la temperatura de catalizador con variaciones en la conductividad efectiva del sólido 54
Figura 8 Temperatura de salida de la chaqueta. 56
Figura 9 Ubicación general del Proyecto 59
Figura 10 Descripción grafica caso I 64
Figura 11 Descripción grafica caso II 65
Figura 12 Descripción grafica caso III 66
Figura 13. Diagrama del proceso 71
Figura 14. Costo del equipo FOB Us (1999) Vs flujo volumétrico de la mezcla de vapores (SCFM) 77
Figura 15. Diagrama de flujo para cálculo de VPN 86
Figura 16. Descripción de flujo para cálculo CAUE 87
Figura 17. Parámetros e información de dimensionamiento 93
Figura 18. Bosquejo de la simulación en estado estable de Oxidación Catalítica 94
Figura 19. Perfil de temperatura en estado estacionario para el fluido y para la superficie del tubo 95

NOMENCLATURA

a: Superficie-volumen de radio (m^2/m^3).

A^{he}: Factor pre exponencial para la reacción heterogénea ($m^3/s\ m^3$) catalizador.

C: Concentración molar (mol/ m^3).

C_p: Capacidad calorífica (J/kg K).

C_{pw}: Capacidad calorífica de la chaqueta del reactor (J/kg K).

d_p: Diámetro de la partícula empacada (mm).

$<d>_{poro}$:Diámetro de poro de catalizador (m).

$<r>_{poro}$:Radio del poro de catalizador (m).

d_w: Diámetro chaqueta de reactor (m).

D_{AB}: Coeficiente de difusión metano-aire molecular (m^2/s).

D_{eff}: Coeficiente de difusión efectiva axialmente (m^2/s).

D_H: Diámetro hidráulico (m).

D_k: Coeficiente de difusión de Knudsen (m^2/s).

D_R: Diámetro interno del reactor (m.

E_a^{he}: Energía de activación para reacción heterogénea.

f_{CB}: Fracción de catalizador empacado en el reactor.

f_c: Fracción de catalizador en el lecho empacado.

h: Coeficiente transferencia de masa gas-sólido (W/m^2 K).

k: Conductividad térmica (W/m K).

K_G: Coeficiente global de transferencia de masa gas –sólido (m/s).

L_C: Espesor de revestimiento delgado eficaz(m).

k_w: Conductividad térmica de la chaqueta del reactor (W/m K).

k_s: Constante cinética por superficie de catalizador ($m^3/s\ m^2$).

k_{VC}: Constante cinética por volumen de catalizador ($m^3/s\ m^3$).

k_{eff}: Dispersión térmica efectiva axial (W/m K).

L_R: Longitud de reactor (m).

M: Peso molecular metano (kg/mol).

N_m: Número de canales o paneles por superficie (cpsi).

P_0: Presión de alimentación (Pa).

Q_G: Flujo de gas (m^3/s).

γ_{AS}^{he}:Velocidad de reacción heterogénea por superficie de catalizador (mol/m^2 s).

$\gamma_{A_{VG}}^{he}$:Velocidad de reacción heterogénea por volumen de gas (mol/m^3 s).

R: Constante de gas ideal (J/mol K).

T_0: Temperatura de alimentación (K).

t: Tiempo (variable independiente) (s).

u: Velocidad superficial (m/s).

v: Velocidad lineal (m/s).

y_G: Fracción molar de metano en fase gaseosa.

z: Longitud axial a lo largo del reactor (m).

T_{preh}: Temperatura de precalentamiento (K).

Símbolos griegos

ΔH_R: Calor de combustión (J/mol).

ε: Fracción nula de empaque.

ε_{poro}:Fracción nula de poro.

ϕ:Módulo de Thiele.

η:Efectividad interna.

μ:Viscosidad (kg/m s).

ρ:Densidad (kg/m^3).

τ_{poro}:Tortuosidad.

ρ_W: Densidad de la chaqueta del reactor (kg/m^3).

Subíndices y superíndices

0: Condiciones de entrada al reactor.

A: Reacción compuesta (metano).

C: Catalizador.

G: Fase gaseosa.

he: Reacción heterogénea.

ho: Reacción homogénea.

i: Condición inicial.

S: Fase sólida.

W: Chaqueta de reactor.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se realizó el diseño conceptual de un reactor catalítico para depuración de vapores de crudo y nafta generados en el terminal Barú, de Oiltanking. En primer lugar, se seleccionó la reacción catalizada para combustión de metano acondiciones atmosféricas, sugiriendo una cinética elemental, a partir de quimisorción en la partícula. De esta manera, se delimitó el modelo matemático para un reactor catalítico, permitiendo elaborar la simulación en MATLAB®, en estado no estacionario, diferenciando los perfiles de concentración del metano, temperatura del fluido y temperatura de la partícula. Los resultados obtenidos en la simulación, fueron de una conversión de 99.90% de CH_4, una temperatura de fluido de 1500 K y una temperatura de catalizador que alcanzó los 328,45 K; dejando en evidencia, que los resultados esperados con la operación, serán severos y con gran probabilidad de desactivar y fundir la partícula por las altas temperaturas manejadas. A raíz de ello, se recomendó realizar estudios experimentales que determinen el ajuste del modelo a escala industrial y a su vez hallen la velocidad de reacción a tales condiciones.

Posteriormente, se planteó un diagrama de proceso que fue simulado en Unisim®, con el fin de determinar los tiempos en los cuales los equipos alcanzan la estabilidad, suministrando información importante para el diseño del sistema de control de la planta. Con base a esto, se desarrolló un estudio de pre-factibilidad económica, en el cual se calcularon y analizaron indicadores financieros, como el Costo Anual Uniforme Equivalente (CAUE) y Valor Presente Neto (VPN); arrojando como resultados un costo aproximado de inversión inicial para el diseño de $ 1.343.499.443,44; un costo anual para la planta a lo largo de una vida útil de 10 años de $169.423.644 y un CAUE y VPN de -$242.456.834,9 y $-2.250.904.562, respectivamente.

De lo anteriormente mencionado, se dictaminó, que implementar la tecnología de oxidación catalítica en la empresa, no es una iniciativa viable técnicamente, ni una inversión económica atractiva.

ABSTRACT

In this research, the conceptual design of a catalytic reactor was performed for cleansing of crude and gasoline vapors, generated in the terminal Barú Oiltanking First, the reaction catalyzed combustion of methane at atmospheric conditions was selected assuming an elemental kinetics, with the particle chemisorption. Thus, the mathematical model was delimited to a catalytic reactor, allowing development MATLAB ® simulation, the profiles of methane concentration, and the temperature of the fluid and the particle were observed at unsteady state. The results obtained in the simulation were a conversion of 99.90% of CH_4, a fluid temperature of 1500 K and a catalyst temperature of 328.45 K, leaving in evidence that the expected results with the operation will be severe and with great probability of melting and deactivation of catalyst particle due to driven high temperatures. As a result, experimental studies are recommended to determine the model fit in industrial scale and in turn the reaction rate at such conditions.

After, a process diagram that was simulated in Unisim ®, was proposed, in order to determine the times at which the equipment reaches the stability, providing important information for designing the plant control system. Based on this, an economic pre-feasibility study was developed in which financial indicators were calculated, and analyzed, such as the equivalent uniform annual cost (CAUE), and Net Present Value (NPV) obtaining as a result an approximate cost of front investment for design $ 1,343,499,443.44, an annual cost to the plant over a shelf life of 10 years of $ 169,423,644 with a value of CAUE and NPV of - $ 242,456,834.9 and $ - 2,250,904,562 respectively.

From the above, it was ruled that implement catalytic oxidation technology in the company, not a feasible technically initiative or economically attractive investment.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el sector industrial ha alcanzado un importante desarrollo el cual trae innumerables beneficios para la sociedad en cuanto a servicios y productos de mejor calidad, haciendo parte de las actividades que permiten alcanzar una economía sostenible en el país.

No obstante, se ha generado un deterioro continuo del ambiente debido al mal manejo de sus residuos, que son altamente contaminantes para el entorno; entre estos, los compuestos gaseosos, formados por NMVOC´s (sus siglas en ingles "Compuestos Orgánicos Volátiles Distintos del Metano"), metano(CH_4), dióxido de azufre(SO_2), y los óxidos de nitrógeno (NO_x), que son generadores directos del "smog" fotoquímico, y que generalmente son producidos por la operación de la industria petroquímica. Por lo tanto es evidente la preocupación de los gobiernos y las grandes empresas de procesos industriales, por implementar políticas de talla mundial, que tengan como objeto la protección del medio ambiente, teniendo un enfoque particular en la contaminación atmosférica causada por grandes emisiones a manera accidental, o indiscriminada de efluentes gaseosos, denominados precursores de impactos negativos en el entorno (Garetto& Apesteguía, 1990).

La actual demanda de crudo y nafta en la ciudad de Cartagena ha despertado el interés de la empresa Oiltanking Colombia, por gestionar un proyecto denominado "Puerto Bahía" para la construcción de un terminal marítimo en Barú, que cubra únicamente el recibo y almacenamiento de crudo virgen, y algunos derivados; sin embargo, a raíz de estos procedimientos surge la siguiente problemática: los vapores emitidos a la atmósfera durante esas etapas son perjudiciales, y provocan

fuertes daños al ecosistema, implicaciones sociales, y en consecuencia un impacto ambiental inminente; razón por la que la compañía, interesada en la preservación del entorno como una meta empresarial y de desarrollo sostenible, desea incorporar tecnologías alternativas como la oxidación catalítica para el tratamiento de los gases liberados, lo que representa una perspectiva de responsabilidad ambiental, innovación y compromiso social

El programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, a través de la línea de investigación en petroquímica, propuso una solución “amigable” con el medio y una alternativa correctiva para el efecto generado por la compañía, considerando las ventajas a futuro en su desarrollo sustentable (económico, social y ambiental), y frente a los procesos tradicionales de combustión.

La solución estuvo enmarcada en una investigación que promoviera el diseño conceptual de un reactor catalítico mediante una simulación, permitiendo obtener respuestas donde la concentración de los vapores orgánicos contaminantes emitidos por la empresa Oiltanking Colombia, disminuyera casi en su totalidad; mientras se conservaban condiciones de operación favorables para el desempeño del catalizador en el reactor, empleado para dicha práctica; con el fin de demostrar la importancia de esta tecnología en la optimización de procesos para mitigación de emisiones contaminantes.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Diseñar conceptualmente un reactor catalítico para limpieza de vapores generados durante el almacenamiento de crudo y nafta en Oiltanking Colombia.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar una reacción catalizada que describa el proceso de oxidación de vapores de crudo y nafta, encontradas en estudios experimentales registrados en la literatura.
- Realizar un análisis de sensibilidad para el modelo matemático, que describa el comportamiento general del reactor catalítico.
- Elaborar una pre-factibilidad técnico - económica del sistema de oxidación catalítica a partir del análisis de indicadores económicos como el Valor Presente Neto y Tasa Interna de Retorno.
- Elaborar una simulación en estado estacionario del proceso general, como un bosquejo preliminar del comportamiento de la unidad depuradora de vapores

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1. ANTECEDENTES

La protección del medio ambiente se ha basado durante un largo periodo de tiempo, en la adopción de medidas correctoras, hoy en día el principio básico de la política de protección del medio ambiente es el de prevención, con el cual se implementan ajustes que se anticipen en lo posible a la aparición del problema.

Muchas investigaciones han centrado su interés en una tecnología alternativa que ha demostrado ser una de las técnicas más eficaces y económicas para la solución de la problemática ambiental, denominada oxidación catalítica, la cual permite operar a menores temperaturas que la combustión térmica, además, ocurre sin presencia de llamas, lo que genera un mejor control de la temperatura. Estas características, permiten obtener un notable ahorro de combustible. Sin embargo, aunque este aspecto resulte ser una gran ventaja, sus aplicaciones han sido limitadas debido al riesgo de desactivación del catalizador.

Boreskoven 1987 pretendió demostrar las ventajas que se logran con la operación de un reactor en condiciones de estado no estacionario. El estudio introduce este tipo de operación en la purificación de aire contaminado mediante la oxidación catalítica en un reactor empacado adiabático con flujo reverso periódico. Donde es posible lograr un proceso auto térmico aún a muy pequeñas concentraciones de contaminantes (Boreskov, J. 1987).

Mazzarino planteó la oxidación catalítica de compuestos simples y mezclas de compuestos orgánicos volátiles en un reactor monolítico y sus resultados experimentales mostraron que los datos de conversión de compuestos simples podrían ser insuficientes para predecir el comportamiento real del reactor cuando

se oxidan mezclas de compuestos orgánicos (Mazzarino. I., Baerresi A.A *1993)*.

Por su parte Van de Beld y colaboradores estudiaron el comportamiento de un reactor empacado adiabático con flujo reverso periódico; mediante modelos de cálculo, tanto heterogéneo como pseudo homogéneo, mostraron que se puede obtener un alto grado de conversión en un proceso auto térmico aún con incrementos muy bajos de la temperatura adiabática. En otro trabajo de estos autores se realizó un estudio experimental sobre la combustión catalítica de una mezcla muy pobre en un reactor con flujo reverso equipado con un calentador eléctrico interno, utilizando como reactivosel etileno y el propano así como sus mezclas. Los resultados experimentales mostraron que el calentador eléctrico interno se puede usar exitosamente para oxidar completamente mezclas muy pobres en las que no es posible mantener un proceso auto térmico por si misma (Cunill& Van de Beld et. al, 1997).

Una posibilidad de obtener un eficiente contacto entre un flujo gaseoso pobre en VOC y el catalizador de oxidación es mediante la utilización de membranas catalíticas porosas. Pina realizó el estudio de la combustión del tolueno usando membranas catalíticas de platino sobre alúmina operando en el régimen de difusión de Knudsen. En el trabajo se logra la combustión completa del tolueno y metil-etil cetona como únicos componentes en una mezcla binaria con concentraciones entre 100 y 7000 ppm. Las membranas trabajan eficientemente permitiendo la total destrucción de los VOC a bajas temperaturas (Pina & Santamaría, 1997).

El programa de investigación de la Universidad de Valencia junto con Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET) han desarrollado estudios para la obtención de nuevos catalizadores utilizando metales nobles tales como platino, platino combinado con vanadio o paladio soportado en alúmina, Asimismo, se probaron también diferentes soportes tales como el SiO_2, TiO_2, SnO_2, o el ZrO_2,

pese a que estos tipos de catalizadores han demostrado ser más activos para una oxidación completa, su elevado costo ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales, por lo tanto se ha estudiado la actividad catalítica de otros óxidos metálicos tales como el cobalto, el molibdeno y el wolframio soportados sobre alúmina, demostrándose que su actividad es muy inferior comparada con la de un catalizador de platino o paladio.

Últimamente, se han realizado estudios con catalizadores de óxidos metálicos, ejemplos de ellos son; CoO_x, MnO_x, CuO, Fe_2O_3, CeO_2, o el TiO_2; estos materiales son más económicos y tienen una mayor tolerancia al envenenamiento que los metales nobles. Pese a que inicialmente estos tipos de catalizadores presentaban actividades inferiores a las de los metales nobles, nuevas vías de síntesis o la combinación de dos diferentes óxidos metálicos han permitido el desarrollo de catalizadores más activos para la completa oxidación de los COV´s (Zengjan, H.G 2011).

Después de una amplia búsqueda bibliográfica, se concluye que en Colombia los estudios realizados acerca del tratamiento de efluentes gaseosos provenientes de productos como crudo y nafta están siendo orientados al uso de técnicas como lo combustión térmica tradicional, este método representa para las industrias una manera efectiva para solucionar la problemática generada por los vapores emitidos, sin embargo cabe resaltar que solo hasta el 2008 en Colombia se reglamentó mediante la resolución 909 las normas y estándares para las emisiones admisibles de contaminantes atmosféricos por fuentes fijas en el territorio nacional, esto de alguna manera obliga a las industrias a cumplir e implementar tecnologías más limpias y amigables con el medio ambiente que les permitan cumplir en su totalidad con tales normas y de esta manera reflejar su responsabilidad para con la sociedad.

Por otra parte las universidades del país en su constante búsqueda de la excelencia han desarrollado estudios significativos en el campo de la oxidación catalítica orientados al desarrollo, preparación, obtención y eficiencia de diferentes catalizadores (metálicos, bimetálicos, mixtos) , con lo cual se pretende un mejor desempeño del proceso de depuración de vapores, conviniendo reflejar un aumento en la aplicabilidad e implementación de tal tecnología en las industrias del proceso del país y obtener de esta manera un mejor entorno en nuestro estado.

2.2. ESTADO DEL ARTE

Desde principios del siglo XX se han venido realizando muchas investigaciones acerca de la combustión, pero es más o menos hacia la mitad del siglo, cuando se evidencia una fuerte contaminación atmosférica, obligando a los gobiernos y las industrias de procesos petroleros a comprometerse de lleno con la protección del medio ambiente, para cumplir con las visiones propuestas a largo plazo. La remoción de VOC's por combustión, representa uno de los tópicos más trascedentes en el desarrollo de grandes e importantes investigaciones, pues son estas las que orientan a las industrias a incorporar nuevas tecnologías que reduzcan las fuertes emisiones a la atmósfera.

Por otro lado, en las universidades colombianas, se observan pocos avances investigativos que ensayen el tratamiento de efluentes gaseosos contaminantes, como opción para mejorar algunas problemáticas concebidas en la industria química y de procesos; no obstante, sigue la preocupación en la educación por incorporar prácticas aplicativas con las que sus estudiantes se puedan enfrentar en el mundo y a su carrera profesional.

La Universidad de Antioquia ha intentado abordar el tema de oxidación catalítica de α-pineno con metiltrioxorenio (MTO), poniendo a consideración el desempeño

del catalizador, en resinas de polivinilpiridina (PVP) y copolímeros en suspensión. En el estudio se destacó, luego de los análisis propuestos, que había presencia de renio (Re) en la estructura de catalizador y con éste, se observaba una mejora en la actividad del mismo.

Además, se señaló que la oxidación del soporte disminuyó la presencia del MTO. Los catalizadores se evaluaron en la oxidación de α-pineno con peróxido de hidrógeno. Paralelo a esto los catalizadores soportados en PVP, mostraron bajas conversiones de α-pineno; sin embargo la selectividad por el mismo fue muy alta, logrando porcentajes hasta del 92%; notándose así, que los resultados no fueron muy favorables para la experimentación realizada (González, Villa, Gelbard, & Montes, 2004).

Por su parte la Universidad Nacional adelantó en 2010, estudios donde se emplearon extruidos de AlFe-PILC en la oxidación catalítica de Fenol, como catalizadores en medio acuoso, puntualizando que la preparación de los aceleradores de reacción en fase activa, afecta la actividad intrínseca del catalizador; en el trabajo se determinaron la resistencia mecánica y estabilidad química del catalizador, tanto así, que se registraron las limitaciones en los fenómenos difusionales por el efecto de la aglomerción, se observó además que los catalizadores presentaron un factor de efectividad menor a 1, demostrando que la reacción se ve limitada por la difusión intrapartícula(Sanabria, Molina, & Moreno, 2010).

2.2.1. Depuración de vapores por oxidación catalítica

Las experiencias desarrolladas para controlar el impacto ambiental, son una continuación de las técnicas tradicionales utilizadas en la industria de procesos. En el año 2007 se realizaron estudios acerca de los métodos para que se llevaran a cabo reacciones de oxidación; la propuesta de Dalmon y co-investigadores reporta cuatro (4) aplicaciones de la oxidación, mediante el uso de un reactor

catalítico de membrana, se muestra esta técnica como una de las mejores para la industria, jugando un rol muy importante por la eficiencia presentada, pues hace uso de un empaque en forma de membranas que le confieren a este proceso buena actividad (Dalmon, Cruz, Farrusseng&Iojoiu, 2007).

Lifeng Wang y colaboradores en 2008, describe el diseño de una estructura catalítica de platino (Pt), soportado en aluminio para el tratamiento de VOC's-principales componentes de los vapores de crudo y nafta-, apoyándose en el hecho de que la combustión catalítica es una de las maneras más efectivas para contrarrestar las fuertes emisiones de compuestos orgánicos volátiles; cabe señalar que para llevar a cabo este proceso se usan dos tipos de catalizadores: metales nobles que poseen una excelente actividad, pero son muy costosos y estructuras de metales a base de óxidos soportados en platino (Pt) o paladio (Pd) que son más baratos, pero con menor actividad, sin embargo les confiere la propiedad de ser muy selectivos al momento de tratar COV's(Wang &Sakurai, 2008).

Estudios experimentales, como los realizados por XuZhai, JieYao y colaboradores, dieron muestra del tratamiento que se les puede dar a compuestos inorgánicos susceptibles de pasar a la atmósfera en forma de gases y generar un grave impacto ambiental. La investigación detalla la oxidación catalítica selectiva, para reducir la formación de óxidos de nitrógeno con amoníaco (NH_3) soportado en catalizadores de Óxido de Vanadio(V_2O_5), Dióxido de Titanio(TiO_2) y Alúmina (Al_2O_3), Los resultados muestran que el componente activo es distribuido uniformemente sobre el catalizador, formándose una sola capa y alta selectividad catalítica, atribuyéndola a la interacción entre el TiO_2 y el V_2O_5(Zhai&Yao et. al, 2009).

2.2.2. Optimización de los procesos de tratamiento de vapores

La mejora de los procesos de limpieza de vapores ha ido en gradual crecimiento. Tanto así, que se han desarrollado varias técnicas de diferente naturaleza que permiten considerarse como tecnologías emergentes en lo que respecta a la remoción de emisiones contaminantes. La Tabla 1**,** resume los estudios de optimización de los procesos de tratamiento de vapores:

Tabla 1. *Tecnologías actualmente aplicadas para depuración de vapores.*

NOMBRE DE LA TECNOLOGÍA	RESUMEN	INNOVACIÓN Y/O OPTIMIZACIÓN	*REFERENCIA*
Sistema de Oxidación térmica sin llama para reducir NO_x y COV's	Con este sistema se elimina el 99% de los COV's. Esta tecnología se desarrolla actualmente para un proceso específico que es el de la fabricación de célula solar, el cual genera los vapores contaminantes y fácilmente emitidos a la atmósfera.	Utilizan un oxidante que promueve la destrucción de los VOC's lo que elimina la necesidad de recoger y de disponer de esta "basura" en un proceso separado (quema).	*Patente desarrollada por Despatch Industries® Disponible en: Directy Industries*
Sistemas de Oxidación térmica con recuperación	Consiste en colocar un horno que caliente la mezcla de contaminantes. Para depurarlos, se instalan "camas" de material cerámico.	El horno utiliza un material cerámico, capaz de aprovechar calor del material; indicando que un nivel de 1,0% de VOC's es suficiente para proporcionar energía a la oxidación.	*Simulations and optimization on the regenerative oxidation thermal of volatile organics compounds* Choi&Yi, et. al, 2000

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

2.3. MARCO TEÓRICO

2.3.1. MARCO CONCEPTUAL

❖ **Fundamentos de la Combustión**

La reacción de combustión se basa en la reacción química exotérmica de una sustancia o mezcla de sustancias llamada combustible con el oxígeno. Es característica de esta reacción la formación de una llama, que es la masa gaseosa incandescente que emite luz y calor, que está en contacto con la sustancia combustible.

La reacción de combustión puede llevarse a cabo directamente con el oxígeno o bien con una mezcla de sustancias que contengan oxígeno, llamada comburente, siendo el aire atmosférico el comburente más habitual.

La reacción del combustible con el oxígeno origina sustancias gaseosas entre las cuales las más comunes son dióxido de carbono (CO_2) y Agua (H_2O);se denominan en forma genérica productos, humos o gases de combustión. Es importante destacar que el combustible solo reacciona con el oxígeno y no con el nitrógeno, el otro componente del aire. Por lo tanto el nitrógeno del aire pasará íntegramente a los productos de combustión sin reaccionar.

Las reacciones químicas que se utilizan en el estudio de las combustiones técnicas tanto si se emplea aire u oxígeno, son muy sencillas y las principales son:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \text{(Ec. 1)}$$

$$CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \text{(Ec. 2)}$$

$$H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{(Ec. 3)}$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad \text{(Ec. 4)}$$

$$SH_2 + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O \quad \text{(Ec. 5)}$$

La reacción que caracteriza la oxidación de hidrocarburos es la siguiente:

$$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2} H_2O \quad \text{(Ec. 6)}$$

De la cual se relaciona lo siguiente:

- 1 kmol de C_nH_m requiere para su combustión (n+ m/4) kmol de oxígeno, produciéndose n kmol de dióxido de carbono y m/2 kmoles de agua.
- En caso de que las especies químicas que se encuentren en fase gaseosa, se puede hacer la aserción de las unidades, es decir, los kilomol (kmol) se pueden sustituir por metros cúbicos (m^3). (Martínez, 2005)
- Dado que la cantidad del hidrocarburo (combustible) equivale a (12*n+m) kg, la del oxígeno a 32 kg, el dióxido de carbono a 44 kg y la del agua a 18 kg, podríamos establecer que la combustión de 1kg de C_nH_m requiere del consumo de:

$$\frac{8(4n+m)}{12n+m} kg/O_2 \quad \text{(Ec. 7)}$$

$$\frac{44n}{12n+m} kg/CO_2 \quad \text{(Ec. 8)}$$

$$\frac{9m}{12n+m} kg/H_2O \quad \text{(Ec. 9)}$$

La reacción de combustión (Ecuación 6), proporciona la cantidad de oxígeno necesario para que se lleve a cabo la combustión cuando se está trabajando con una base de cálculo de 1 kg de combustible, por esto se denomina como oxígeno mínimo ($O_{mín}$); en casos donde el oxígeno es provisto por el aire, suele designarse como aire mínimo ($A_{mín}$) la cantidad de aire seco que lo contiene. Debido a que la

proporción suministrada de oxígeno en el aire es de 21% v/v (en volumen), el volumen de aire mínimo se obtendrá, multiplicando el volumen de oxígeno mínimo por un valor constante que corresponde a 4,76 ($A_{mín}$= 4,76 $O_{mín}$).

Vapores generados por el petróleo y la nafta

El petróleo crudo es un compuesto de estructura compleja, formado por una amplia mezcla de hidrocarburos, cuya composición exacta y propiedades físicas varían según sea su origen; cuando se transporta y almacena por vía oleoducto, se crea una presión que estimula la formación de vapores, dentro de los que se encuentran los de cadenas saturadas que son más susceptibles a formar gases, dada su alta presión de vapor.Entre ellos encontramos algunos COV's:

- Metano (CH_4)
- Etano (C_2H_6)
- Algunas trazas de Benceno (C_6H_6)
- Propano(C_3H_{10})

Propiedades de los compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles o COV's (por sus siglas en español), se definen como aquellos compuestos cuya presión de vapor supera los 0.01 kPa a 293.15 K (20ºC), es decir, que se convierten con facilidad en vapores o gases debido a su marcada volatilidad a condiciones ambientales.

Dentro del término compuestos orgánicos volátiles se incluyen una amplia variedad de compuestos orgánicos: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y halogenados, aldehídos y cetonas, alcoholes, glicoles, éteres, fenoles y otros, que constituyen la mayoría de los compuestos peligrosos en el aire.(Martínez & Colmenares et. al, 2009).

Estos compuestos tienen características definidas que hacen que se diferencien de otras sustancias y su reconocimiento sea fácil. Dentro de estas propiedades se encuentran:

- ***Volatilidad:*** Son compuestos que se evaporan rápidamente y pasan a la atmósfera con facilidad.
- ***Inflamabilidad:*** Arden rápidamente cuando tienen contacto con el aire.
- ***Toxicidad:*** Varía con cada componente, pero resultan muy tóxicos a mediano plazo, pues provocan efectos negativos en el ser humano (generan irritaciones en el sistema respiratorio, ocasionan alergias en la piel y producen mareos y náuseas),a largo plazo pueden ocasionar enfermedades neurológicas y cancerígenas.

Tecnologías a base de combustión para tratamiento de vapores

Las tecnologías que se han destacado y que son consideradas derivadas de la combustión son:

- **Oxidación térmica recuperativa y regenerativa:** La primera consiste en la remoción de gases contaminados, sometidos a una alta temperatura, durante un tiempo suficiente que provoca la oxidación de dichos gases. Para lograr la depuración se combinan temperaturas elevadas, comprendidas en el rango de 750 y 1200ºC, que completen la acción oxidante, favorecida por un flujo turbulento de gases que garantizan perfecto mezclado de todos los componentes, con una eficiencia del 95 %. Por su parte, la oxidación térmica regenerativa se caracteriza por la incorporación de dispositivos que tienen la capacidad de recuperar el calor de los gases limpios, estos regeneradores están hechos de material cerámico que acumulan el calor de la corriente gaseosa efluente de la cámara de combustión.

Estas unidades de oxidación térmica recuperativa y regenerativa, consumen menos combustible, gracias a su marcada eficiencia (93% rendimiento) a causa de la recuperación de calor (aproximadamente el 40%), y tienen bajos costes de mantenimiento y larga duración del equipo (De la Fuente & Gutiérrez et. al, 1998).

- **Oxidación catalítica:** Es un proceso destructivo similar a la combustión térmica, con la diferencia que se lleva a cabo a bajas temperaturas por la presencia de un catalizador. Las temperaturas de operación fluctúan entre los 250-400ºC, otorgando un menor consumo de energía pues la oxidación se da a bajas temperaturas, lo que permite menor posibilidad de formar subproductos como CO y NO_x (Condorchem Envitech, 2013).

2.3.2. Oxidación Catalítica

Características principales de la oxidación catalítica

La oxidación catalítica, conocida también como postcombustión catalítica o"*afterburning"* es un tecnología cuyo objetivo es el de remover la acción contaminante de algunos hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles, usando una temperatura de oxidación muy por debajo, contrastada con la oxidación térmica lo que favorece la no formación de óxidos de nitrógeno (NO_x).

El "afterburning" es llevado a cabo en presencia de un catalizador que puede ser de Platino (Pt), Paladio (Pd), Manganeso (Mn), Cobre (Cu) o Cromo (Cr); soportado en un material cerámico o aleaciones. Los catalizadores convencionales contienen Bario (Ba) estabilizado con Alúmina.

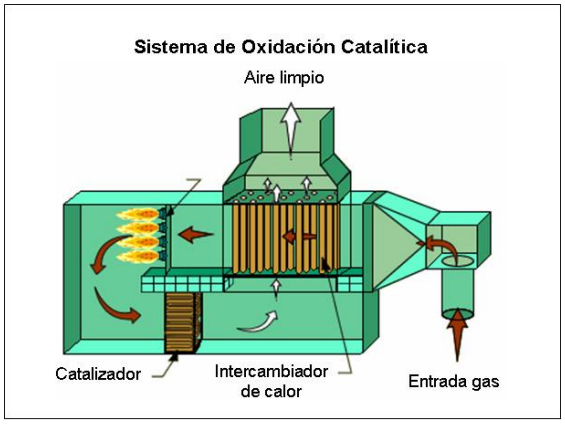
En contrapartida, los catalizadores con el tiempo van perdiendo su eficacia y deben ser repuestos cada 2-5 años, lo que supone un coste de gestión del catalizador agotado como residuo y además un coste de adquisición del nuevo

catalizador. La eficiencia de depuración de los sistemas catalíticos suele ser superior al 98%. (Arana, 2010)

Principio del proceso

El arranque del proceso se efectúa cuando un ventilador aspira aire ambiente y aire contaminado, alimentándolo a un intercambiador de calor aprovechando el calor que cede los vapores depurados o gas limpio, procedente del reactor; posteriormente en una cámara de combustión se lleva hasta la temperatura deseada por el reactor, oxidándose en un catalizador a dióxido de carbono y agua. La reacción tiene lugar en un reactor empacado (PBR- *packedbed reactor),* diseñado especialmente para que se complete la oxidación. En caso que se trabajen altas concentraciones de contaminantes, es posible que se active algún dispositivo auto térmico, es decir, que para la transformación de agentes contaminantes no se requiere de energía adicional.

Figura 1. Diagrama de Proceso de Oxidación catalítica



Fuente: Servicios, Sistemas y Tecnologías Ambientales

2.3.3. Diseño de reactores

Fundamentos del diseño de reactores

La combinación de los procesos físicos y químicos a los efectos del diseño del reactor se hace recurriendo a las ecuaciones de las leyes de conservación de la materia y la energía para cada tipo de reactor. Para el diseño del proceso debe disponerse de información proveniente de diferentes campos: termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transmisión de calor y transporte de materia.

Cinética de las reacciones heterogéneas y catalíticas

En una reacción heterogénea se tienen sustancias y fluidos en diferentes estados de agregación, comúnmente puede ser entre un sólido y un gas, por lo tanto se puede decir que son reacciones que ocurren entre un fluido y un sólido, también se denominan procesos heterogéneos, donde es muy probable que se desarrollen reacciones catalíticas.

Las ecuaciones de los reactores tubulares, se desarrollan en base al volumen de reactor, que podría considerarse como el volumen de reacción, para llegar a las ecuaciones de diseño de reacciones heterogéneas y de tipo catalíticas podemos realizar un simple analogía donde se reemplaza en el balance molar el término ($-r_A$)V por el término ($-r_A$)'W, es decir;

$$(-r_A)'W = \frac{mol}{(tiempo)(masa\ de\ catalizador)}(masa\ de\ catalizador) \qquad \text{(Ec. 10)}$$

Para un reactor tubular (PFR) en el que se lleva a cabo una reacción de tipo homogénea la ecuación de diseño en su forma diferencial es la siguiente;

$$F_{A0}\frac{dX}{dV} = (-\mathrm{r_A}) \qquad \text{(Ec.11)}$$

Si realizamos una analogía con las reacciones en fase heterogénea o de tipo catalítica la ecuación de diseño se convierte en;

$$F_{A0}\frac{dX}{dW} = (-r_A{}') \qquad \text{(Ec. 12)}$$

La obtención de la ecuación de diseño para un reactor catalítico se realiza de la misma forma que para un reactor de flujo pistón para reacciones de tipo homogéneo, simplemente se sustituye el volumen de control por el peso o masa del catalizador.

En el caso en el que la caída de presión a lo largo del reactor sea despreciable de igual forma que la desactivación del catalizador la forma integral de la ecuación de diseño para un reactor de lecho fijo catalítico se puede escribir de la siguiente forma:

$$W = F_{A0}\int_0^X \frac{dX}{(-r_A{}')} \qquad \text{(Ec. 13)}$$

Catalizadores sólidos

La catálisis industrial hace parte de los llamados procesos heterogéneos, caracterizados por la existencia de una fase fluida y una sólida. Las velocidades de las reacciones químicas están influenciadas por distintos elementos que no alteran los resultados del proceso, sin embargo, aunque este material permanezca con las mismas propiedades no significa que no tomen parte en la reacción. Por lo tanto su acción se puede sustentar en el hecho de que aumenta la velocidad de reacción debido a que hace posible un mecanismo alterno, el cual tendrá en cada etapa una menor energía libre de activación que la que tendría el proceso en ausencia del catalizador.

El producto deseado en una operación industrial se puede obtener mediante una óptima selección del catalizador para un determinado proceso o actividad. Quizás uno de los parámetros más importantes para realizar tal elección sea la selectividad del catalizador, siendo un factor de efectividad su área superficial que por lo general se encuentra en un orden de 5 a 1000 m^2/g con la presencia de una cantidad innumerable de poros que pueden afectar la velocidad de reacción gracias a su estructura y geometría, en ocasiones cuando no es recomendable usar catalizadores con alta área superficial se dispersa en una serie de portadores (soportes), entre los más comunes el gel de Sílice y Alúmina y de esta forma se aumenta su área superficial.

Los catalizadores estudiados para hacer comparaciones y justificar la selección, fueron los compuestos de cobre, soportados en Alúmina y Circón, se evidenció que pese a que poseían propiedades altamente activas con relaciones de peso pequeñas de cobre, tenían una pronunciada selectividad hacia la formación de productos de combustión incompleta como monóxido de carbono y una porción pequeña de agua, y para ello era necesaria una conversión a CO_2. Por su parte, las estructuras de cobre soportadas en zircón (Cu/ZrO_2), poseían una excelente actividad; sin embargo, el soporte debía someterse a un acondicionamiento previo con impregnación y dopaje provocado por hierro, manganeso, carbón activado y algunos nitratos. A lo anterior se le suma, que pese a ser un material ampliamente usado posee baja área superficial produciendo un inconveniente cuando los sistemas catalíticos requieren que las fases activas estén altamente dispersas sobre la superficie del soporte (Aguila et al., 2010).

Los catalizadores más utilizados para la combustión de COV son los metales nobles principalmente Pt y Pd, donde la actividad catalítica depende de varios factores: en el soporte, el catalizador y condiciones de reacción. Los catalizadores de metales nobles presentan una mayor actividad para la oxidación de NO,

metano y olefinas, resultando ser más activos para la oxidación de las parafinas que contienen tres o más átomos de carbono.

La actividad de los catalizadores de metales nobles (Pd, Pt, Rh) soportados durante la combustión de compuestos orgánicos volátiles depende considerablemente de la acidez del soporte.

El Trióxido de Aluminio (Al_2O_3), más conocido como Alúmina, se empleó gracias a que posee la ventaja de no reducirse con Hidrógeno, presentando una elevada área específica y alta temperatura de fusión (2000°C) lo cual repercute en su marcada estabilidad térmica. La ventaja más grande es que logra una conversión de metano a Dióxido de Carbono hasta de un 95 % (Garetto&Apesteguía, 2001).

Configuración del Reactor catalítico

Es cierto que la mayoría de los reactores catalíticos, son operados en estado estacionario, sin embargo, las condiciones óptimas para su funcionamiento resultan en estado no estacionario, por lo tanto a sabiendas de la necesidad de operar a escalas más eficientes se han venido planteando procesos en estado no estacionario, lo que crea variaciones periódicas de temperatura, composición y otros parámetros en la alimentación del reactor. Cuando estas variaciones se llevan a cabo en un reactor catalítico heterogéneo se derivan algunos efectos positivos debidos principalmente a dos factores:

- Las propiedades dinámicas del catalizador (aumento de la selectividad y la actividad con respecto a la operación estacionaria.)
- Las características dinámicas de la totalidad del reactor: formación de perfiles de composición y temperatura óptimos, muchas veces difícilmente alcanzables en régimen estacionario.

Si la reacción química libera una gran cantidad de energía, es común utilizar reactores multitubulares, donde tubos en paralelo inmersos en un fluido de enfriamiento llevan a cabo la reacción, lo que proporciona un área de transferencia de calor para facilitar el control de la temperatura de reacción. La oxidación de hidrocarburos representa un grupo importante entre las reacciones petroquímicas que se llevan a cabo en este tipo de sistemas(Salomons, Hayes, Poirier, & Sapoundjiev, 2004). La oxidación parcial de orto-xileno a anhídrido ftálico es una de las reacciones más importantes en su tipo y puede ser también una de las más difíciles de manejar en esta clase de procesos catalíticos debido a:

- La alta cantidad de energía generada por la reacción.
- El riesgo de la formación de mezclas explosivas del orto-xileno con el aire a relaciones mayores al 1%.
- La sensibilidad de la reacción a cambios en las condiciones de operación.
- Los riesgos de que la reacción se salga de control con los consiguientes problemas de seguridad.
- Las altas temperaturas que se requieren para llevarla a cabo (350 a 400 °C).
- El deterioro irreversible del catalizador a temperaturas moderadamente altas (500 °C).

Por su parte, el metano es uno de los hidrocarburos más difíciles de reaccionar, en efecto necesita de altas temperaturas para oxidarlo, y sus emisiones fugitivas están disueltas en la atmósfera, para lo cual la oxidación catalítica es muy lenta y sólo se puede lograr la eficacia de la misma con un precalentamiento del sólido únicamente (catalizador) como etapa previa de arranque.

2.3.4. Prefactibilidad económica

La evaluación económica de proyectos tiene por objetivo identificar las ventajas y desventajas asociadas a la inversión en una propuesta antes de la implementación del mismo, es un método de análisis útil para adoptar decisiones racionales ante diferentes alternativas. En la etapa de la evaluación económica se procede a seleccionar y calcular los indicadores para decisiones de inversión apropiados tales como el valor actualizado de los beneficios netos (VAN), la tasa interna de retorno del proyecto (TIR), Costo Anual Uniforme Equivalente (CAUE) estos indicadores calculados se someten a un análisis de riesgo e incertidumbre.

VAN: El valor actual neto, también conocido como valor actualizado neto, es un procedimiento que permite calcular el valor presente de un determinado número de flujos de caja futuros, originados por una inversión. La metodología consiste en descontar al momento actual (es decir, actualizar mediante una tasa) todos los flujos de caja futuros del proyecto. A este valor se le resta la inversión inicial, de tal modo que el valor obtenido es el valor actual neto del proyecto.

El método de valor presente es uno de los criterios económicos más ampliamente utilizados en la evaluación de proyectos de inversión. Consiste en determinar la equivalencia en el tiempo 0 de los flujos de efectivo futuros que genera un proyecto y comparar esta equivalencia con el desembolso inicial. Cuando dicha equivalencia es mayor que el desembolso inicial, entonces, es recomendable que el proyecto sea aceptado.

La fórmula que nos permite calcular el Valor Actual Neto es:

$$VAN = \sum_{i=1}^{n} \frac{V_t}{(1+i)^t} - I_0 \qquad \text{(Ec. 14)}$$

Donde;

V_t representa los flujos de caja en cada periodo t.

I_0 es el valor del desembolso inicial de la inversión.
*t*es el número de períodos considerado.
El tipo de interés es *i*.

TIR: Es aquella tasa que hace que el valor actual neto sea igual a cero, algebraicamente corresponde a la siguiente ecuación:

$$VAN = 0 = \sum_{i=1}^{n} \frac{BN_i}{(1+TIR)^1} \qquad \text{(Ec. 15)}$$

Donde:
VAN: Valor Actual Neto
BN_i: Beneficio Neto del Año
TIR: Tasa interna de retorno

La regla para realizar una inversión o no utilizando la TIR es la siguiente:

Cuando la TIR es mayor que la tasa de interés, el rendimiento que obtendría el inversionista realizando la inversión es mayor que el que obtendría en la mejor inversión alternativa, por lo tanto, conviene realizar la inversión:

- Si la TIR es menor que la tasa de interés, el proyecto debe rechazarse.
- Cuando la TIR es igual a la tasa de interés, el inversionista es indiferente entre realizar la inversión o no.
- TIR > i => realizar el proyecto
- TIR < i => no realizar el proyecto
- TIR = i => el inversionista es indiferente entre realizar el proyecto o no.

En conclusión se puede decir que la TIR determinar cuál es la rentabilidad del proyecto y basado en el VAN sabemos si esta rentabilidad realmente está generando riqueza o destruyéndola, puesto que si está por debajo de cero quiere decir que sería inviable empezar con el proyecto, por el contrario si el VAN es

positivo es una gran herramienta para la toma de decisiones por parte del inversionista.

CAUE: El Costo anual equivalente es utilizado en la evaluación de proyectos de inversión y corresponden a todos los ingresos y desembolsos convertidos en una cantidad anual uniforme equivalente que es la misma cada período. Este criterio de evaluación es útil en aquellos casos en los cuales la TIR y el VAN no son del todo precisos.Su fórmula está dada por:

$$CAUE = VAN * \frac{(1+i)^n * i}{(1+i)^n - 1} \quad \text{(Ec. 16)}$$

Donde:

i = tasa de interés

n = Corresponde al número de periodos a evaluar

Legislación Colombiana para el control de emisiones atmosféricas

La legislación y multas ambientales son una manera implementada por los estados, con el fin de regular la acción de la industria y su impacto en la naturaleza.

En Colombia, la regulación de las emisiones atmosféricas está enmarcada en la resolución 0886 del 27 de julio de 2004, la cual dispone en el Artículo 3., los límites de emisión de contaminantes generales, para fuentes de incineración o combustión en un promedio de concentraciones no superiores a las estipuladas en dicho artículo, tal y como se resume en la Tablas 2, 3 y 4, respectivamente:

Tabla 2.Límites de emisión máximos permitidos y parámetros para contaminantes generales

Contaminante	Periodo	Unidad	Límites máximos permitidos		
			Capacidad planta de depuración		
Rango de temperatura de operación (°C)			Igual o mayor a 500 kg/h	Menor a 500 y mayor o igual a 100 kg/h	Menor a 100 kg/h
			350	300	250
Tiempo de residencia en el equipo			No menor a 2 segundos		
Hidrocarburos totales HC, dados como Metano	Promedio diario	mg/m^3	10	10	15
	Promedio Horario	mg/m^3	20	20	30
Sistema de Monitoreo			Se deben realizar tomas continualas 24 horas o periodos de operación diarios con tomas cada 15 minutos. Se debe hacer análisis cada 4 meses		

Fuente: *(Ministerio de medio ambiente, vivienda y desarrollo territorial, 2004)*

Tabla 3 Niveles máximos permisibles de exposición para contaminantes no convencionales con efectos cancerígenos

Contaminante no Convencional	Límite máximo Permisible	Tiempo de exposición
Benceno	5 mg/m^3	1 año
Hidrocarburos totales expresado como Metano	1,5 mg/m^3	4 meses
Tolueno	260 mg/m^3	1 semana

Fuente: *(Ministerio de medio ambiente, vivienda y desarrollo territorial, 2006)*

Tabla 4 Principales sustancias generadoras de olores ofensivos -umbrales-

Contaminante	Umbral	
	ppm (volumen)	$\mu g/m^3$
Etil mercaptano (C_2H_5SH)	0.0002	0.5
Metil mercaptano (CH_3SH)	0.002	3.9
Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	0.005	7.0

Fuente: *(Ministerio de medio ambiente, vivienda y desarrollo territorial, 2006)*

Por último, se trata de emitir una opinión fundada sobre la bondad del proyecto, que se ha sometido a evaluación y sugerir una decisión que puede ser abandonar, postergar, ejecutar o realizar un estudio de mayor profundidad. Junto con la conclusión se deberá dejar establecidos los supuestos y restricciones más importantes que condicionan los resultados, además de señalar todos los aspectos constituyentes de beneficios o costos que no fueron considerados en el cálculo de los indicadores de rentabilidad ya sea por su ambigüedad o porque no fue posible cuantificarlos y valorizarlos.

3. METODOLOGÍA

3.1TIPO DE INVESTIGACIÓN

El tipo de investigación en el presente trabajo de grado fue de carácter mixto, ya que en primera instancia se realizó una extensa búsqueda bibliográfica, que permitió determinar la situación actual de la oxidación catalítica, catalizador a utilizar en el diseño del reactor y un modelo matemático que se ajustara a las condiciones y necesidades del proceso. Posteriormente, se desarrolló una investigación descriptiva, donde se pudo analizar e interpretar los datos obtenidos durante el desarrollo de la propuesta; de esta manera, lograr generalizaciones que orientaran a la resolución del problema presentado en el terminal Barú de Oiltanking Colombia.

3.2. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

3.2.1 Fuentes de información primaria.

Las fuentes primarias que permitieron el desarrollo de esta propuesta investigativa, fueron los datos obtenidos en los tiempos de la simulación del reactor catalítico desarrollada en MATLAB, los cuales relacionaron, comportamientos de concentración de gases contaminantes y los perfiles de temperatura en tiempos y espacios determinados; también hacen parte de este tipo de fuente de información, los costos de inversión contemplados en la evaluación económica, que permitieron calcular indicadores financieros.

3.2.2 Fuentes de información secundaria.

Los parámetros que sirvieron como plataforma para recolectar información, fueron las bases de datos de la Universidad de Cartagena, a saber: ScienceDirect, American ChemicalSociety (ACS) y Engineering Village, donde se adquirieron artículos científicos con estudios relevantes e información actualizada, relacionada con el diseño conceptual de reactores catalíticos para tratamiento de efluentes

gaseosos contaminantes, provenientes del crudo y nafta. También constituyen este tipo de información, las fichas técnicas, historiales y boletines suministrados por la empresa Oiltanking Colombia.

3.3 VARIABLES

Las variables que inciden y afectan directamente el comportamiento del reactor catalítico en el contexto de la simulación y análisis de sensibilidad se encuentran resumidas en la **Tabla 5**y son detalladas a continuación:

3.3.1 Variables Independientes: Tiempo de reacción, que hace referencia al tiempo de contacto de la fase solida con la fase gaseosa dentro del lecho catalítico. En el desarrollo de la simulación esta variable tomó diferentes valores establecidos en un rango dado en minutos.

La longitud del reactor, como se menciona en la Tabla 5, es una variable independiente de suma importancia, debido, a que afectó los fenómenos de trasferencia de masa y calor, presentes en las dos fases. Si, la longitud del reactor no es la adecuada, podría ocurrir un desequilibrio en el aprovechamiento y operación del lecho catalítico; cuando esta variable supera el rango determinado, se presenta un desperdicio del catalizador. Caso contrario, cuando la longitud es inferior a un valor adecuado, se presentan fallas en la selectividad del catalizador, ocasionado la saturación en los poros de las partículas sólidas, acumulación de fluido, y decaimiento en el fenómeno de transporte de materia, a causa de la insuficiente superficie de contacto.

3.3.2 Variables Intervinientes: Las variables intervinientes son aquellas propiedades o parámetros, que afectaron el comportamiento de la operación y no presentaron una variación considerable con el tiempo, ni con la longitud del reactor. Se concluyó, que si estas variables no hubieran

presentado los requerimientos específicos para la reacción, tendrían una incidencia directa en la respuesta de las variables dependientes. Entre ellas encontramos: porosidad del catalizador, energía de activación y superficie del catalizador.

3.3.3 Variables dependientes: Las variaciones con el tiempo y la longitud del reactor, fueron decisivas para interpretar el comportamiento del reactor. En primer lugar la concentración, que está íntimamente relacionada con la configuración y longitud del lecho catalizador; no obstante, se evidencia como una variable dependiente la masa del catalizador, que se puede calcular a partir del comportamiento de la mezcla dentro del reactor; por otro lado las temperaturas de la mezcla, chaqueta y fase solida o catalizador, cuya respuesta fue afectada por el tiempo y naturaleza de la reacción. En la Tabla 5 se relaciona la clasificación de las variables presentes en el caso de estudio**.**

Tabla 5. Operacionalización de las variables del proceso

TIPO DE VARIABLE	VARIABLE	DEFINICIÓN	INDICADOR	NOMENLATURA
Independiente	Tiempo	Período en que transcurre la reacción de oxidación	Minutos	Min
	Longitud del Reactor	Medida del largo del reactor	Metros	M
Dependiente	Concentración de la mezcla gaseosa	Cantidad de vapores de crudo y nafta generados	Kilogramo por metro cúbico	Kg/m^3
	Temperatura del gas	Temperatura de la mezcla de vapores a lo largo del reactor	Kelvin	K
	Temperatura del catalizador	Temperatura lograda por la estructura catalizada a lo largo del reactor	Kelvin	K
	Masa de catalizador	Hace referencia al peso y cantidad de catalizador requerido.	Kilogramo	Kg
Interviniente	**Temperatura de salida de la Chaqueta**	**Temperatura de salida del fluido de transferencia de calor**	**Kelvin**	**K**

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

3.4 PROCEDIMIENTO

3.4.1 Discriminación de reacción química catalizada.

Se inició con una búsqueda bibliográfica, cuyo objetivo fue compilar estudios experimentales reportados en la literatura científica de artículos relacionados con los desempeños de varios tipos de catalizadores adecuados para los procesos de limpieza de vapores, generados por la manipulación de sustancias como el crudo y la nafta, y de su hidrocarburo predominante: el metano.

Del estudio bibliográfico se conocieron entonces, las especies involucradas en las reacciones químicas. Así, en la oxidación catalítica de COV's, se identificaron reactivos y productos como: Metano, Etano, Oxígeno, Dióxido de carbono, agua y energía como producto de la combustión, y usada para efectos de aprovechamiento en unidades adyacentes. Luego de conocer la estequiometría de la reacción, se sugirió un mecanismo de reacción, basado en las isotermas de Langmiur por quimisorción de oxígeno, ya que resulta ser muy apropiado para efectos de oxidación catalítica de hidrocarburos; sin embargo, por limitaciones y especificaciones muy particulares en las variables de operación, no fue posible encontrar las reacciones, los calores de formación y las entropías, según lo demandaba el proceso. Razón por la cual, el mecanismo de reacción se recomienda, sea evaluado experimentalmente con los requerimientos del sistema, y a su vez se determinen las cinéticas de reacción, junto con las condiciones termodinámicas, para determinar los tiempos de aparición de cada especie involucrada en la oxidación; y así poder tener precisión al momento de emplear el catalizador, de acuerdo a su selectividad, por productos de combustión completa.

3.4.2 Análisis de sensibilidad para el comportamiento del reactor catalítico.

Luego de identificar previamente las variables incidentes en la respuesta de la operación, se realizó una detallada búsqueda bibliográfica de modelos matemáticos específicos para el diseño conceptual de un reactor catalítico. Las reacciones intervinientes, permitieron comprender además, de la estequiometria de los reactivos y productos, sus correlaciones principales en cuanto al desarrollo de fenómenos de transferencia de masa, calor y difusión.

El modelo seleccionado, que se ajusta para escala de laboratorio, se estudió en referencia a la complejidad que presentaba, resultando un sistema de ecuaciones diferenciales parciales parabólicas, cuya solución se dio a partir del método numérico *Método de líneas*, que convirtió las ecuaciones diferenciales parciales, en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's), facilitando el desarrollo del código secuencial en MATLAB, en el cual se consideraron, las condiciones de frontera para la explicación de los fenómenos intervinientes, y teniendo en cuenta que el modelo tuvo que ser adaptado para operación a escala industrial.

A partir de la simulación, se observaron las diferentes respuestas del sistema, mostrando, los perfiles de concentración de la mezcla de vapores, temperatura de la mezcla de vapores, temperatura de salida de la chaqueta y temperatura del catalizador, todo lo anterior, en función de la longitud del reactor. Posteriormente, se identificaron cada una de las variables sensibles presentes en la operación. De esta forma, se fueron cambiando algunos parámetros, hasta que se alcanzaran respuestas visibles y que se pudieran contrastar con la variación entre los mismos.

3.4.3 Pre-factibilidad técnico - económica del sistema de oxidación catalítica a partir del análisis de indicadores económicos como el TIR y VPN.

Se inició con el diseño preliminar del sistema, recopilando información que permitió identificar equipos críticos, es decir, aquellos que generan un efecto directo en el óptimo funcionamiento del proceso, luego se determinaron parámetros de operación tanto del proceso como de los equipos, además de una identificación inicial de los mismos. Posteriormente, se realizó una descripción del proceso, que culminó con la elaboración de un diagrama de instrumentación y proceso, sirviendo como guía para la conexión del equipo de combustión catalítica con los brazos de carga de los combustibles. Adicionalmente, se determinaron las condiciones críticas de operación, lo que permitió el análisis del impacto social, ambiental y técnico, que podría generar la operación del sistema de oxidación catalítica en el terminal de Oiltanking Colombia en Puerto Bahía ubicado en la Isla Barú.

Se determinó el costo total la de inversión del sistema de oxidación catalítica, mediante el método de orden de magnitud, y este a su vez fue desarrollado a través del uso de proyecciones con base en un solo parámetro, índice de costos y comparaciones con proyectos análogos. Estos cálculos fueron realizados manualmente. Por otro lado, parte de los costos anuales del proyecto, se pudieron determinar con información suministrada por el proceso de mantenimiento de Oiltanking Colombia. Con las cifras obtenidas para el costo total de inversión y el costo anual de operación se hallaron los indicadores económicos característicos de todo estudio financiero, Tasa Interna de Retorno (TIR), Valor Presente Neto (VPN) y Costo Anual Uniforme Equivalente (CAUE), además se resaltaron todos los beneficios que genera la implementación del proyecto y se obtuvo una conclusión a manera de recomendación que podrá ser tenida en cuenta, como un juicio preliminar, por los inversionistas o la compañía Oiltanking Colombia.

3.4.4 Simulación en Hysys del proceso en estado estacionario.

La simulación en estado estacionario se realizó, partiendo de los valores iniciales y finales de los criterios de operación; se tuvieron en cuenta los equipos críticos del proceso con el fin de determinar los tiempos en los cuales estos alcanzan la estabilidad, suministrando información importante para el diseño del sistema de control de la planta.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DELIMITACIÓN Y PLANTEAMIENTO DE LA REACCIÓN CATALIZADA

El uso de metano como carga al sistema de oxidación catalítica, se argumentó bajo la premisa de que es el hidrocarburo con mayor incidencia en el medio ambiente y causante de graves impactos a la atmósfera, además, que es el que primero se genera por la acción de los escapes en las tuberías de transporte de crudo y nafta. Con relación a los catalizadores, el uso de alúmina como material de soporte, se sustentó, estableciendo comparaciones entre varios tipos de catalizadores empleados para combustión de metano, mencionados en el apartado 2.3.3del presente documento. Los catalizadores de metales nobles como Platino y Paladio soportados en Alúmina tienen comportamientos diferentes; de acuerdo a las investigaciones, el paladio muestra excelente actividad para este tipo de procesos; sin embargo, era rápidamente desactivado en presencia de agua y azufre, por otro lado, el Platino, aunque no logra mantener la misma actividad que el Paladio, consigue mayor estabilidad a la desactivación por envenenamiento frente a la interacción con compuestos sulfurados, lo que demostró que la sulfatación del catalizador de Pt genera un incremento en la velocidad de oxidación de VOC's (Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2010, #30).

En efecto, se seleccionó el catalizador de platino (Pt) soportado en alúmina (Pt/Al_2O_3), debido a que reveló el mejor comportamiento, operación y eficiencia para el tratamiento óptimo de la mezcla de vapores, además de que constituye una opción viable, que permite alcanzar la combustión completa de los COV's a escala industrial con condiciones de operación equivalentes y similares a las de las composiciones de la mezcla tratada en Oiltanking Colombia, reduciendo

significativamente las emisiones atmosféricas contaminantes emitidas por la compañía.

4.1.1. Análisis estequiométrico

Se consideró que las reacciones químicas que debían ocurrir en el proceso de oxidación catalítica son las que se plantean a continuación:

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{Pt/Al_2O_3} CO_2 + 2H_2O\ \Delta H^0_{298} = -802\ kJ\ /mol \qquad \text{(Ec. 17)}$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2\ \Delta H^0_{298} = 206.1 \frac{kJ}{mol} \qquad \text{(Ec. 18)}$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \Delta H^0_{298} = 247.3\ kJ/mol \qquad \text{(Ec. 19)}$$

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \xrightarrow{Pt/Al_2O_3} 2CO_2 + 3H_2O\ \Delta H^0_{298} = -1428.29\ kJ\ /mol \qquad \text{(Ec. 20)}$$

Estudios experimentales han determinado que las reacciones de oxidación catalítica, que ocurren con frecuencia son las relacionadas en las ecuaciones 17 y 20, respectivamente (Martínez & García, 2009); citan además, que el catalizador de platino con soporte de alúmina (Pt/Al_2O_3), presenta una alta selectividad hacia productos de combustión completa, a lo que se concluye, que la oxidación incompleta se dará a condiciones de operación crítica como: límite de la vida útil del catalizador, cuando se reduzca la carga de oxígeno o haya exceso de hidrocarburo, se limite la alimentación de promotor de combustión o el catalizador pierda actividad.

Se evidenció entonces, que también existían limitantes en la reacción, provocadas por las restricciones termodinámicas, que surgen a partir de valoraciones en la energía libre de Gibbs, ya que determinan el orden en que las reacciones deben

ocurrir, abriendo la posibilidad de que se lleven a cabo las reacciones laterales descritas en las ecuaciones 18 y 19.

Pese a que el estudio termodinámico era de suma importancia para conocer los tiempos de aparición de cada una de las reacciones químicas anteriormente mencionadas, se necesitaban los calores de formación y las entropías de formación, calculadas a partir de las condiciones establecidas para la operación; asunto que se escapa del objeto de la presente investigación.

De igual forma y por cuestiones de que son reacciones muy específicas, a condiciones determinadas, no hay estudios experimentales que soporten las leyes cinéticas de las ecuaciones 17, 18, 19 y 20, ni hay puntos de referencia donde se diferencien las selectividades. De esta manera, se asumieron cinéticas de reacción elementales por quimisorción para las ecuaciones 17 y 19; dejando en claro la necesidad de realizar investigaciones que sustenten las velocidades de reacción, los esquemas termodinámicos y la selectividad.

4.1.2. Cinéticas de reacción

Para expresar la cinética, se reescribieron las ecuaciones estequiométricas 17 y 19, nombrando cada especie con una letra, de acuerdo a su aparición en la reacción, mostradas como sigue:

$$A + 2B \rightarrow C + 2D \qquad (\text{Ec. } 21)$$

$$A + C \rightarrow 2E + 2F \qquad (\text{Ec. } 22)$$

Se sugirió un mecanismo de reacción definido en la literatura (Conesa Ferrer, 2002), basado en las isotermas de Langmuir, el cual describe que en algunas ocasiones, para reacciones catalíticas de oxidación de hidrocarburos, la etapa predominante es la quimisorción de oxígeno en la partícula de catalizador.

Según lo referido, se concluye, que a pesar de que tiene validez y que en muchos casos llega a ser satisfactorio, no siempre los datos experimentales se ajustan al modelo. No obstante, para efectos de proponer un punto inicial para futuras investigaciones, que respalden la veracidad de este mecanismo, se plantearon las siguientes ecuaciones cinéticas para la reacción catalizada de nuestro interés:

Etapa 1: Enlace de oxígeno a la superficie del catalizador

$$\frac{Pt}{Al_2O_3} + O_2 \rightarrow O_2 - \frac{Pt}{Al_2O_3} \qquad \text{(Ec. 23)}$$

Etapa 2: Reacción química superficial

$$O_2 - \frac{Pt}{Al_2O_3} + CH_4 \rightarrow \left[CO_2 - \frac{Pt}{Al_2O_3}\right] \qquad \text{(Ec. 24)}$$

Etapa 3: Reacción de desorción

$$[CO_2 - Pt/Al_2O_3] \rightarrow CO_2 + \frac{Pt}{Al_2O_3} \qquad \text{(Ec. 25)}$$

Técnicamente, la separación del catalizador, de la etapa 3 puede llevarse a cabo en ciclones (instalados en el reactor) que despojen los remanentes de CO_2 depositado en la superficie del catalizador; garantizando su actividad.

Si el proceso de quimiadsorción de oxígeno es el que controla la velocidad de reacción, una vez se lleve a cabo la operación; se asume, que las etapas 2 y 3 serán muy rápidas y la ley cinética estará dada por:

$$\gamma_A = kC_{O_2}C_{Pt/Al_2O_3} \qquad \text{(Ec. 26)}$$

Cumpliéndose que:

$$C_T = C_{Pt/Al_2O_3} + C_{Pt/Al_2O_{3-}O_2} \quad \text{(Ec. 27)}$$

Al ser la reacción química superficial más rápida (etapa 2), ocurre que la concentración del catalizador/oxígeno será despreciable:

$C_{Pt/Al_2O_{3-}O_2} = 0$; así

$$C_{Pt/Al_2O_3} = C_T \quad \text{(Ec. 28)}$$

De acuerdo a las anteriores asunciones, la velocidad de reacción puede expresarse:

$$\gamma_A = K_1 C_{O_2} C_T = K_1^{'} C_{O_2} \quad \text{(Ec. 29)}$$

Quiere decir, que la cinética de reacción y la ley de velocidad son directamente proporcionales a la concentración de oxígeno que se une con la corriente de metano que se carga al reactor.

De lo anterior, se propone, que se elabore una evaluación por medio de metodologías experimentales de las cinéticas de reacción sugeridas; con el fin de probar si en realidad con las leyes de velocidad por quimisorción de oxígeno, la reacción se lleva a cabo satisfactoriamente.

En la Tabla 6**,** se describen las constantes de equilibrio para oxidación de metano a temperatura, T=298 K

Tabla 6. Constantes de equilibrio para oxidación de metano

CONSTANTES DE EQUILIBRIO	FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	UNIDADES
K_1	exp(-26830/T+30.114)	Bar^2
K_2	exp(4400/T-4.036)	Adimensional

Fuente:(Molina, Medina, Velázquez, & Posada, 2008)

4.2. COMPORTAMIENTOS DE LAS VARIABLES DE PROCESO DE OXIDACIÓN CATALÍTICA

❖ Planteamiento de asunciones

Los estudios experimentales registrados en la literatura, proporcionan análisis a escala de laboratorio, más no industrialmente; partiendo de esto, se decidió hacer el análisis de dos patrones matemáticos con propuestas similares: (Salomons, Hayes, Poirier, & Sapoundjiev, 2004) y (Marín, Hevia, Ordoñez, & Díez, 2005), pero con conocimiento, de que al ser experimentos a baja escala, iban a ser limitantes al momento de ajustarlos para la demanda de la operación a condiciones reales. A partir de su estudio, se seleccionó y delimitó el modelo matemático capaz de describir el comportamiento dinámico de la oxidación.

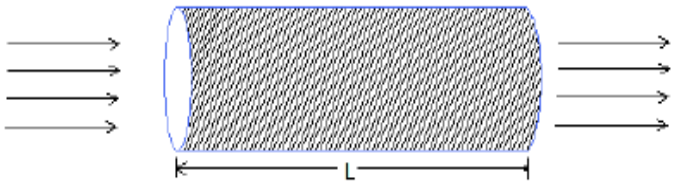
Se identificó de los balances de masa y energía, que estaban expresados alrededor de segmentos finitos a lo largo del reactor. Estas consideraciones dieron lugar a la ilustración de la operación, al intuir que la sustancia química (flujo de vapores contaminantes) a modelar estaba sujeta a decaimientos, es decir, su

velocidad decrece linealmente proporcional a la cantidad de sustancia química alimentada (Chapra & Canales, 2002).

❖ Formulación del modelo matemático

Se consideró que el proceso se llevaría a cabo en un reactor multitubular simple, como se muestra en la Figura 2, fijándose un solo punto de entrada y salida. Se admitió, que la operación debía ocurrir en estado no estacionario, donde intervenían las fases a contactar: una sólida, constituida por el catalizador y otra fluida constituida por el gas contaminante.

Figura 2. Reactor catalítico con estructura empacada



Fuente:(Molina, Medina, Velázquez, & Posada, 2008)

De acuerdo a esto, se seleccionó el modelo propuesto por Marín y colaboradores, el cual plantea el siguiente sistema de ecuaciones:

Balance de masa en la fase gaseosa

$$\frac{\partial y_G}{\partial t} = \frac{-\mu_0 \rho_{G0}}{\varepsilon \rho_G}\frac{\partial y}{\partial z} + D_{eff}\frac{\partial^2 y_G}{\partial^2 z} - a_G K_G (y_G - y_S) + \frac{\gamma_{AVG}^{ho}}{C_G} \qquad (\text{Ec. } 30)$$

Balance de energía en la fase gaseosa

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = \frac{-\mu_0 \rho_{G0}}{\varepsilon \rho_G}\frac{\partial T_G}{\partial z} + \frac{k_{Geff}}{\rho_G C_{PG}}\frac{\partial^2 T_G}{\delta z^2} - \frac{a_G h}{\rho_G C_{PG}}(T_G - T_S) - \frac{4h_{WS}}{\varepsilon D_R \rho_G C_{PG}}(T_G - T_W) + \frac{\gamma_{AVG}^{ho}\Delta H_R}{\rho_G C_{PG}} \quad (\text{Ec. } 31)$$

Balance de energía en la fase sólida

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = \frac{k_{Seff}}{\rho_S C_{PS}}\frac{\partial^2 T_S}{\delta z^2} - \frac{a_S h}{\rho_S C_{PS}}(T_S - T_G) - \frac{4h_{WS}}{(1-\varepsilon) D_R \rho_S C_{PS}}(T_S - T_W) + \frac{\gamma_{AS}^{he}\Delta H_R}{\rho_S C_{PS}} \quad (\text{Ec. } 32)$$

Balance de energía en la salida de la chaqueta

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = \frac{k_w}{\rho_w C_w}\frac{\partial^2 T_w}{\delta z^2} + \frac{h_{WG} D_R (T_G - T_W) + h_{WS} D_R (T_S - T_W)}{\rho_W C_{PW} d_W (D_R + d_W)} \quad (\text{Ec } 33)$$

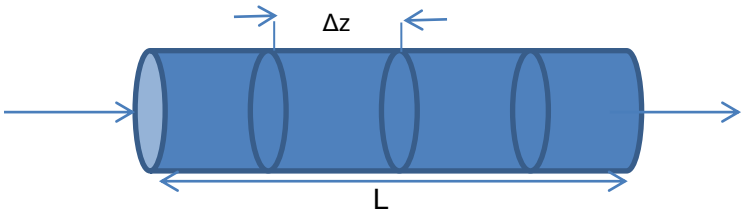
Se identificó un modelo unidimensional, con gradientes de temperatura entre la superficie del sólido y el fluido mismo (mezcla gaseosa) grandes, generando una reacción exotérmica, por esto, se diferenciaron dos fases entre sí, demostrando la heterogeneidad del modelo.

El fluido a manejar estaba en régimen turbulento, de modo, que los perfiles radiales equivalían a los perfiles axiales dentro de la longitud del reactor lo que permitió, facilidad en la simulación.

❖ Discretización del modelo matemático

La solución del modelo matemático se realizó empleando el método numérico de líneas, usando la relación de diferencias finitas para las derivadas espaciales y ecuaciones ordinarias, derivando respecto al tiempo. Se dividió el reactor en cuatro secciones diferenciales (Figura 3) igualmente espaciadas para cada variable a discretizar de Δz=1.25 m.

Figura 3. Secciones diferenciales del reactor



Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

Las ecuaciones resultantes de la discretización de las variables, se construyeron admitiendo puntos consecutivos entre sí, en la cual se diferenció una serie de nodos que presentaban una respuesta específica en la simulación, acorde a las condiciones de operación que se manejaron. En el caso de estudio, se emplearon tres tipos de diferencias finitas, pues se hizo énfasis en los cambios de cada una de las variables hacia adelante, en el centro y al final del reactor; todas ellas

planteadas para una longitud determinada, demostradas en el Anexo A**.** De igual manera, se hicieron cálculos de las propiedades químicas y físicas, que se tuvieron en cuenta para la simulación, estas, se muestran en el Anexo B.

❖ Simulación del reactor catalítico

Se desarrolló un código de MATLAB®, dando solución al sistema de ecuaciones diferenciales del modelo matemático, se usó la función ode23s, garantizando la convergencia del mismo. El desarrollo del código, además de la interfaz de datos, proporcionó una interfaz gráfica, permitiendo el análisis de los comportamientos obtenidos. Se realizaron tres (3) corridas con resultados similares, obtenidas en el análisis de sensibilidad; teniendo en cuenta las condiciones iniciales de cada una de las variables dependientes mencionadas en el apartado 3.3 y descritas en la **Tabla7** como se muestra a continuación.

Tabla 7. Condiciones iniciales de las variables de proceso

VARIABLES DEPENDIENTES	VALOR	UNIDADES
Concentración inicial del gas	10000	PPM
Temperatura inicial del gas	623.15	K
Temperatura inicial del catalizador	323.15	K
Temperatura de entrada a la chaqueta	298.15	K

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

Los parámetros para observar la respuesta del sistema fueron la estabilidad del reactor, y los efectosde transferencia de masa y calor. Se mantuvieron constantes las propiedades, datos técnicos en la configuración del reactor y condiciones fisicoquímicas. La longitud del reactor, se consideró como variable independiente.

En la Tabla 8**,** se resumen los criterios de operación en el avance de la prueba; de los cuales, la longitud del reactor, la concentración inicial, la temperatura de alimentación del gas y la temperatura de acondicionamiento del lecho catalítico fueron planteadas en la presente investigación.

La longitud del reactor, se determinó por algunas corridas previas de la simulación donde se definió que un largo de reactor entre 3 y 5 metros de longitud, lograba sustancialmente concentraciones pequeñas de metano, en contraste con los resultados obtenidos con una longitud menor entre 1- 2 m. La concentración de alimentación, se especificó, con el argumento de que los sistemas de oxidación catalítica, pueden trabajar con concentraciones de entrada en el rango que va de 100 a 10,000 ppm de metano (Richards, J, 2000), considerando entonces, el evento donde se generaran en los brazos de carga la mayor cantidad de metano.

Las temperaturas por su parte, se examinaron mediante análisis de las condiciones iníciales de operación, donde se estableció el caso crítico del proceso con temperaturas máximas permisibles, es decir, el lecho puede resistir una temperatura de hasta 450°C sin sufrir efectos drásticos en su constitución y actividad, entre tanto la mezcla saliente de los brazos de carga, ingresa al sistema a una temperatura de 50°C, ésta debe ser calentada por el intercambiador de calor recuperativo, debiendo entregar una temperatura de salida al gas en promedio de 350°C para alimentarlo al reactor; entre tanto, el lecho catalítico debe acondicionarse o precalentarse a una temperatura tal, que dentro del reactor se favorezcan las condiciones para alcanzar los 400°C en operación del proceso de oxidación catalítica.

Tabla 8. Principales criterios de operación y propiedades físicas

CRITERIO/PROPIEDAD	ESPECIFICACIÓN
Longitud del reactor L_R	5 m *
Volumen del reactor V_R	27.489 m^3
Concentración inicial y_{G0}	10000 ppm *
Factor pre-exponencial A^{he}	1.58e11 (m^3/s m^3)
Capacidad calorífica C_p	965 J/kg K
Capacidad calorífica de la chaqueta del reactor C_{pw}	500 J/kg K
Diámetro de poro de catalizador <d>$_{poro}$	$6.377x\ 10^{-9}$ m
Energía de activación para reacción heterogénea E_a^{he}	$1.125\ x\ 10^5$
Conductividad térmica k	2.15 W/m K
Presión de alimentación P_0	5 bar
Peso molecular del metano M	16 kg/mol
Flujo de gas Q_G	527113 BPD
Temperatura de alimentación del gas T_0	623.15 K *
Temperatura de precalentamiento Tpreh	323.15 K *
Constante de gas ideal R	8.314 J/mol K

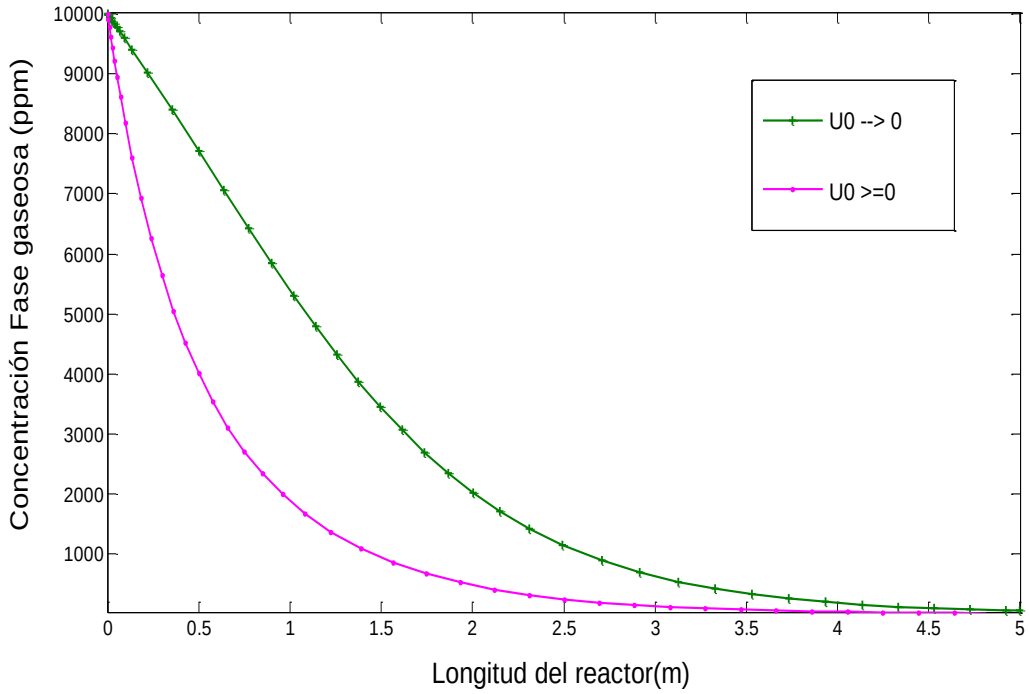
Fuente:(Marín, Hevia, Ordoñez, & Díez, 2005)

***Valores determinados, de acuerdo a los análisis previos, para mantener las condiciones favorables de alimentación al reactor.*

Perfiles obtenidos con el análisis de sensibilidad

En la Figura 4, se observa el comportamiento de la concentración del gas a lo largo del reactor de oxidación catalítica. Para las 3 corridas; cambios en la velocidad superficial, con tendencia a cero, menor que cero y cuando era mayor o igual a cero.

Figura 4. Perfil de concentración del gas con cambios en la velocidad superficial



Fuente: *Gráfico obtenido de la simulación en el software Matlab®*

De la Figura 4, se observó que la concentración alcanzada por la fase gaseosa cuando la velocidad superficial tendía a 0 era de 50.1 ppm de metano, esto indica, que no logra un valor deseable, de acuerdo con las regulaciones ambientales, ya que ésta concentración alcanzada por el gas, sobrepasa lo permitido por la norma, la cual establece que el mínimo permitido de emisión de metano es de 10 mg/m^3 día.

Por su parte, la concentración de metano que se obtuvo cuando el caudal de alimentación aumentó, fue de 9.968 ppm de metano; lo anterior muestra un resultado favorable y permitido por la norma ambiental colombiana.

Cabe resaltar, que los análisis no se elaboraron considerando longitudes de reactor más cortas, debido a que el objetivo fundamental, para implementar la tecnología de oxidación catalítica, consiste en reducir la concentración del gas contaminante, tanto como sea posible, buscando que la temperatura del mismo, no afecte la actividad del catalizador y por ende la conversión.

Tratando de mantener esta premisa, los criterios y valores de las variables, guardaron íntima relación con investigaciones anteriores; no obstante, por tratarse de un estudio elaborado con condiciones industriales, el modelo matemático planteado en la presente investigación distó de lo expuesto por otros autores..

Por lo tanto, si el objetivo es mejorar la conversión y garantizar menor tiempo de residencia en el reactor, es recomendable, disminuir el área de sección transversal del catalizador, relacionando el radio del poro de la partícula, en lugar, de aumentar el caudal de alimentación, ya que si éste aumenta, se estaría propiciando una posible saturación del lecho catalítico, convirtiéndose el flujo volumétrico en una variable a controlar en operación normal.

Se observó además, que la temperatura de alimentación del gas fue incidente en la respuesta de la concentración de metano, así se diagnosticó, que la difusividad efectiva tiene efectos visibles en la concentración del fluido. Es decir, que si se desea aumentar la velocidad de reacción a fin de mejorar la conversión, sería conveniente disminuir la porosidad del catalizador para que en vez de chocar con moléculas semejantes, la molécula de gas choque más frecuentemente con las paredes del poro, favoreciendo el decaimiento en la concentración (Izquierdo Torres, 2004); argumentando lo mencionado anteriormente. De igual forma, se debe atribuir la respuesta a la geometría del poro y a las características de la sustancia manejada.

En la Tabla 9, se resumen los valores alcanzados por la concentración a lo largo del reactor, considerando los cambios en la velocidad superficial, como función del flujo de alimentación y el área de sección transversal.

Tabla 9. Concentraciones obtenidas para los cambios en la difusividad efectiva

VALOR INICIAL (PPM)	CAMBIO EN	VALOR FINAL (PPM)
10,000	$U_0 \rightarrow 0$	50.1
10,000	$U_0 >= 0$	9.968

Fuente: *Datos arrojados por Matlab®*

Las concentraciones presentadas en la Tabla 9, dadas en partes por millón (ppm), se pueden adaptar a las unidades que estipula la legislación colombiana, consignadas en la Tabla 2, la cual describe, que la cantidad permitida de emisión diaria en promedio de hidrocarburos expresado como metano es de 10 mg/m^3; por tanto si la emisión de metano entregada por el sistema de oxidación catalítica para la simulación es de 9.968 ppm, se convierte así:

$$\boldsymbol{mg/m3} = (ppm)(peso\ molecular)/24.45$$

Este cálculo, considera una temperatura de 25°C (77°F), presión de 1 atm, y por tratarse de un gas contaminante, debe tener un factor de conversión a dichas condiciones (24.45 vol/mol CH_4), que depende directamente de las propiedades físicas del metano, así, reemplazando los valores se obtiene:

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{(9.968\ ppm\ CH_4\ x\ 16{,}04)}{24{,}45}$$

Por ende, la mezcla tiene una concentración de 6.54 mg/m$^{3.}$ Si se asume, que la emisión es diaria, o cada vez que el sistema entra en operación, la emisión en términos de metano es menor a la dictaminada por la resolución 0886 de 2004, descrita en la Tabla 2**.**; cumpliéndose entonces, con lo estipulado en legislación colombiana.

De la Figura 4, se calculó la conversión obtenida en el reactor:

$$X = \frac{Concentración\ inicial - Concentracion\ final}{Concentración\ inicial}$$

$$X = \frac{10000 - 9.968\ ppm}{10000\ ppm} = \ 0{,}9990$$

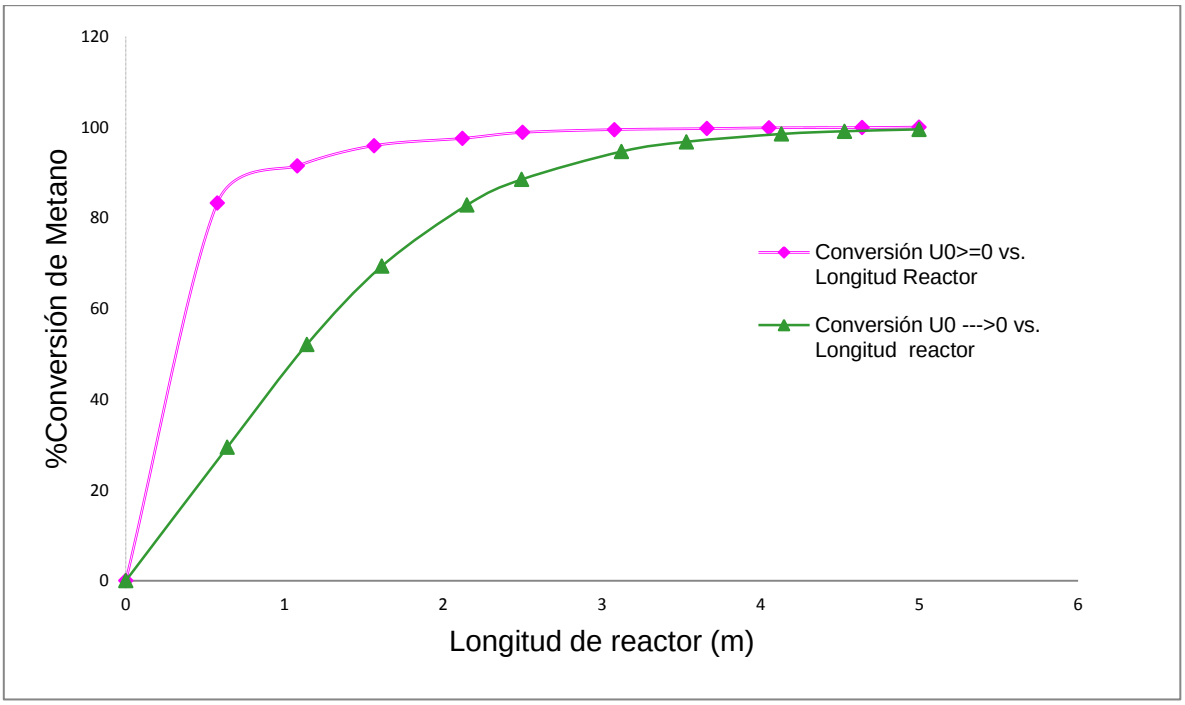
Metano convertido:

$$\%\ X = \frac{(10000 - 9.968)}{10000}\ x\ 100$$

$$\%\ X = \ 99{,}90\ metano\ convertido$$

La Figura 5, relaciona el perfil de la conversión, en función de la longitud de reactor, teniendo como base, la Figura 4**,** que relaciona la concentración y el largo del reactor.

Figura 5 Perfil de conversión de metano con respecto a la longitud del reactor



Fuente: *Gráfico obtenido de los valores en la simulación Matlab®*

La conversión de metano a dióxido de carbono (Figura 5) fue casi de un 100%; lo cual demuestra las bajas concentraciones de gas a la salida del sistema de oxidación catalítica, en comparación con investigaciones anteriores, que entregan conversiones del 99.59% de COVs, indicando la importancia que tiene latécnica, para cumplircon la norma establecida que define la cantidad de COVs emitidos a la atmosfera (Campesi, Mariani, Martínez, & Barreto, 2007).

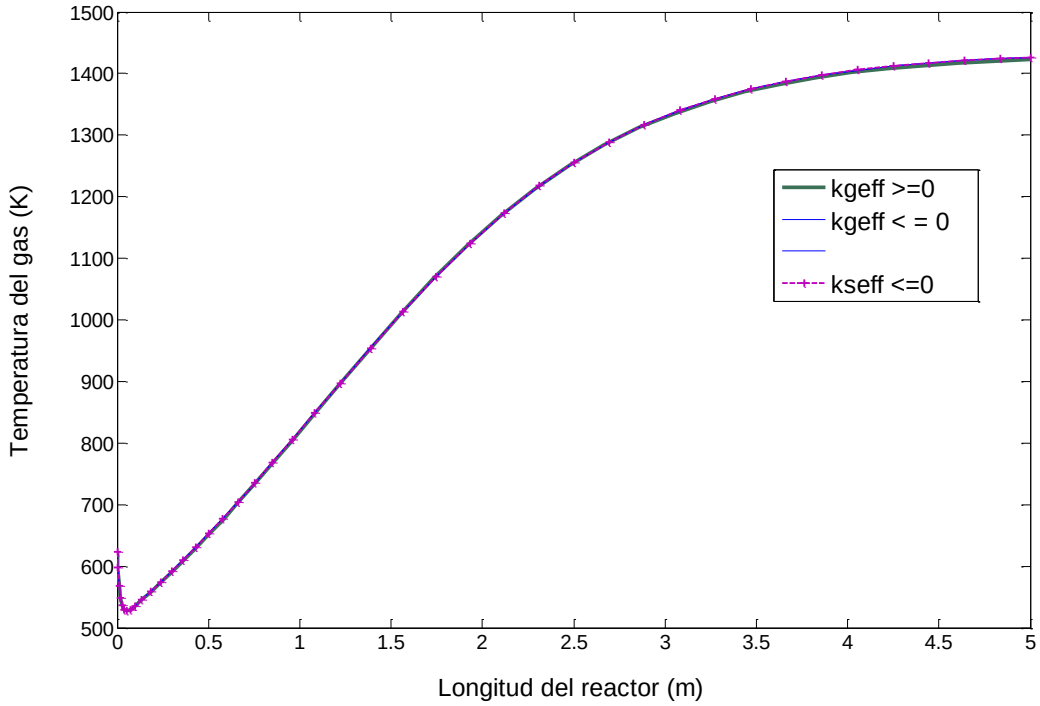
Los perfiles de concentración de metano describen, que la disminución de la concentración de metano se debe a que la reacción tiene lugar en un volumen más pequeño de reactor. Como resultado, el calor de reacción también se libera en un volumen más pequeño, produciendo un perfil de temperatura más visible en

el catalizador y mayor temperatura máxima afectando la concentración(Marín, Hevia, Ordoñez, & Díez, 2005).

Efectos de la transferencia de calor

La Figura 6, muestra el perfil de la temperatura alcanzada por el metano teniendo en cuenta variaciones en la conductividad térmica efectiva.

Figura 6. Perfil de la temperatura de metano con cambios en la conductividad efectiva del gas



Fuente: *Gráfico obtenido de la simulación en el software MATLAB®*

Se concluye que la conductividad térmica efectiva del gas, físicamente se asocia con la temperatura manejada en operación, el peso molecular de la mezcla y en consecuencia con los efectos de la conductividad térmica y la radiación del material de catalizador; al igual que la difusividad efectiva, la conductividad se ve

afectada por los calores de formación que favorecen o no la velocidad de reacción, en términos energéticos.

En la reacción exotérmica como es el caso, la temperatura aumenta al acercarse al centro de la partícula, razón por la cual el gas logra una temperatura cercana a los 1500 K, excediendo lo admitido por el catalizador (400 °C o 673.15 K), ocasionando la desactivación temprana de la partícula y gran probabilidad hacia la formación de productos de combustión incompleta y postcombustión.

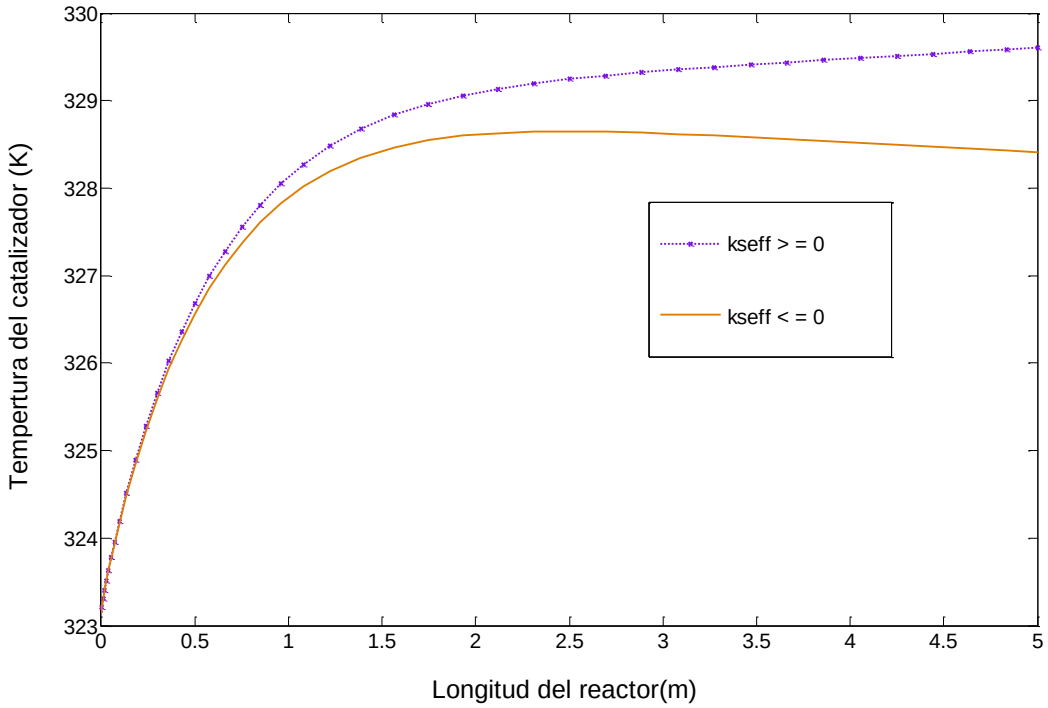
Lo anterior, no se considera un comportamiento deseado para el sistema y se recomienda estudiar a profundidad la veracidad del modelo matemático a escala industrial, ya que la respuesta está muy alejada de los comportamientos obtenidos en las investigaciones de referencia, de las cuales se consiguen temperaturas del gas cercanas a los 500° C, para no alterar la estructura, y la actividad del catalizador.

Cabe resaltar, que en la Figura 6 hay un cambio súbito al inicio de la operación, lo cual se presume, sea debido a que la cantidad mínima de gas no convertido desplazada en el reactor, corresponderá a un perfil de temperatura que provoca la conversión, ocurriendo justo después de que el gas entre a la sección catalítica, es decir, que el gas al ingresar al reactor, instantáneamente tiende a buscar la temperatura del lecho y solo al estabilizarse, inicia su aumento.

Efectos de las propiedades del catalizador

La Figura 7, relaciona el comportamiento de la temperatura del catalizador con sensibilidad a la conductividad térmica efectiva.

Figura 7 Perfil de la temperatura de catalizador con variaciones en la conductividad efectiva del sólido



Fuente: *Gráfico obtenido de la simulación en el software MATLAB®*

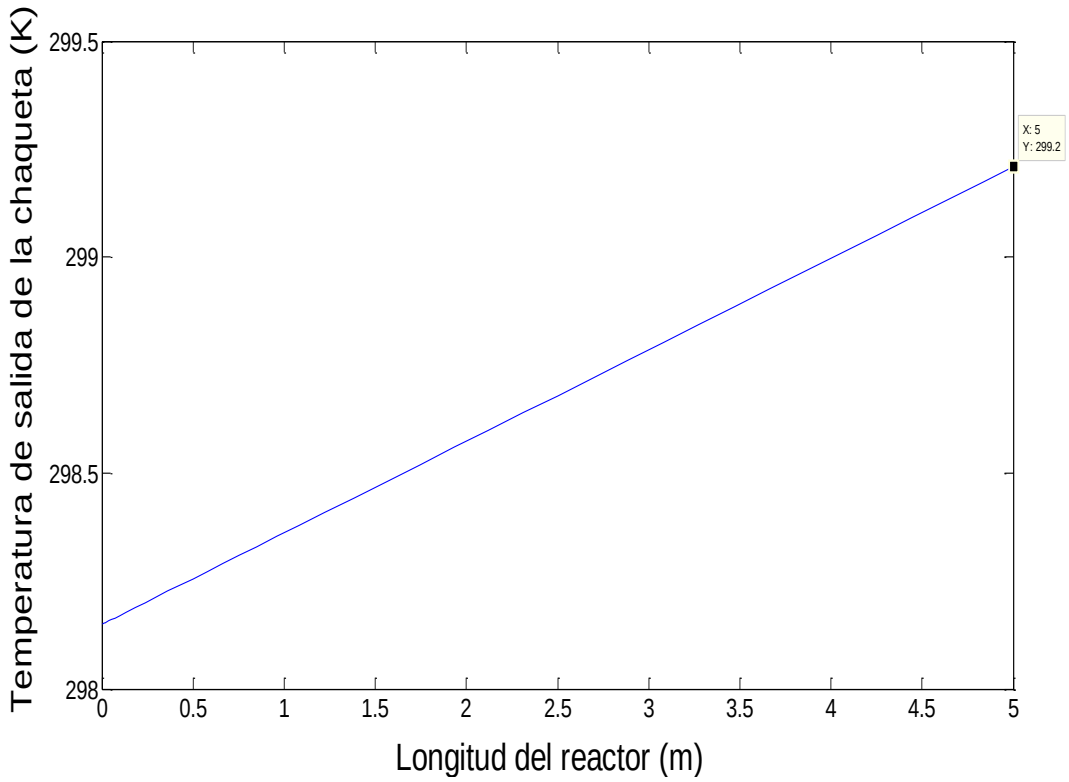
De acuerdo a lo descrito en la teoría (Izquierdo Torres, 2004), la conductividad térmica efectiva para reacciones exotérmicas, es un factor determinante en el comportamiento de la operación, y depende directamente de la naturaleza química de los reactantes, ya que estos gobiernan la química de la reacción y en consecuencia la energía de activación. Según lo determina la literatura(Marín, Hevia, Ordoñez, & Díez, 2005), con el sistema de ecuaciones seleccionado para la presente investigación, la temperatura que debe alcanzar el catalizador en el reactor, debe tomar la forma de una parábola, consiguiendo un punto máximo y luego decae hasta su temperatura inicial, determinando el equilibrio en la reacción.

Sin embargo, la respuesta obtenida en esta simulación, para la temperatura de catalizador (T_s= 328.45 K), muestra que los aumentos de temperatura para la fase sólida, están limitados por la temperatura de la fase gaseosa y por el flujo volumétrico como carga al reactor; también se observa, que dista mucho de la realidad, ya que la conductividad térmica efectiva del sólido debe favorecer el aumento en la temperatura del mismo en comparación con la del fluido (Izquierdo Torres, 2004); aunque, por la misma naturaleza del catalizador, éste no puede exceder los 400°C y mucho menos llegar hasta los 800°C, puesto que, empezaría a ocurrir reacción homogénea, donde el catalizador empieza a fundirse por la gran energía liberada al interior del reactor.

El área superficial juega un papel importante, cuanto menor sea el tamaño de partícula del catalizador, mayor será el área superficial para una masa dada de partículas. Por lo anterior se justifica, que a disminuciones en el diámetro del poro de catalizador, el radio de éste lo hará también, afectando directamente la difusión de Knudsen y en consecuencia la difusividad efectiva, que altera la concentración del gas.

Por su parte la Figura 8, resume el comportamiento de la temperatura de salida de la chaqueta del fluido de transferencia.

Figura 8 Temperatura de salida de la chaqueta.



Fuente: *Gráfico arrojado por el software de MATLAB®*

Se consideró, que por tratarse de una reacción exotérmica y por mucho que el fluido sea refrigerante, despreciando los aislamientos térmicos que se le puedan instalar al reactor, la temperatura de salida de la chaqueta (Figura 8), debe alcanzar un aumento prudente.

Este comportamiento inusual, puede estar relacionado con las variantes en el proceso, la configuración del reactor y las limitaciones en la transferencia de calor, inherentes a la velocidad de flujo que se maneja en la chaqueta, ocasionando una posible cercanía a la homogeneidad en la temperatura; aclarándose, que no

existen referenciados los comportamientos de la temperatura de salida para el fluido de transferencia.

Por lo anterior, se resume que los parámetros sensibles, identificados en el análisis de sensibilidad y los efectos en cada una de las variables de proceso, son los descritos en la Tabla 10**.**

Tabla 10. Parámetros sensibles en la simulación

Nombre de parámetro	Valor	Efecto en
Diámetro del poro (m)	6.377e-9	Concentración del gas
Velocidad superficial (m/s)	0.854	Concentración del gas, Temperatura del gas y del catalizador
Conductividad térmica efectiva en fase sólida (W/m K)	1e-3	Concentración del gas, Temperatura del catalizador
Tortuosidad	3	Concentración del gas
Conductividad térmica efectiva en fase gaseosa (W/m K)	3.125	Concentración del gas, Temperatura en fase gaseosa
Conductividad térmica (W/m K)	0.1245	Temperatura fase gaseosa y sólida

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

Los parámetros consignados en la Tabla 10, se trabajaron con valores incrementales al valor inicial; sin embargo, también se consideraron algunos tendientes o iguales a 0, tal y como se muestra en las Figuras 4, 6 y 7.

Dichos criterios, se encuentran en la investigación estudiada en el presente trabajo, la cual diseña un reactor de oxidación catalítica para flujos de metano, desarrollada por (Por ejemplo, la velocidad superficial en la investigación de referencia está en un rango de 0.1 m/s – 0.3 m/s; mientras que la velocidad superficial de la simulación estuvo en un rango mayor, es decir, de 0.3 m/s a 0.854 m/s, siendo éste último el valor incidente en la respuesta de todo el sistema, lo cual demuestra que a velocidades superficiales mayores se obtienen mejores

conversiones, aunque, los efectos de la transferencia de calor, limiten a los comportamientos de las temperaturas.

La conversión de metano obtenida en la simulación, que notablemente coincide con la literatura, la cual afirma, que con algo más de la mitad de la masa de catalizador, ya se alcanzan conversiones del orden del 95% para las sustancias y por tanto, la última parte del reactor (un 45% de la masa de catalizador) se emplea para alcanzar elevados niveles de conversión (Campesi, Mariani, Martínez, & Barreto, 2007), no representa el mismo caso que con la transferencia de calor, donde los perfiles relacionados con las temperaturas del catalizador y del gas, no presentaron respuestas satisfactorias para una operación normal y a escala industrial; razón por la cual, se ultimó que no constituye una alternativa técnicamente propicia para implementar en la empresa y se recomienda ejecutar estudios experimentales para comprobar la veracidad del modelo matemático al ajustarse a criterios industriales.

Finalmente, se concluye que en base a esta simulación, el proceso de oxidación catalítica, basado en simulación en estado no estacionario, no es un método viable para control de emisiones atmosféricas a causa del almacenamiento de crudo y nafta en el terminal Barú de Oiltanking.

4.3 DISEÑO PRELIMINAR Y PRE-FACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DE LA PLANTA DE OXIDACIÓN CATALÍTICA

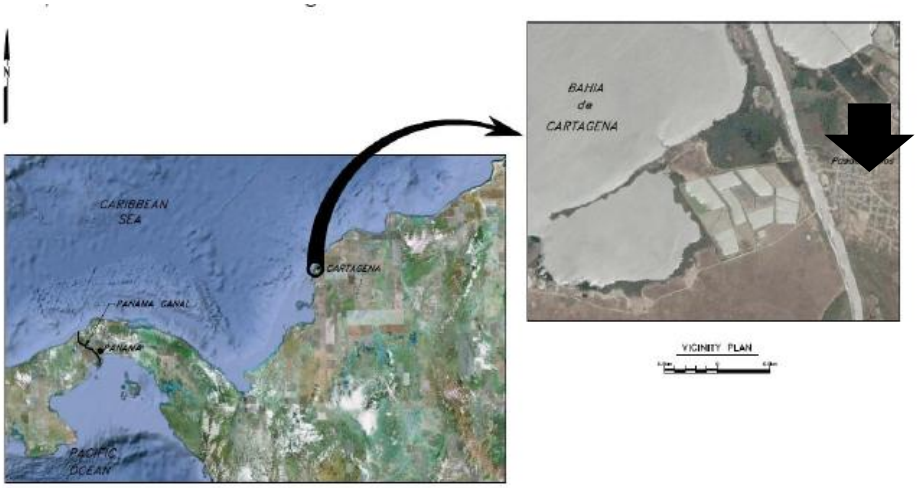
El desarrollo de este objetivo se realizó bajo los criterios de un estudio de estimación alcanzando una exactitud ± del 30%, con el que se pudo realizar la pre-factibilidad económica del proyecto.

Este tipo de estimaciones puede lograrse con una cantidad mínima de datos del proceso (Perry´s Chemical Engineer´s Handbook)**,**para realizar el estudio tuvimos en cuenta los siguientes aspectos:

4.3.1 Ubicación geográfica de la planta

El terminal de Oiltanking en Puerto Bahía estará ubicado a aproximadamente 20 Km hacia el sur de la ciudad de Cartagena, al margen izquierdo de la desembocadura del Canal del Dique, en la isla de Barú como se indica en la Figura 9.

Figura 9 Ubicación general del Proyecto



Fuente: *SPPB – W. Nelson & Co.*

El puerto está limitado al norte con la Bahía de Cartagena y un lote vecino, al oeste con Ciénaga Honda, al sur con un camino de tierra que lo separa de lotes vecinos, y al este con el Canal del Dique. Debido a este emplazamiento, por regulaciones locales y acuerdos con vecinos, se deben respetar los siguientes espacios libres sin construcciones:

- 45 metros de distancia con el Canal del Dique (15 m de protección ambiental, 15 m de uso público, 10 m de vía de acceso del vecino, 5 m para callejón Polaco).
- 20 metros de distancia con la playa.
- Camino de acceso bordeando el límite con el vecino en la zona norte del emplazamiento.
- Se habilitará un acceso separado para el área norte del puerto, zona destinada al terminal de carga seca.

4.3.2 Análisis de la sociedad afectada (Impacto socio-económico)

El interés creciente por diversificar la oferta portuaria en la ciudad de Cartagena de Indias, dio origen a la idea de construir un puerto marítimo en la isla Barú, sin duda alguna este proyecto corresponde a una opción multipropósito donde se pretende convertir a la ciudad en un dinámico puerto industrial de crudo, generando la oportunidad de afianzar la manipulación del oro negro en el país.

El corregimiento de Barú, hace parte del distrito Cartagena de Indias y está localizado hacia el suroeste de la ciudad, muy cerca del casco urbano, conformando el archipiélago de las Islas del Rosario. Esta comunidad según la Corporación de Turismo puede ser visitada por vía terrestre atravesando el Canal del Dique o por vía marítima cruzando la bahía de Cartagena, cuya población está constituida por 3.792 habitantes aproximadamente, con características étnicas afro-descendientes.(Estudio Socioeconómico de la población Santa Ana, Barú. 2008). En el contexto laboral, la principal actividad económica suele situarse en el sector del turismo, con pocas opciones de contratación dependiente definida, lo que conlleva a una pobre cobertura por parte del Sistema de Seguridad Social y deficientes beneficios de prestaciones legales. En términos de infraestructura y

movilidad, el estado de las vías es insuficiente, el medio de transporte preferido por sus habitantes para desplazarse dentro y fuera del corregimiento es la motocicleta, además la comunidad de Santa Ana no posee servicios de acueducto ni alcantarillado.

En la actualidad, existen proyectos que buscan trabajar por el desarrollo de la comunidad perteneciente a este corregimiento; Planeación Distrital ha planteado la posibilidad de adecuación de vías de acceso e implementación de un sistema de acueducto y alcantarillado, por otro lado, existe el Proyecto "Puerto Bahía" que promete beneficiar a corregimientos como Pasacaballos, Ararca, Santa Ana, Bocachica y Caño de Loro, con cuyos habitantes se realizó un proceso de consulta previa. Según María Paula Murra, gerente de Puerto Bahía, el complejo industrial generará 370 empleos, 400 personas adicionales, y ya en la operación, se estiman unos 500 adicionales, aclarando que tendrán preferencia los habitantes de las comunidades de la isla y sectores cercanos al puerto (El Universal, 8 septiembre 2010).

El Concejo de Cartagena de Indias dio a conocer por medio de la Secretaria de Planeación Distrital los permisos y licencias otorgadas por entes distritales y nacionales como el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial para dar vía libre a la construcción de la infraestructura portuaria, asegura mediante el acuerdo 033 del 2007 consignado en el POT (Plan de Ordenamiento Territorial) que los requerimientos técnicos del proyecto cumplen hasta el momento con todas las exigencias contempladas en la legislación colombiana, haciendo un buen uso del suelo y del ecosistema propio de la Isla, con la enmienda que no se permitirán actividades que incluyan carbón en la zona. La Sociedad Portuaria Puerto Bahía, es el proyecto más importante de infraestructura para el sector de hidrocarburo y petroquímico del país, es desarrollado por Pacific Infraestructure, en sociedad con Pacific Rubiales Energy, quienes recientemente firmaron un contrato con

Oiltanking Internacional, una de las compañías más importantes a nivel mundial, especializada en el desarrollo y operación de terminales para petróleo, gases y químicos, los cuales serán encargados del desarrollo del proyecto. El contrato contempla gerencia de proyecto, diseño conceptual del puerto, ingeniería básica, supervisión de procesos constructivos y el inicio de la operación. La construcción e inicio de la operación del puerto se desarrollará con los más altos estándares tecnológicos y de manejo medio ambiental, cumpliendo con todas las normas contempladas por la Organización Marítima Internacional (OMI), normas de operación y calidad de los puertos marítimos de más alto nivel, y por supuesto con la política HSQE desarrollada por Oiltanking Internacional, con el objeto de eliminar la posibilidad de accidentes y condiciones de insalubridad en áreas de operación; además, de proteger el medio ambiente con la política de responsabilidad social que caracteriza a la compañía.

4.3.3 Obtención de datos técnicos.

Para la puesta en marcha de un proceso industrial es necesario que su aspecto económico resulte favorable para el desarrollo sostenible de la empresa, sin embargo, cuando se trata de dedicar parte del presupuesto a proyectos de responsabilidad social corporativa, se traduce a términos de inversión, correspondiente a un compromiso ético asumido desde la dirección donde las utilidades podrán arrojar mejoras en los procesos internos, económicos y medioambientales, optimar la reputación corporativa y en el tema de imagen, la compañía puede ofrecer mayor capacidad financiera. Los cálculos realizados a continuación se desarrollaron con la finalidad de determinar los parámetros más importantes y útiles para la estimación de costos, entre los de mayor interés se tienen:

a. Razón de flujo de gas de combustión

Durante el abastecimiento de petróleo crudo y nafta al terminal de Oiltanking Colombia Puerto Bahía, los productos contenidos en las embarcaciones experimentan altas presiones, lo cual conlleva a un aumento considerable en la presión de vapor de tales productos y de esta manera a una significativa producción de vapores asociados a la contaminación atmosférica por efluentes gaseosos, en cuya composición prevalecen compuestos orgánicos volátiles (VOC's), compuestos inorgánicos (SOx y NOx) y en algunos casos material particulado, los que pueden ser fuertemente contaminantes para el entorno, y causar graves impactos y efectos en las comunidades aledañas al puerto. Por las razones anteriores se ha de disponer de un método que garantice reducción en las emisiones; este tratamiento consiste en un sistema que permite la recolección de vapores (gases contaminantes), apoyado en la inclusión de un reactor catalítico, el cual favorece la reducción en las altas concentraciones de contaminantes. Los puntos de sistema a trabajar son:

- Carga de crudo a buque tanques.
- Recibo de nafta desde buque tanques.
- Recibo de crudo desde barcazas.
- Envío de nafta a barcazas.

Para conocer la cantidad de vapores generados en estas operaciones, (los cuales son considerados como flujos manipulados por el sistema de oxidación catalítica y por lo tanto se convierten en una medida relevante para el diseño conceptual de los equipos) se utilizaron los parámetros establecidos por la norma API 2000, sabiendo que la temperatura de almacenamiento de las sustancias está por debajo de los 40°C (104°F) con una presión de vapor inferior a 5 kPa (0,73 psi) , el flujo de salida de vapor (V_{op}) está determinado por la siguiente ecuación:

$$V_{op} = 8{,}02 V_{pf} \qquad (\text{Ec. } 34)$$

Donde:

$$V_{op}: flujo\ de\ inhalación\ o\ exhalación\ en\ ft^3/h$$

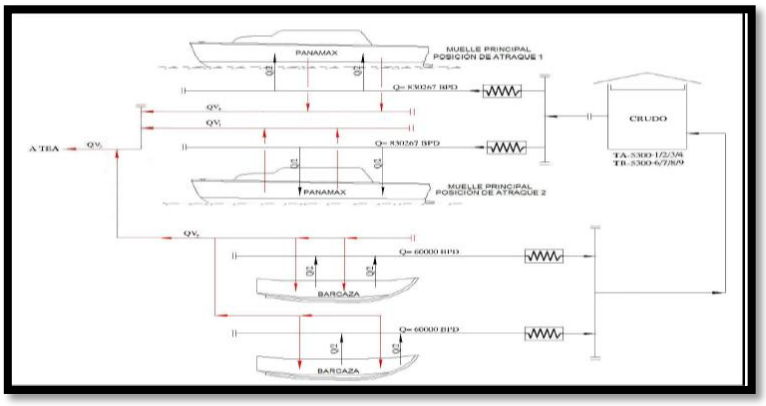
$$V_{op}: flujo\ volumétrico\ máximo\ de\ cargue\ o\ descargue\ en\ gpm$$

En primer lugar, se identificaron posibles situaciones en el proceso de cargue/descargue, atendiendo a simultaneidades en las operaciones de cada uno de los muelles, con el fin de identificar cuál de todas presenta una respuesta crítica frente a la mayor cantidad de generación de vapores, y así establecer una relación entre el flujo recolectado por la línea de recolección de vapores y el diseño del sistema de oxidación catalítica.

CASO I: OPERACIÓN CON CRUDO [1]

En esta operación (Figura 10) se realiza el cargue de crudo de dos buques tipo Panamax, en el muelle principal (posición de atraque 1 y 2) además se realiza un recibo de crudo mediante barcazas (posiciones de atraque 1 o 2)

Figura 10 Descripción grafica caso I



***Fuente**: Documento de Referencia Oiltanking Colombia S.A*

[1] Crudo trabajado es Rubiales Blend

Tabla 11. Valores de las corrientes de vapores CASO I

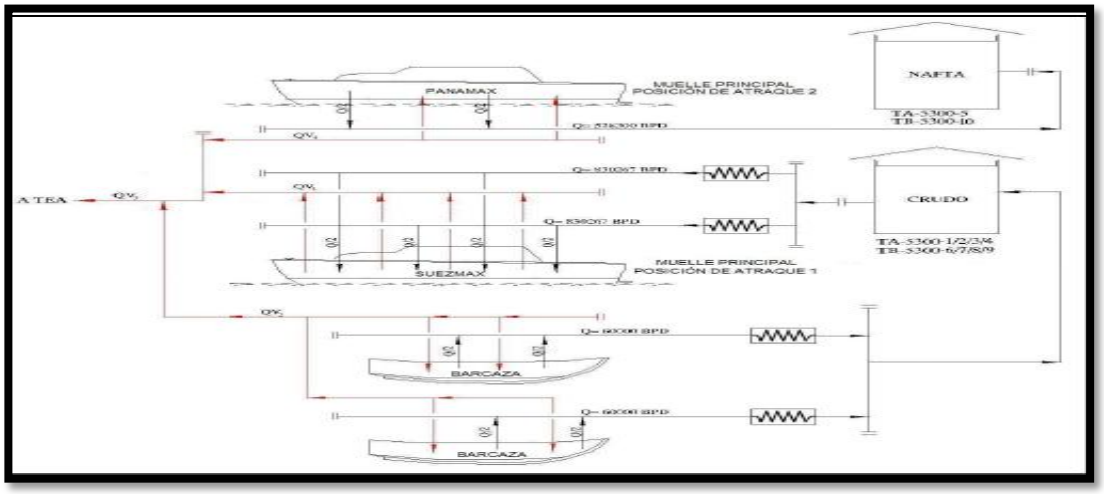
CORRIENTE	FLUJO VOLUMÉTRICO (BPD)	VAPOR GENERADO (SCFH)
Entrada de crudo F_{v1}	120,000	29,735
Salida de crudo F_{v2}	830,267	205,733
Salida de crudo F_{v3}	830,267	205,733
TOTAL VAPOR GENERADO (SCFH)		**441,201**

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

CASO II: OPERACIÓN CON CRUDO Y NAFTA

Para la operación realizada en el caso II, como se muestra en la Figura 11, se llevan a cabo una serie de actividades de manera simultánea, en primer lugar un recibo de nafta desde un buque tipo PANAMAX en el muelle principal (posición de atraque 2), simultáneamente se lleva a cabo una operación con crudo, el cual es recibido de dos barcazas y enviado a través de un buque tipo SUEZMAX en el muelle principal (posición de atraque 1).

Figura 11 Descripción grafica caso II



Fuente*: Documento de Referencia Oiltanking Colombia S.A*

Tabla 12. Valores de las corrientes de vapores CASO II

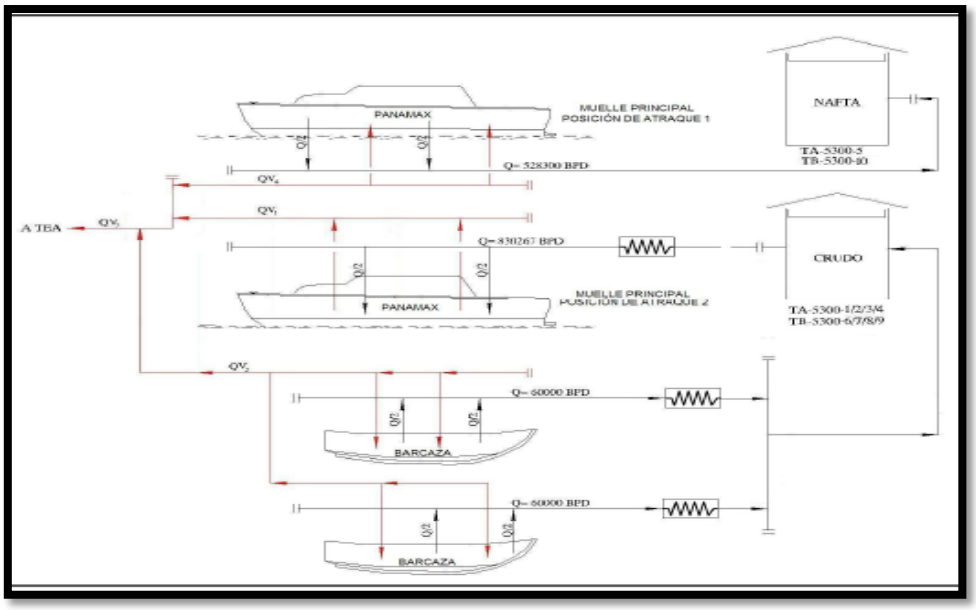
CORRIENTE	FLUJO VOLUMÉTRICO (BPD)	VAPOR GENERADO (SCFH)
Entrada de nafta F_{v1}	528,300	130,909
Salida de crudo F_{v2}	1’660,534	411,469
Entrada de crudo F_{v3}	120000	29.735
TOTAL VAPOR GENERADO (SCFH)		**572,113**

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

CASO III: OPERACIÓN CON CRUDO Y NAFTA

En el caso III se consideró un envío de crudo desde un buque tanque tipo Panamax en el muelle principal (posición de atraque 1 o 2), un recibo de nafta en el muelle principal (posición de atraque 1 o 2) de un PANAMAX y un recibo de crudo mediante barcazas (posición de atraque 1 o 2)

Figura 12 Descripción grafica caso III



Fuente*: Documento de Referencia Oiltanking Colombia S.A*

Tabla 13. Valores de las corrientes CASO III

CORRIENTE	FLUJO VOLUMÉTRICO (BPD)	VAPOR GENERADO (SCFH)
Entrada de nafta F_{v1}	528,300	130,909
Salida de crudo F_{v2}	830,267	205,733
Entrada de crudo F_{v3}	120,000	29735
TOTAL VAPOR GENERADO (SCFH)		**366,377**

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

De acuerdo a las cifras obtenidas en los cálculos anteriores se evidencia que el caso que posee una respuesta crítica del sistema es el segundo (CASO II), con una cantidad equivalente a 572,113 SCFH de vapores de VOC´s generados durante la operación, este flujo volumétrico será de gran utilidad para el diseño de equipos y estimación de costos, debido a que en base a esta corriente se basan todas las correlaciones de costos del equipo.

b. Requerimiento de combustible auxiliar.

El cálculo de la cantidad de combustible requerido durante el proceso es trascendental, debido a que influye de manera directa sobre los costos anuales de operación del sistema.

En primer lugar, se debe realizar una estimación de la liberación máxima de calor en el quemador y esto equivale al calor suministrado, el cual se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$Q_q = \dot{m} C_p \Delta T \qquad (\text{Ec. } 35)$$

Siendo $\dot{m}$ el flujo másico, C_p el poder calorífico del aire $\left(0{,}26 \frac{Btu}{lb°F}\right)$(Control GaseousEmissions EPA, 2000) y ΔT la diferencia entre la temperatura de la mezcla de vapores a la salida y entrada del horno, en el Anexo D se encuentra

que la temperatura a la cual los vapores salen del intercambiador de calor recuperativo e ingresan al horno equivale a 287.2°C (548.96°F), y de la operación del reactor se conoce que la mezcla debe ingresar al mismo con una temperatura de 350°C (662°F), por lo tanto, con estos valores se estima ΔT de la siguiente manera;

$$\Delta T = 662°F - 548.96°F = 113.04°F\ (45.2°C)$$

El flujo volumétrico de vapores es convertido a flujo másico al multiplicarlo por la densidad del aire correspondiente a 1.204 Kg. /m^3 (Manual de aplicación de la energía Eólica, 1997)

$$1.204\frac{Kg}{m^3} = 0{,}0636\frac{lb}{ft^3}$$

$$\frac{572.113ft^3}{hr} = \ 36.386{,}38\ \frac{lb}{hr}$$

Para hallar la cantidad de calor liberado se reemplazan todos los valores obtenidos en la Ecuación 20 y obteniendo que:

$$Q_q = 1.069.410{,}27\frac{Btu}{hr}$$

Para estimar la cantidad de combustible requerido, en este caso gas natural, se utiliza la siguiente ecuación;

$$Q_{fuel} = \frac{Q_q}{H_{fuel}}\,(\text{Ec. } 36)$$

Donde Q_q es el calor desprendido en el proceso y H_{fuel} es el calor disponible del combustible, se tiene de la hoja de datos de productos de Oiltanking que la capacidad calorífica del combustible es igual a $0{,}44\frac{Btu}{lbm°F}$ ysiendo $44{,}8\frac{lbm}{ft^3}$, la densidad del combustible gas natural (ver Anexo D), se obtiene que;

$$H_{fuel} = 1971 \frac{Btu}{ft^3}$$

Teniendo el calor disponible del combustible se determina mediante la Ecuación 21 que la cantidad de combustible requerido en la operación es;

$$Q_{fuel} = 542.5724 \frac{ft^3}{hr}\ Gas\ natural.$$

4.3.4 Descripción del proceso

La planta de oxidación catalítica tiene como finalidad reducir la concentración de los VOC´s provenientes de la manipulación durante las operaciones criticas de cargue y descargue de crudo y nafta en el terminal Puerto Bahía de Oiltanking Colombia, a continuación se describe el proceso propuesto para la eficiente operación del sistema de combustión catalítica diseñado, el cual está plasmado en la Figura 13 y en el diagrama adjunto al presente trabajo de investigación.

Una corriente de nafta equivalente a 528,300 BPD es descargada desde un PANAMAX y enviada hacia los tanques de almacenamiento TA-5300-5 (TB-5300-10), simultáneamente dos BARCAZAS descargan 120,000 BPD de crudo y son almacenados en TA-5300-1/2/3/4 (TB-5300-6/7/8/9). Desde estas unidades de almacenamiento podrá también realizarse el despacho de crudo.

Los vapores generados en estas operaciones equivalen a 572,113 SCFH y serán recolectados mediante una línea de recolección de vapores en los brazos de carga del puerto y enviados a la unidad catalítica.

El sistema de manejo de vapores está integrado en primer lugar, por una línea de recolección cerrada de vapores, que se encargará de agrupar mediante un cabezal de recolección todos los gases generados durante el recibo y despacho de los productos.

Los vapores ingresan al sistema con una temperatura de 15°C y una presión igual a 5 kPa, estos serán impulsados con la acción del Blower B-101 y dirigidos hacia la coraza del intercambiador de calor primario recuperativo E-101, en donde la transferencia de calor con los gases de combustión provenientes del reactor les permitirá alcanzar una temperatura de 287.2°C; estos serán enviados al quemador F-101, donde el aire de combustión, que es impulsado por el Blower BA-102 y el gas natural (combustible), suministran el calor necesario para que la corriente de vapores alcance una temperatura aproximada a los 350°C.

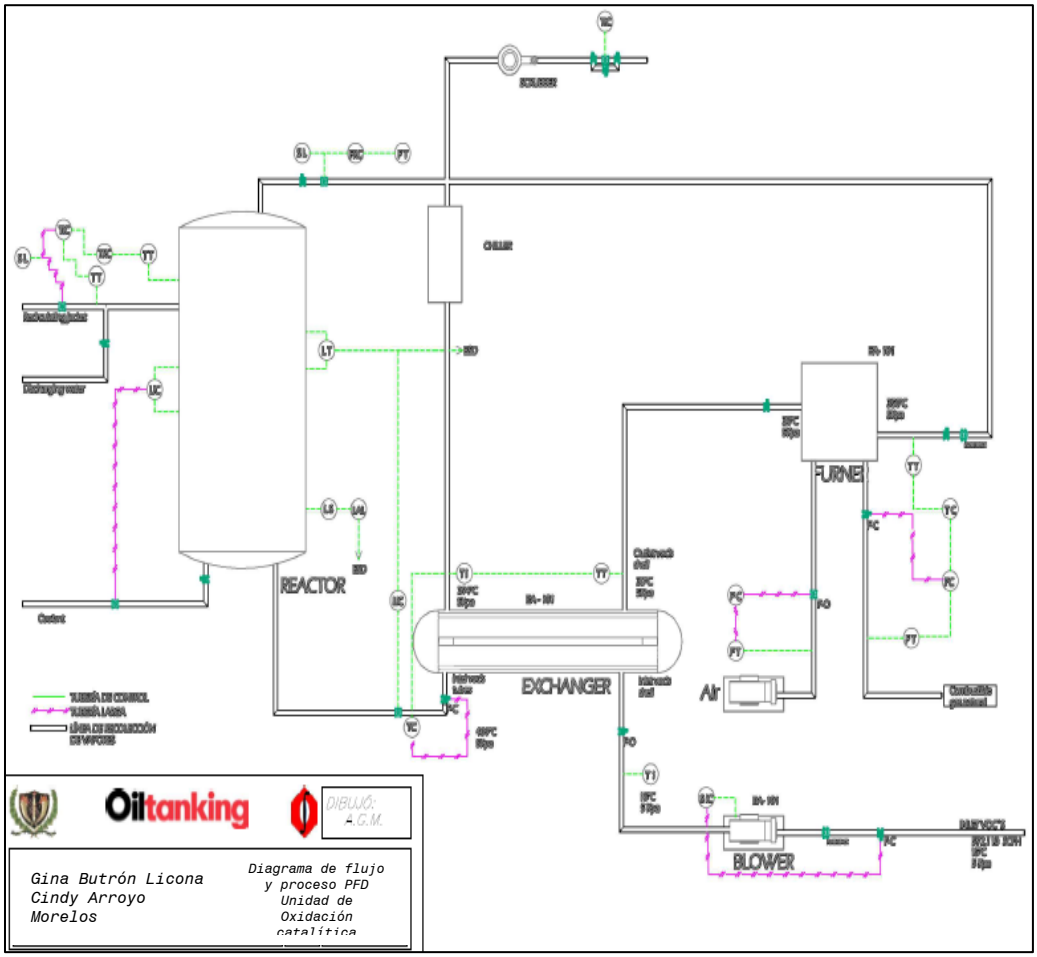
El flujo de vapores calentados es enviado hacia el reactor catalítico RC-101, donde ocurrirán las reacciones de oxidación necesarias. El catalizador utilizado dentro del lecho catalítico del reactor (Pt/Al_2O_3) permitirá la conversión de la corriente de VOC´s (en su mayoría Metano) a productos típicos de la combustión (caracterizados como CO_2 y Vapor de agua), con una concentración de CH_4 igual a 50.15 ppm y una temperatura de 403.95°C. El RC-101 es un reactor enchaquetado, el líquido refrigerante propuesto para el proceso de refrigeración es agua, la cual ingresa a la chaqueta con una temperatura de 25°C y procura mantener estable la temperatura de reacción, el refrigerante abandona la chaqueta con un aumento mínimo de temperatura (26,05°C), debido a la velocidad del fluido. Con el objetivo de optimizar los recursos utilizados, el agua descargada de la chaqueta, es enviada al tanque de almacenamiento de agua TA-5300- 6, donde nuevamente, al cabo de un tiempo es recirculada al proceso, como líquido refrigerante en la chaqueta del reactor.

Los productos de la combustión, son enviados al intercambiador de calor recuperativo, donde circulan por los tubos del mismo, cediendo calor a la corriente de vapores orgánicos que está entrando al proceso, que según la configuración y diseño del intercambiador debe disminuir su temperatura hasta que sea igual a 131.75°C y luego podrán ser expulsados a la atmosfera.

En caso, que las mediciones de concentración en los productos de combustión indiquen cifras no permitidas de VOC´s en la corriente de salida, esta será enviada a una torre lavadora (scrubbers), con el fin de disminuir el número de partículas de compuestos orgánicos, mediante fenómenos de absorción, al igual, que en el reactor, la sustancia lavadora propuesta que arrastrará los VOC´s es agua.

Por razones de seguridad industrial, el sistema fue concebido, con la instalación de 2 flashback (antes de BA-101 y después del FA- 101), con el fin de controlar llamas y eliminando la posibilidad de generación de explosiones.

Figura 13. Diagrama del proceso



Fuente: *Elaborado en la presente investigación*

4.3.5 Descripción general del sistema

En la descripción general del sistema se hace referencia a requerimientos y especificaciones mínimas que debe cumplir el sistema al momento de su instalación y operación, estas condiciones fueron estipuladas en base a hojas de cálculo proporcionadas por la compañía para uno de los equipos instalados en su terminal *(ZTOF: Landfill Gas EnclosedFlareSystem)*

El sistema debe estar diseñado para funcionar de manera continua con gas natural como fuente primaria de combustible y bajo las condiciones especificadas en la Tabla 14**.**

Tabla 14. Descripción general del sistema

Parámetro	Valor
Velocidad de flujo (caso critico)	572.113 SCFH 9535,217 SCFM
Temperatura de entrada mezcla	59°F
Composición	30-50% CH4 CO2 Aire, inertes
Calor Liberado	$1.069.410{,}27\,\frac{Btu}{hr}$
Presión de entrada	5 kPa
Temperatura de operación	59°F- 269.15°F (in- out)
Tiempo de residencia	0,8 segundos
Humedad Relativa	90%
Clasificación sísmica del terreno	Zona 4 poca actividad Sísmica
Clasificación áreas eléctricas	Clase 1 división 1
Elevación del terreno	+1 mt por encima del nivel del mar

Fuente: *Ficha técnica Oiltanking Colombia*

Requerimientos para un óptimo rendimiento

- La combustión se debe mantener estable con concentraciones del 30% - 50% de metano en el flujo máximo, sin necesidad de realizar ajustes a la operación.
- Si la concentración de CH_4 llega a un 20% en la tasa de alimentación se deben realizar ajustes al sistema, además, la pérdida de presión en el sistema de oxidación catalítica debe ser menor a 5 kPa.
- El sistema no debe provocar pulsaciones ni vibraciones.
- Las emisiones liberadas de CO no deben superar las 9.9 ppm en un intervalo de 8 horas.
- El sistema de oxidación catalítica deberá alcanzar una destrucción de VOC´s mayor del 99% y para compuestos orgánicos no volátiles una conversión del 98% sin realizar modificaciones a las condiciones de operación.

Equipos y servicios requeridos para el sistema

El sistema de oxidación catalítica debe poseer como mínimo los siguientes equipos:

- 2 sopladores
- 1 intercambiador de calor regenerativo (tubo – coraza).
- 1 horno
- 1 reactor catalítico
- 1 estación de control
- Electricidad
- Agua (Proceso, Refrigeración, Limpieza, Mantenimiento, Seguridad)

Condiciones requeridas para la instalación del sistema

- El equipo suministrado debe ser fabricado por el proveedor en sus instalaciones, solo los equipos auxiliares como sopladores, protectores de llama e instrumentos de control podrán ser fabricados por otros.
- El proveedor debe suministrar un sistema de control completo y funcional, debe estar montado y ensamblado en un estante de acero inoxidable.
- Los equipos y servicios auxiliares que se pueden requerir para la operación del sistema de oxidación catalítica son:
  a) Conjunto de válvulas de bloqueo (mariposa de alto rendimiento) con disco de acero inoxidable y teflón, actuadores de fail-closed.
  b) Un recipiente de separador de humedad con bridas en la entrada y salida (acero inoxidable).

- **Configuración de intercambiador de calor recuperativo**

Con base en el proceso se puede destacar que uno de los equipos que genera una mayor incidencia es el intercambiador de calor primario recuperativo, por lo tanto se realizó el diseño del mismo Anexo C y Tabla 15, a fin de recuperar un 70% de la energía del proceso y minimizar consumo de combustible.

Tabla 15. Principales propiedades y características del intercambiador de calor

Variable- Propiedad	Especificación
Recuperación Fraccional de energía	70%
Fluido caliente (tubos)	CO_2
Fluido Frio (coraza)	CH_4
Temp. Entrada en tubos	403°C
Temp. Salida tubos	131.75°C
Temp. Entrada coraza	15°C
Temp. Salida coraza	287.2°C
MLDT	88.54°C
Configuración del Intercambiador	4-8
Arreglo de los tubos	Triangular 30°
Longitud	10 ft
Espesor de pared	18 BWG

Pitch	1 ¼ in
Diámetro equivalente	0,72 in
Numero de tubos	154
Diámetro interno de los tubos	0,0751 ft
Área interna de los tubos	0,6390 in^2
Diámetro interno de la coraza	23,25 in
Superficie externa por longitud	0,2618 ft^2
Área de Flujo cruzado carcaza	0,3378 ft^2
Área intercambiador	319,39ft^2
Requerimiento de calor, Q	4.926.803,3 Btu/h
Flujo másico CO_2	36.386,38 lb/h
Flujo másico CH_4	13.663,39 lb/h
Caída de Presión total	5,657 psi
Coeficiente global de transferencia U_c	$67.6285 \frac{W}{m^2 K}$

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

El intercambiador de calor tiene forma de tubos en U, debido a que estos son ampliamente usados cuando el fluido que circula por los tubos es limpio, y de esta manera las maniobras de limpieza y mantenimiento se simplifican. La carcaza es de tipo J *(Norma TEMA)*, que térmicamente resulta más eficiente y disminuye la caída de presión, por lo tanto la distribución del flujo es contracorriente.

Se asumió que el fluido que pasa por los tubos es el caliente, debido a razones de seguridad y mantenimiento, para los cálculos de diseño se tomó como referencia el CO_2 debido a que es uno de los productos de la combustión completa, por la coraza fluye la corriente con menor temperatura, que caracterizamos para el desarrollo del diseño como CH_4, ya que es uno de los VOC´s más representativos de la corriente para el diseño propuesto.

4.3.6 Obtención y Análisis de Costos

Para el desarrollo del análisis de costos de equipos se utilizó el método de estimación de costos, que tiene un margen de error del 30% [*Perry´s Chemical Engineer´s Handbook*]**,** para luego evaluar la factibilidad económica de este

proyecto. El costo total del proyecto fue obtenido mediante la estimación de dos clases de costos generales: inversión de capital total y el costo total anual.

Entre los elementos de inversión de capital total se situó aquello relacionado con el costo del equipo comprado, instrumentación, impuestos sobre ventas, fletes, costos directos de instalación (cimientos, soportes, manejo, colocación, sistema eléctrico, tuberías, aislante para conductos, pintura) y costos indirectos de instalación (costos de ingeniería, construcción y gastos de campo, honorario de contratistas, arranque, pruebas de funcionamiento, acciones en caso de contingencia).

Por otro lado se tienen los costos totales anuales dentro de los cuales se consideran: servicios (electricidad, combustible), mano de obra (operación, supervisión), mantenimiento y reemplazo de materiales (catalizador). Para este estudio sólo se consideró la estimación del servicio de combustible y electricidad, debido a que el pago por el consumo de agua se realizará de manera independiente al proyecto.

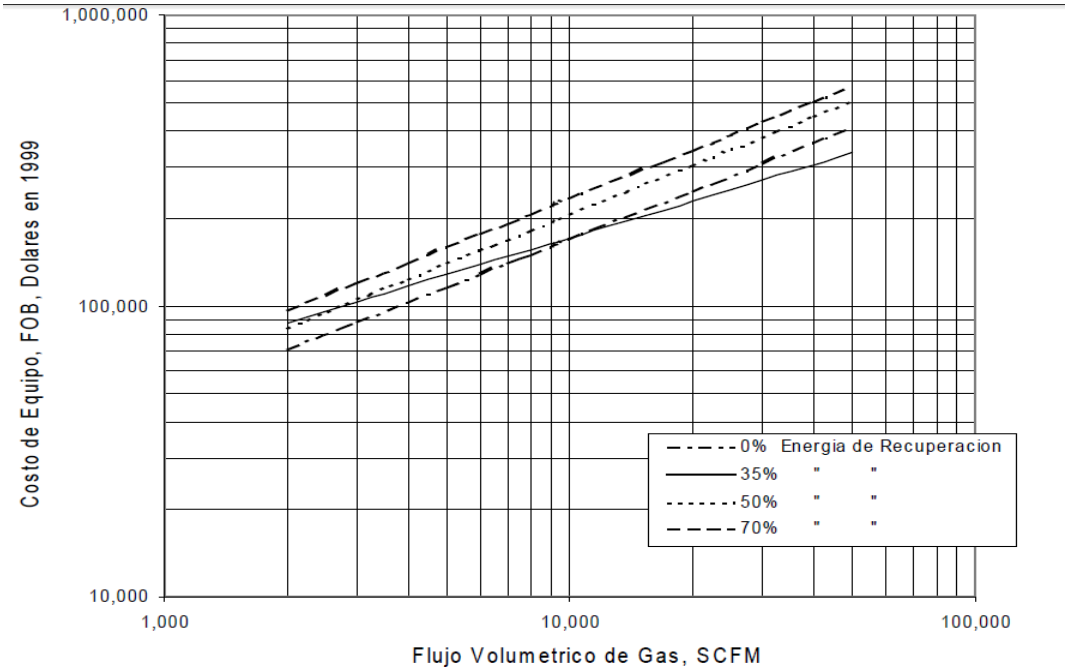
Costos Totales de Inversión

Los costos de equipos proporcionados son aplicables a incineradores en paquete, lo cuales incluyen todos los equipos de brida a brida (quemadores auxiliares, cámaras de combustión, catalizador, intercambiador de calor primario, protección contra el clima, aislamiento, ventilador, sistema de control de temperatura, chimenea y los soportes estructurales).

Para realizar una estimación de la inversión inicial, en primera instancia se utilizó la curva de costos, que corresponde a regresiones por el método de mínimos cuadrados de datos de costos proporcionados por los diferentes proveedores de equipos de oxidación catalítica.

En la Figura 14**,** se encuentra la relación entre el costo del equipo FOB Us (1999) Vs flujo volumétrico de la mezcla de vapores (SCFM)

Figura 14. Costo del equipo FOB Us (1999) Vs flujo volumétrico de la mezcla de vapores (SCFM)



Fuente: *Control de destrucción de COV, EPA, sección 3.2*

Para una recuperación de energía del 70% existe la siguiente correlación basada en regresiones de mínimos cuadrados, datos proporcionados por diferentes proveedores y flujos de vapores producidos entre los 2000 y 50000 SCFM.

$$EC = 1443\ Q_{tot}^{0,5527} (\text{Ec. } 37)$$

$$Q_{tot} = flujo\ de\ la\ corriente\ de\ vapores\ SCFM$$

Q = 9535,217 SCFM

$EC = 228.518{,}25\ Usd$ Para el año de 1999

Se utilizó el índice de costos para ajustar el precio del equipo al año 2012, empleando la siguiente relación:

$$Costo\ presente = Costo\ pasado\ \left(\frac{valor\ presente\ indice\ de\ costo}{valor\ del\ indice\ cuando\ el\ costo\ se\ conoce}\right) \qquad (\text{Ec. } 38)$$

Los índices de costos son obtenidos de *ChemicalEngineeringPlantCostIndex* (CEPCI ó CE)**:**Índice de costo en el año de 1999 = 390,6eÍndice de costo en el año de 2012 = 520,9

Para determinar estos valores se toman en cuenta los estados económicos de las principales empresas manufactureras de equipos requeridos, la disponibilidad de los mismos y la tecnología que estos aplican.

$$\boldsymbol{Costo\ Presente}\ (\mathbf{2012}) = 399.310{,}79\ Usd$$

La estimación de costos totales de inversión se realizó en base al valor del equipo para el año 2012, y tuvieron en cuenta factores de gran importancia asociados a la construcción e instalación del equipo, el cálculo de las cifras expuestas en la **Tabla 16** se realizó con base a las aproximaciones recomendadas por la *Perry´s Chemical Engineer´s Handbook* para este tipo de investigaciones.

Tabla 16. Descripción de costos directos del sistema

Costos De Inversión		
Costos de Equipo Comprado.		
Incinerador + Equipo auxiliar		$ 399.310,79
Instrumentación		$ 39.931,08
Impuestos y fletes		$ 31.944,86
Costo de equipo comprado	**$ 471.186,73**	

Costos directos de Instalación	
Cimientos y soportes	$ 37.694,94
Manejo y colocación	$ 65.966,14
Eléctrico	$ 18.847,47
Tubería	$ 9.423,73
Aislante y pintura	$ 9.423,74
Costos directos de Instalación	**$ 141.356,02**
Costos Indirecto de Instalación	
Ingeniería y Construcción	$ 70.678,01
Honorario de los contratistas	$ 47.118,67
Arranque y commissioning	$ 14.135,6
Contingencias	$ 14.135,60
Costos Indirecto de Instalación	**$ 146.067,89**
Costo Total de Inversión	**$ 758.610,64**

Fuente: *Elaborada en la presente investigación*[2]

El costo total de la inversión para implementar un sistema de oxidación catalítica es de 758.610,64 *Usd* equivalentes a $ 1.343.499.443,44 pesos colombianos.

Costo Total Anual

Para estimar los costos totales anuales de la operación del sistema de oxidación catalítica se tuvo en cuenta: mano de obra (supervisor, operador), mantenimientos programados (mano de obra y materiales), reemplazo de catalizador y utilidades (gas y electricidad)

- **Mano de Obra**

Para realizar un estimativo del costo de la mano de obra se asumieron las siguientes condiciones:

- ✓ 8.000 horas anuales de operación.

[2] *Las cantidades están expresadas en $ Usd*

- ✓ Costo de hora laborada de operador $8.881 (salario base de $1.500.000, 2304 horas trabajadas al año y un total de 1000 turnos).
- ✓ Factor sugerido para el cálculo del costo anual del operador sistema de combustión catalítica. (0,5 hora/turno.)

$$Costo\ anual\ de\ operador = 0{,}5\frac{hora}{turno} * 8881\frac{\$}{hora} * 1000\ turnos = \$4.440.500$$

- ✓ Factor sugerido para el cálculo del costo anual del supervisor del sistema de oxidación catalítica (15% operador.)

$$Costo\ anual\ del\ supervisor = 0{,}15 * \$4.440.500 = \$666075.$$

- **Costos de mantenimiento**

Para estimar los costos generados por la mano de obra de mantenimiento del oxidador catalítico se tuvieron en cuenta las siguientes condiciones:

- ✓ 8.000 horas anuales de operación.
- ✓ Costo de hora laborada de operador $9.000
- ✓ Un total de 1.000 turnos
- ✓ Factor sugerido para el cálculo del costo anual del operador sistema de combustión catalítica. (0,5 hora/turno.)

$$Costo\ anual\ de\ mano\ de\ obra\ mantenimiento = 0{,}5\frac{hora}{turno} * 9000\frac{\$}{hora} * 1000\ turnos$$

De modo que el costo anual por mantenimiento es:

$$Costo\ anual\ de\ mano\ de\ obra\ mantenimiento = = \$4.500.000\ anuales$$

Los costos de los materiales para el mantenimiento del equipo representan el 100 % de los costos de mantenimiento, es decir,$ 4.500.000 anual.

- **Reemplazo de catalizador**

Los costos relacionados con el reemplazo del catalizador son altamente variables y dependen exclusivamente de la naturaleza del catalizador, por lo que resulta casi imposible predecirlos de manera general, sin embargo se pueden alcanzar aproximaciones al conocer si pertenecen a catalizadores en base a óxidos metálicos, o en base a metales nobles.

Para nuestro estudio el catalizador está desarrollado a partir de metales nobles, y su costo puede acercarse alrededor de los 3.000 *Usd*/ ft^3 para el año de 1988 y con el método de estimación mediante el uso del índice de costo se puede aproximar a un valor cercano para el año del 2012.

- Índice de costo en el año de 1988 = 342,5
- Índice de costo en el año de 2012 = 520,9

$$\boldsymbol{Costo\ Presente}\ (\mathbf{2012} = 4562.6277\ Usd/ft^3$$

Para estimar el volumen de catalizador se utilizó la siguiente relación:

$$\emptyset = \frac{Q}{V_{cat}} \qquad (\text{Ec. } 39\ )$$

Q representa la razón de flujo volumétrico a través del lecho catalizador en ($\frac{ft^3}{min}$) y ∅ la razón espacial, la cual se computa a condiciones de 60°F y 1 atm, por lo tanto el flujo volumétrico debe ser corregido a estas condiciones.

Para catalizadores monolitos de metal precioso la razón espacial generalmente cae entre $10.000hr^{-1}$ y $60.000h^{-1}$(*Control de destrucción de COV, EPA, sección 3.2)*

$$Q_{Corregido\ a\ 60°F} = 9535{,}217\ SCFM * \left(\frac{60-460}{59-460}\right) = 9511{,}43\ \frac{ft^3}{min}$$

Ahora bien, despejando de la Ecuación 24 el volumen del catalizador se obtiene que:

$$V_{cat} = \frac{Q_{corregido\ a\ 60°F}}{\emptyset} \qquad (\text{Ec. } 40)$$

Tomando una razón espacial de $20.000hr^{-1}$ o $333.33min^{-1}$ y reemplazando se tiene que para el volumen:

$$V_{cat} = 28{,}53ft^3$$

Para estimar el costo generado por el reemplazo de catalizador se multiplica el volumen por el valor del metal.

$$Costo\ de\ reemplazo\ catalizador = \$130.171{,}54\ Usd$$

$$\$130.171{,}54\ Usd = 230.533.797{,}34\ pesos\ colombianos$$

Utilidades

Para estimar el consumo de electricidad del sistema de oxidación catalítica, particularmente el consumo de energía del Blower (ventilador), referida a la potencia en Kilowatts necesaria para transportar la mezcla gaseosa, es necesario tener en cuenta el flujo de vapores, la eficiencia combinada entre el motor/ventilador y la caída de presión en el sistema.

La eficiencia de los ventiladores industriales se encuentra en un rango de 40 al 70%, mientras que la eficiencia de un motor se aproxima a 90%; por otro lado la caída de presión típica en un sistema de incineración catalítica es de 6 pulgadas de H_2O, esta aproximación es útil en este tipo de estudio, basado en condiciones específicas del sistema, del gas residual y del gas de combustión.

Por lo tanto la potencia del ventilador está representada por la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{Potencia_{Ventilador}} = \frac{1.17 * 10^{-4}\ Q * \Delta P}{\varepsilon} \qquad (\text{Ec. } 41)$$

Teniendo que;

Q = 9535,217 SCFM

$$\Delta P = 6"\ H_2O$$

$$\varepsilon = \frac{(40 + 90)}{2} = 65\%$$

$$\boldsymbol{Potencia_{Ventilador}} = \frac{(1.17 * 10^{-4}) * (9535{,}217) * (6"H_2O)}{0{,}65} = 10.29802\ Kw$$

La tarifa de electricidad corresponde a $310 pesos Colombiano/kWh, con esta tarifa se hace una estimación del costo del consumo energético generado en el año por la operación del sistema de oxidación catalítica de la siguiente forma:

$$Costo\ electricidad = 10.29802\ Kw * 8000 \frac{horas}{año} * \frac{\$310}{kWh} = \$25.539.089\ Anual$$

En el caso del combustible, según el último informe presentado por la Superintendencia de Servicios Públicos *(Superservicios)* que corresponde al periodo del primer semestre del 2011, en el boletín reportado por Superintendencia Delegada para Energía y Gas de la Dirección Técnica de Gas y Combustible que la tarifa de gas natural en un promedio nacional corresponde a

878$\frac{\$\ pesos\ colombianos}{m^3}$, se obtiene el costo generado por el consumo de combustible anual:

$$542.5724\frac{ft^3}{hr} = 15.366\frac{m^3}{hr}$$

$$Costo\ Gas\ Natural = 15.36\ \frac{m^3}{hr} * 8000\frac{horas}{año} * \frac{\$878}{m^3} = \$107.888.640\ Anual$$

La estimación de los costos totales anuales calculados anteriormente se encuentra agrupada en la **Tabla 17.**

Tabla 17. Descripción de costos anuales del sistema

Costos Anuales Costos anuales directos	
Mano de obra	
Operador	$ 4.440.500
Supervisor	$ 660.075
Mantenimiento	
Mano de obra	$ 4.500.000
Materiales	$4.500.000
Utilidades	
Gas natural	$ 107.888.640
Electricidad	$ 25.539.089
Costos Indirecto de Instalación	
*Otros gastos	$ 8.460.345
Seguro (1% TCI)	$ 13.434.995
Costo Total Anual	**$ 169.423.644**

**Otros gastos representan el 60 % de la suma de los costos generados por mano de obra y mantenimiento.*

**Las cantidades están expresadas en $ colombianos*

4.3.7 Análisis de costos

Para el análisis de los costos obtenidos (Costo de Inversión Total, Costos Anuales y Reemplazo de Catalizador), se utilizaron indicadores financieros que permitan

determinar la rentabilidad de la inversión a realizar, sin embargo, es claro que para evaluar los costos de un sistema de control de contaminación los parámetros de interés cambian radicalmente, debido a que el costeo de estos equipos siempre incluyen gastos pero no necesariamente ingresos.

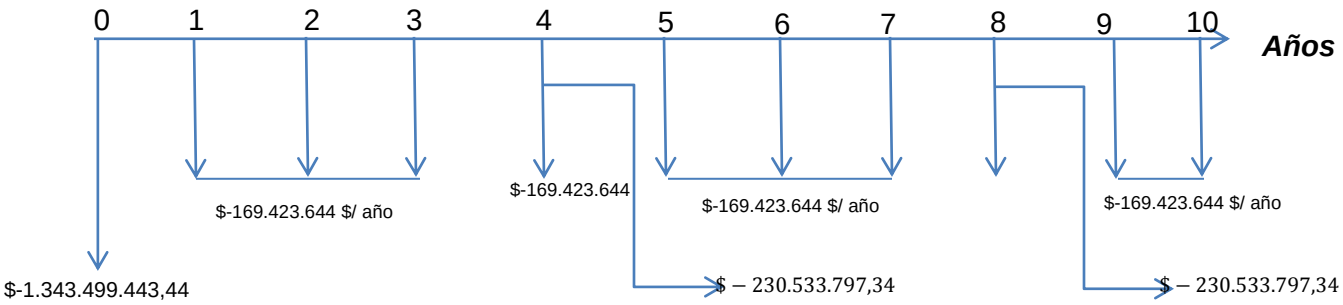
Por lo tanto, la determinación de una sola herramienta no es de gran utilidad para llegar a una conclusión respecto a la inversión, estas se deben seleccionar de acuerdo al proyecto y al aspecto que se pretenda evaluar.
Una de las herramientas financieras más útiles en los departamentos ambientales es el VPN (*Valor Presente Neto*), y CAUE (*Costo Anual Uniforme Equivalente*).

- **Valor Presente Neto**

Para obtener el VPN generado por el proyecto de inversión, se estableció que el tiempo de vida útil del sistema es de diez años, con una tasa de descuento de 19 % efectivo anual. Se determinó una anualidad en función de los costos anuales obtenidos, el reemplazo de catalizador se programó para ser realizado cada 3 años, y el costo generado será sumado con la anualidad programada para ese año y con base en la Ecuación 14 se calculó el VPN.

El diagrama de flujo de caja de la inversión y el proyecto en general es el siguiente:

Figura 15. Diagrama de flujo para cálculo de VPN



Fuente: *elaborada en la presente investigación*

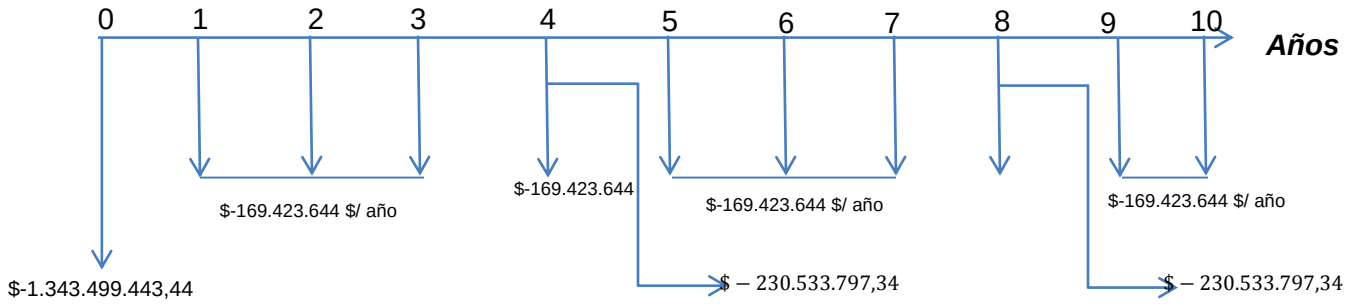
$$\boldsymbol{VPN(0,19) = \$ - 2.250.904.562}$$

Esto quiere decir que si se decidiera pagar en la actualidad toda la inversión realizada durante los próximos 10 años en el proyecto, el desembolso a realizar seria aproximadamente de $2.250.904.562 millones de pesos, lo cual, incluiría el costo del equipo, los costos directos e indirectos de instalación, impuestos, mano de obra de operador y supervisor durante 10 años, servicio de mantenimiento cada año y materiales utilizados para este, servicios como electricidad, combustible auxiliar y reemplazo de catalizador el cual se programó para ser realizado cada 3 años, se concluye a partir de valor obtenido en este indicador que la inversión no es rentable en términos financieros.

- **Costo Anual Uniforme Equivalente**

En caso que la inversión a realizar sea financiada, y se decidan pagar montos anuales uniformes a lo largo de la realización del proyecto, se presenta la siguiente opción:

Figura 16. Descripción de flujo para cálculo CAUE



Fuente: *Elaborada en la presente investigación*

Primero se dividieron los pagos de $ 230.533.797,34 en una serie uniforme de 10 pagos de X$ al final de cada año.

$$-461.067.594{,}7 = \mathrm{X}\ \frac{(1+0{,}19)^{10}-1}{0{,}19}$$

$$X = \$ - 18.660.009{,}26$$

Ahora se dividió el pago de la inversión inicial en 10 pagos de Z$ al final de cada año y se tiene que:

$$-1.343.499.443{,}44 = \mathrm{Z}\frac{(1+0{,}19)^{10}-1}{0{,}19}$$

$$Z = \$ - 54.373.181{,}6$$

$$CAUE = -CAO - X - Z$$

$$CAUE = -169.423.644 - 18.660.009{,}26 - 54.373.181{,}6$$

$$\boldsymbol{CAUE = \$ - \ 242.456.834{,}9}$$

Esto quiere decir, que en caso tal, la inversión se decida cancelar a lo largo de la vida útil del proyecto, el monto anual uniforme a desembolsar por parte de la compañía corresponde a la suma de $\$\,242.456.834{,}9$ pesos colombianos, como

no existe la posibilidad de generar ingresos con la implementación de esta tecnología financieramente no resulta aconsejable.

Beneficios e impacto de la implementación de la tecnología.

Con el análisis de las cifras obtenidas al realizar los cálculos de los indicadores financieros seleccionados, se concluye que económicamente no resulta viable la implementación de esta tecnología en la empresa, probablemente, a la no generación de ingresos, sin embargo cabe resaltar el impacto ambiental y social que generaría una serie de aspectos favorables para la compañía y su razón, entre los que se tienen:

- ✓ Mejorar la gestión ambiental de la empresa.
- ✓ Controlar y reducir contaminantes.
- ✓ Adopción de métodos de operación más limpios.
- ✓ Reducción de riesgos relevantes para el ambiente.
- ✓ Optimización y uso racional de recursos.
- ✓ Fortalecimiento institucional.
- ✓ Cumplimiento de normas legales y técnicas ambientales.

Otro aspecto a destacar son todos aquellos beneficios tributarios que podrían representar un ahorro significativo para la compañía, en Colombia los incentivos tributarios han sido ampliamente utilizados para promover el crecimiento de algunas actividades económicas específicas o impulsar el desarrollo en regiones determinadas.

Uno de estos incentivos por ejemplo es que, en Colombia la Ley 223 de 1995 estableció la deducción de hasta el 20% de la renta líquida por inversiones en control y mejoramiento ambiental (*Artículo 158-2 Estatuto Tributario)*y la exclusión del IVA, entre otros bienes, a los equipos y elementos nacionales o importados

que se destinen a sistemas de control y monitoreo, necesarios para el cumplimiento de las disposiciones, regulaciones y estándares ambientales*(Artículo 424-5 Estatuto Tributario)*, con el fin de promover y facilitar el mejoramiento del desempeño ambiental y el cumplimiento de las normas a los sectores regulados.

También se desarrolló un estudio acerca de las posibles fuentes de financiación de proyectos que persigan la preservación del medio ambiente, el cual se presenta a continuación:

- **Principales fuentes de financiación disponibles para la inversión**

Los proyectos de mitigación reducen el volumen de gases de efecto invernadero ya sea mediante disminuir su producción, utilizando energías renovables o bien a través de su captura o secuestro, estos proyectos de adaptación ayudan a proteger a las sociedades de los impactos ocasionados por el cambio climático actual. Las medidas de mitigación en los países en vías de desarrollo pueden ser implementadas unilateralmente, con apoyo financiero internacional o mediante los mercados de carbono en forma de proyectos de reducción de emisiones.

Las iniciativas unilaterales de mitigación son generalmente apoyadas por gobiernos locales o nacionales e incluyen normas y regulaciones (por ejemplo, destrucción obligatoria de gas de relleno sanitario), impuestos (por ejemplo, gravar gasolinas, diesel y otros combustibles fósiles), subsidios directos o indirectos (tarifas preferenciales para productores de energía renovable), y programas sociales (distribución de lámparas eficientes).

Las iniciativas de mitigación con financiamiento internacional obedecen a políticas o proyectos implementados en conjunto mediante aportaciones de países desarrollados directamente o mediante diversas fuentes de financiamiento.

El Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL) es uno de los tres mecanismos establecidos en el Protocolo de Kioto para facilitar la ejecución de proyectos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero por las partes que son países en vías de desarrollo en cooperación con países desarrollados.

Las medidas de adaptación pueden ser implementadas unilateralmente por los países en vías de desarrollo o con apoyo financiero de países desarrollados, instituciones financieras u organismos multinacionales.

En los últimos años, varios países y organizaciones han fomentado activamente actividades climáticas en países en vías de desarrollo. Este apoyo se ha incrementado desde la primera Conferencia de las Partes de la CMNUCC en 1992. Existe ya experiencia y capacidades en instituciones financieras y organismos multilaterales para iniciativas de financiamiento de proyectos de adaptación y mitigación. A continuación se enumeran algunas de las más importantes.

- *Fondo de Adaptación (Adaptation Fund)*

El Fondo de Adaptación de la CMNUCC fue creado por las Partes al Protocolo de Kioto para financiar proyectos y programas de adaptación en países particularmente vulnerables al cambio climático. El Fondo de Adaptación es financiado mediante ingresos procedentes de proyectos MDL y otras fuentes.

- *Climate Investment Funds*

El Climate InvestmentFunds (CIF, en inglés) son un esfuerzo colaborativo entre Bancos Multilaterales de Desarrollo y países desarrollados para brindar financiamiento y educación necesarios entre el año 2008 y un acuerdo climático global después del 2012.

- *Banco Inter-Americano de Desarrollo*

El Banco está ayudando a América Latina y el Caribe a lograr su desarrollo sostenible. El cambio climático, el medio ambiente y la seguridad alimentaria se encuentran entre las principales prioridades para la agenda del desarrollo en América Latina y el Caribe durante la próxima década. Una cuarta parte del total de préstamos anuales del BID para el año 2015 —o alrededor de US$ 3 mil millones al año—, servirá para apoyar proyectos en las áreas de cambio climático, energías renovables y sostenibilidad del medio ambiente.

- *Fondo para la acción ambiental*

En Colombia por otro lado encontramos el Fondo Para la Acción Ambiental (FPAA) y fue creado en 2000 en desarrollo de un acuerdo bilateral entre los gobiernos de la República de Colombia y de los Estados Unidos de América, en el marco de la Iniciativa para las Américas. La Iniciativa ha promovido la reducción de deuda y la celebración de acuerdos de canje de deuda por naturaleza. Algunos de los criterios fundamentales para la asignación de recursos son:

- ✓ Proyectos que generen impacto significativo.
- ✓ Evaluación y mitigación de impactos ambientales
- ✓ Prevención y resolución de conflictos ambientales
- ✓ Proyectos que generen una nueva cultura.

4.4. SIMULACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO ELABORADA EN HYSYS®

Para obtener la solución del reactor de oxidación catalítica y los perfiles a través de la longitud del reactor, éste se dividió en varios subvolúmenes (4 secciones en el presente caso de estudio). Compuesto por una serie de tubos empacados con catalizador y rodeados por una coraza con fluido térmico, se especificaron ciertas condiciones tales como:

- Parámetros geométricos (número de tubos, diámetro y longitud de los tubos, diámetros y propiedades del catalizador.
- Características del fluido térmico (flujo, temperaturas de entrada y salida o Temperatura de salida de sus productos o bien, la cantidad de calor que transfiere
- Reacción y ley de velocidad

Ajuste de la reacción al entorno de simulación

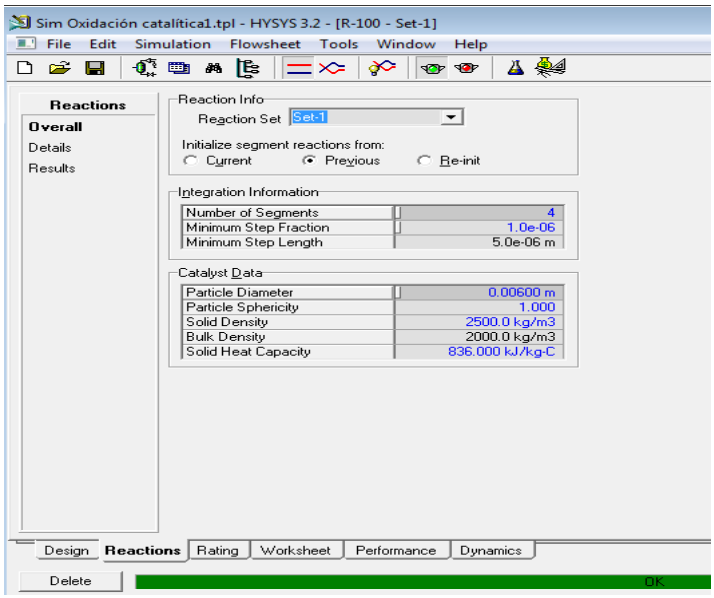
Se inició un nuevo caso con los siguientes componentes:

- Metano (Methane)
- Oxígeno (Oxygen)
- Dióxido de carbono (CarbonDioxide)
- Agua (Water)

Como paquete de fluidos se asoció el de Peng-Robinson, ya que éste, generalmente se emplea para operaciones asociadas a la industria.

En la Figura 17**,** se muestran algunos parámetros de la reacción, donde se relacionan: el número de segmentos o volúmenes, la información de las propiedades del catalizador como diámetro de la partícula, densidad y capacidad calorífica; del mismo modo, se identifican las propiedades de trabajo para el reactivo correspondiente

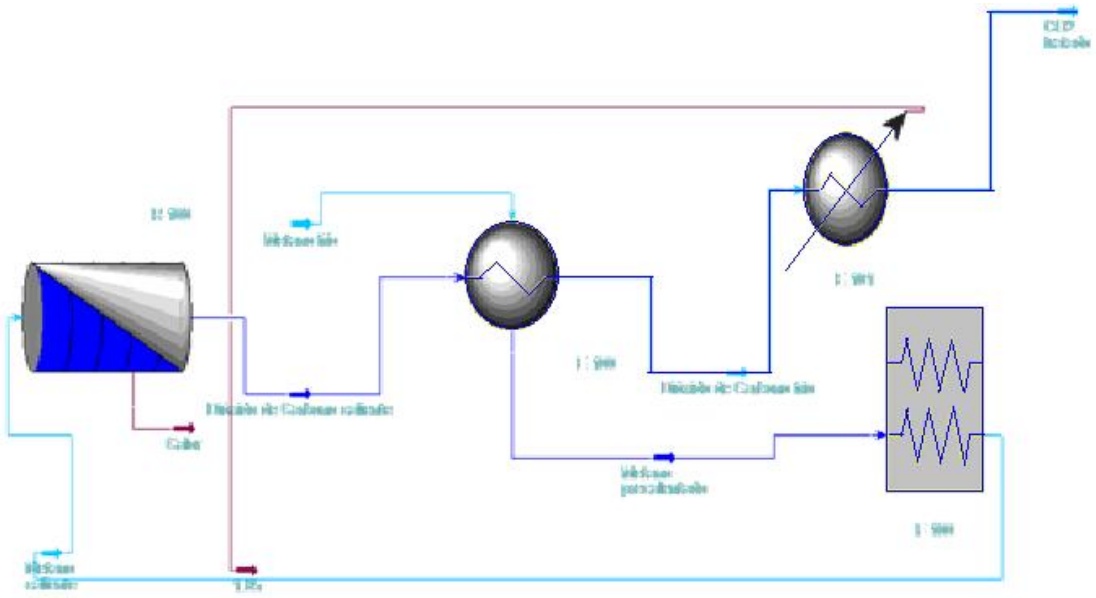
Figura 17. Parámetros e información de dimensionamiento



Fuente*: *Simulación en HYSYS®

Del mismo modo, se aplicó la secuencia de pasos para incluir todos los equipos críticos en el sistema de oxidación catalítica, a saber: intercambiador de calor recuperativo, horno o calentador y como valor agregado, se planteó un enfriador para tratamiento de la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera, como se observa en la Figura 18**.**

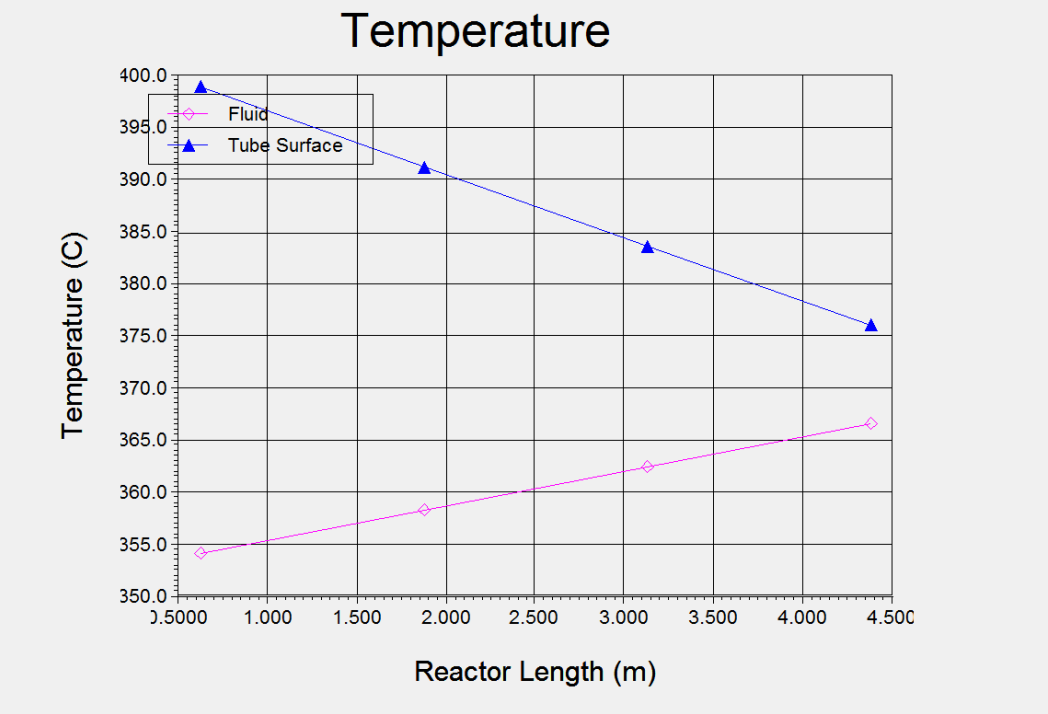
Figura 18. Bosquejo de la simulación en estado estable de Oxidación Catalítica



Fuente: *Simulación en Hysys®*

Por otro lado y como resultado de la simulación, se observa en la Figura 19**,** el comportamiento de la temperatura a lo largo del reactor; es de anotar, que el perfil mostrado hace referencia a la simulación en estado estacionario, razón por la cual difiere del desempeño obtenido en la simulación con MATLAB®.

Figura 19. Perfil de temperatura en estado estacionario para el fluido y para la superficie del tubo



Fuente*: *Simulación en HYSYS®

Como se observa de la Figura 19, el perfil de la temperatura del fluido en función de la longitud de reactor contrasta con lo evidenciado en la simulación de Matlab, esto se debe principalmente al modo de operación, que para el caso de Hysys, está en estado estacionario, mostrándose una operación no severa.

5. CONCLUSIONES

- La respuesta global del sistema de oxidación catalítica en términos de estabilidad del reactor obtenida en la simulación de las variables estudiadas para evaluar la operación, no se consideró como un sistema propicio para implementar en la empresa Oiltanking. Pese a que se obtuvo una conversión hasta de un 99,90% de CH_4, las temperaturas alcanzadas por el catalizador y el fluido resultaron inconsistentes para una operación normal (328,45 K y 1500 K, respectivamente). Sin dejar de lado, queel estudio de pre factibilidad económica ($VPN_{(0,19)}$ = $ - 2.250.904.563 y CAUE =$242.456.834,9 respectivamente), arrojó una inversión poco atractiva,que no resultósostenible para la compañía.

- Las limitaciones en la solución del modelo matemático, probablemente se deben a aquellos criterios y consideraciones que se tuvieron en cuenta, al momento de plantear las asunciones que determinaban la respuesta del sistema; ya que por tratarse de un modelo a escala de laboratorio, no se ajustó a los datos manejados a nivel industrial. De lo anterior sobresale, que no se elaboró un análisis termodinámico, a causa de la insuficiente información en conocimientos de calores de formación y entropías para las reacciones planteadas; y los problemas, también se asociaron a aquellasrestricciones en el mecanismo de reacción, puesto que sólo se sugirió, más no se evaluó experimentalmente.

- Aunque se elaboró una revisión profunda y detallada de la simulación, no hay forma de comprobar que el modelo matemático seleccionado, se ajuste a condiciones industriales. Esto apunta, a los comportamientos asociados con la transferencia de calor: perfil de temperatura del fluido y del catalizador a lo largo del lecho catalítico. Las temperaturas alcanzadas por

estas variables (Figuras 6 y 7) evidencian una operación severa y que excede a la temperatura soportada por el catalizador; mostrando que no hay mutua regulación entre las 2 fases contactadas.

- Por tratarse de un reactor donde ocurre una reacción exotérmica, los perfiles revelan una excesiva sensibilidad a la variación de algunos criterios basados en los efectos de la velocidad de superficie, coeficientes de transferencia de calor y área de transferencia de calor. Lo anterior, se concluye puede llegar a normalizarse por los flujos manejados en la operación y la estabilidad de la temperatura dentro del reactor.

- Se destacó el efecto la velocidad superficial, ya que por tratarse de una interacción heterogénea, el grado de división del reactivo sólido influyó notablemente en la velocidad de la reacción. Lo anterior, por ser una reacción netamente superficial, cuanto más finamente dividida se encuentre, mayor será el número de moléculas expuestas al choque y por consiguiente, el número de choques eficaces aumentará

- La inversión económica que se debe realizar para la implementación del sistema de oxidación catalítica en el terminal Barú de Oiltanking Colombia es poco atractiva en términos financieros, pues, tanto la inversión inicial como los costos de operación y mantenimientos son altos, sin embargo, a sabiendas de que la calidad ambiental es parte del bienestar social que el desarrollo pretende ofrecer, estos deben ser permanentemente comparados con los beneficios y con las ganancias potenciales de la evolución económica que se genera con su actividad portuaria.

- La simulación en hysys, facilitó la compresión de la estructura del sistema de oxidación catalítica. Las diferencias entre los resultados de la simulación

de Matlab y Hysys, se deben a que las condiciones de operación cambian en estado estacionario, el margen de error aumenta, por lo tanto el volumen del reactor resulta ser mayor para los resultados de Hysys.

6. RECOMENDACIONES

- Se propone la elaboración de pruebas experimentales, que evalúen la veracidad del modelo matemático estudiado en la presente investigación, a fin de ajustarlo a la operación trabajada en la industria y definir correctamente la simulación bajo condiciones reales.

- Se sugiere adelantar investigaciones experimentales que permitan la obtención de datos, que corroboren las leyes cinéticas propuestas en el presente proyecto para la reacción de oxidación catalítica de COV's con catalizadores de Pt/Al_2O_3 a escala industrial.

- Se recomienda mejorar la configuración del reactor de multitubular a un reactor de lecho fijo adiabático con exceso de material inerte, que compense las pérdidas de calor y evite las reacciones secundarias, a causa de una reacción altamente exotérmica. Adicionalmente se sugiere, que para lograr cubrir la operación, se disminuya el diámetro del reactor, a fin de evitar la formación de puntos calientes o estudiar un material refractario que solucione este problema.

- En el evento de superar los estándares establecidos por la legislación colombiana vigente, a la unidad de tratamiento de vapores se le podrá instalar una torre lavadora (scrubbers) cuyo principal objetivo, alcanzando una eficiencia del 90%, es el de remover partículas y gases simultáneamente por medio del contacto (absorción) con un líquido lavador (agua).

- Se recomienda, en caso que se desee continuar con la investigación, tener en cuenta todos los equipos requeridos del sistema de incineración

catalítica, determinar técnicamente las propiedades de cada corriente y realizar la simulación en Hysys en estado dinámico, y de esta manera se podrán obtener resultados más aproximados a la realidad.

- Con el objeto de prevenir perdidas de eficiencia en el sistema y evitar violaciones a las condiciones limitantes establecidas en la normatividad legal ambiental colombiana de emisiones atmosféricas contaminantes, se sugiere la incorporación de un enfriador, como aparece en la simulación de hysys, que se encargue de controlar la temperatura de la corriente de gases de combustión emitidas a la atmosfera.

- Se recomienda considerar los beneficios e incentivos tributarios como ahorros generados por la implementación de la tecnología, y así estimar ingresos para el proyecto, esto dependiendo del historial económico de Oiltanking Colombia, lo cual generaría un contexto financiero más interesante, rentable y productivo.

ANEXOS

ANEXO A. RESOLUCIÓN DEL MÉTODO DE LÍNEAS PARA EL CONJUNTO DE ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES

La solución numérica del problema divide al reactor en 4 secciones con 5 puntos nodales. La concentración del gas está a 10,000 ppm, dando lugar a la condición inicial de que todas las concentraciones nodales internas, determinadas para z=0:

$Y_{Gn} = 10000$, para n=2…(N+1)

Lo mismo ocurre con las temperaturas nodales del gas, catalizador y salida de la chaqueta:

$T_{Gn} = 623.15\ K$, para n=2… (N+1)

$T_{sn} = 323.15\ K$, para n=2… (N+1)

$T_{wn} = 298.15\ K$, para n=2… (N+1)

Si a t=0 la concentración de arranque se mantiene constante a 0 ppm, da lugar, a la condición de frontera del nodo 1 para cada una de las variables de proceso:

Para cualquier $t, z \geq 0$

$Y_{Gn} = Y_{G0}|_{\text{z=0}}$

$T_{Gn} = T_{G0}|_{\text{z=0}}$

$T_{sn} = T_{s0}|_{\text{z=0}}$

$T_{wn} = T_{w0}|_{\text{z=0}}$

Otra condición frontera, para el caso de las temperaturas supone una variación de la frontera aislada en el nodo N+1 para tiempos mayores e iguales a 0, para el caso de la concentración se supone como 0.

$$\frac{\partial y_{GN+1}}{\partial z} = 0; \frac{\partial T_{GN+1}}{\partial z} = 0; \frac{\partial T_{SN+1}}{\partial z} = 0; \frac{\partial T_{WN+1}}{\partial z} = 0$$

- Concentración en fase gaseosa

La expresión global para la variación de concentración con respecto al tiempo (Ecuación 30), se reescribe utilizando una fórmula diferencial central para la segunda derivada, para cada uno de los nodos:

$$\partial y_{Gn} = \frac{-\mu_0 \rho_{G0}}{\varepsilon \rho_G}\left(\frac{\Delta y}{\Delta z}\right) + \frac{D_{eff}}{\Delta z^2}(y_{Gn+1} - 2y_{Gn} + y_{Gn-1}) - a_G K_G (y_G - y_S) + \frac{\gamma_{AVG}^{ho}}{C_G}$$

Utilizando una diferencia finita de retroceso de segundo orden para cada una de las ecuaciones anteriores, se deriva la frontera aislada así:

$$\frac{\partial y_{G4}}{\partial z} = \frac{3y_{g4} - 4y_{g3} + y_{g2}}{2\Delta z}$$

De modo que:

$$y_{g4} = \frac{4y_{g3} - y_{g2}}{3}$$

El procedimiento es el mismo que en el apartado anterior, así se simplifica el proceso para cada una de las ecuaciones, de esta forma se reescriben las ecuaciones 31-33, respectivamente, empleando la fórmula diferencial central:

- Temperatura en fase gaseosa

$$\partial \frac{T_{Gn}}{t} = \frac{-\mu_0 \rho_{G0}}{\varepsilon \rho_G}\left(\frac{\Delta T_g}{\Delta z}\right) + \frac{k_{Geff}}{\rho_G C_{PG} \Delta z^2}(T_{Gn+1} - 2T_{Gn} + T_{Gn-1}) - \frac{a_G h}{\rho_G C_{PG}}\left(T_{Gprom} - T_{Sprom}\right) - \frac{4h_{WS}}{\varepsilon D_R \rho_G C_{PG}}\left(T_{Gprom} - T_{Wprom}\right) + \frac{\gamma_{AVG}^{ho} \Delta H_R}{\rho_G C_{PG}}$$

$$\frac{\partial T_{G4}}{\partial z} = \frac{3T_{g4} - 4T_{g3} + T_{g2}}{2\Delta z}$$

$$T_{g4} = \frac{4T_{g3} - T_{g2}}{3}$$

- Temperatura en el catalizador

$$\frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{k_{Seff}}{\rho_S C_{PS} \Delta z^2}(T_{Sn+1} - 2T_{Sn} + T_{Sn-1}) - \frac{a_S h}{\rho_S C_{PS}}\left(T_{SPROM} - T_{Gprom}\right) - \frac{4h_{WS}}{(1-\varepsilon)D_R \rho_S C_{PS}}\left(T_{Sprom} - T_{Wprom}\right) + \frac{\gamma_{AS}^{he} \Delta H_R}{\rho_S C_{PS}}$$

$$\frac{\partial T_{S4}}{\partial z} = \frac{3T_{S4} - 4T_{S3} + T_{S2}}{2\Delta z}$$

$$T_{S4} = \frac{4T_{S3} - T_{S2}}{3}$$

- Balance de energía en la salida de la chaqueta

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = \frac{k_w}{\rho_w C_w \Delta z^2}(T_{wn+1} - 2T_{Wn} + T_{Wn-1}) + \frac{h_{WG} D_R (T_G - T_W) + h_{WS} D_R (T_S - T_W)}{\rho_W C_{PW} d_W (D_R + d_W)}$$

$$\frac{\partial T_{W4}}{\partial z} = \frac{3T_{W4} - 4T_{W3} + T_{W2}}{2\Delta z}$$

$$T_{W4} = \frac{4T_{W3} - T_{W2}}{3}$$

ANEXO B: CALCULO DE PROPIEDADES Y FÓRMULAS EMPLEADAS EN LA SIMULACIÓN:

Concentración del sólido

$$y_S = \frac{y_G}{1 + (\frac{\eta K_S^{he}}{K_G})}$$

Velocidad de reacción heterogénea

$$\gamma_{AS}^{he} = \eta K_S^{he} C_G y_S$$

$$(-R_{CH_4}) = 1.35 \times 10^5 \exp\left(\frac{-6543}{T}\right) C_{CH_4}$$ (Salomons et al., 2004)

Concentración del gas ideal

$$C_G = \frac{P_G}{RT_G}$$

Superficie volumen radio fase gaseosa y fase sólida

$$a_G = 4/D_H$$

$$a_S = \frac{4}{D_H\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)}$$

Difusividad efectiva

$$D_{eff} = (D_k * \varepsilon)/\tau$$

Coeficiente de difusión de Knudsen

$$D_k = 97 < r_{poro} > \left(\frac{T}{M}\right)^{0.5}$$

Módulo de Thiele

$$\phi = L_c\sqrt{k_{vc}}/D_{eff}$$

Efectividad interna

$$\eta = \tan h\,(\phi)/\phi$$

Difusividad global

$$D_{AB} = [(9.86exp^{-10})(T_0^{1.75})]$$

Constante cinética por superficie de catalizador

$$k_s = L_c k_{vc}$$

Coeficiente de dispersión térmica efectiva axial

$$k_{eff} = \frac{2k_f\sqrt{1-\varepsilon}}{1-\left(\frac{k_f}{k_s}\right)B}\left[\frac{(1-\left(\frac{k_f}{k_s}\right)B}{\left(1-B\left(\frac{k_f}{k_s}\right)\right)^2} * \ln\left(\frac{k_s}{k_f B}\right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{\left(1-B\left(\frac{k_f}{k_s}\right)\right)}\right]$$

Donde B

$$B = 1.2\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{0.9}}$$

Constante cinética por volumen de catalizador, hallada por Arrhenius

$$k_{vc} = A\ exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Coeficiente de convección térmica

$$h = J_H \rho_u c_g \left(\frac{u_{cg}}{k_g}\right)^{2/3}$$

Número de Reynolds

$$Re = \frac{v_s D_c \rho_f}{\mu}$$

ANEXO C: DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR TUBO-CORAZA RECUPERATIVO 70%

La combustión de compuestos orgánicos volátiles puede llevarse a cabo en incineradores térmicos o catalíticos, en los últimos, se procura aumentar la proporción de reacción permitiendo que esta ocurra a temperaturas más bajas, reduciendo el consumo de combustible requerido y de esta manera minimizar costos de operación.

Los requerimientos de combustible auxiliar también pueden reducirse permitiendo el intercambio de calor entre la corriente de salida de los productos de la combustión y los VOC´s de la corriente de entrada, de esta forma, se logra precalentar la mezcla, mediante la acción de un intercambiador de calor primario recuperativo y así mejorar la eficiencia energética del proceso.

Debido a lo anterior, se requiere diseñar un intercambiador de tubos y coraza que cumpla con las siguientes especificaciones:

Fluido caliente: Vapores de combustiónCO_2 y vapor de agua (tubos) del fluido caliente tenemos que la temperatura con la que los vapores abandonan al reactor es de 403.94°C, entonces;
T_1 = 403.95°C
T_2 =?

Fluido Frio: Corriente de entrada de VOC´s (coraza), en su mayoría metano.
Del fluido frio sabemos que la corriente de vapores residuales ingresa al proceso con una temperatura de 15°C, ya que a esa temperatura es que se producen los vapores del crudo que se está manejando en la operación.
t_1 = 15°C
t_2=?

Para determinar la temperatura de salida de los vapores calientes del intercambiador de calor tuvimos en cuenta varias asunciones;

- La recuperación fraccional de energía debe estar especificada.

- La temperatura de salida no debe estar cerca de la temperatura de ignición de los vapores.
- La cantidad de combustible auxiliar y del aire de combustión auxiliar son pequeños con relación al gas residual, así que las razones de flujo de masa de los gases, en ambos lados del intercambiador son aproximadamente los mismos.
- Los C_p de los gases a ambos lados del intercambiador son aproximadamente los mismos, independiente de la combustión.
- Las capacidades caloríficas medias por encima de la temperatura de referencia de los gases en ambos lados del pre calentador son aproximadamente las mismas independientemente de la temperatura.

Con estas suposiciones y la ecuación 1 podemos determinar la temperatura de salida del intercambiador.

$$Recuperacion\ fraccional\ de\ energía = \frac{T_{wo} - T_{wi}}{T_{fi} - T_{wi}} (Ec. 1)$$

Donde la recuperación fraccional de la energía la determinamos en un 70% , ya que se desea una máximarecuperación de la energía en el proceso, T_{wi} hace referencia a la temperatura con la que ingresan los gases residuales al proceso (temperatura de entrada de corriente de VOC´s 15°C), T_{fi}, representa la temperatura con la cual los vapores de combustión abandonan al reactor (403.95°C), y por ultimo T_{wo}es la temperatura con la cual la corriente de VOC´s sale del intercambiador de calor.

$$0{,}70 = \frac{T_{wo} - 15°C}{403.95°C - 15°C}$$

$$0{,}70 * (403.95 - 15)°C + 15°C = T_{wo}$$

$$T_{wo} = 287.2°C$$

La temperatura de salida del gas de combustión, finalmente puede ser hallada mediante un balance de energía en el intercambiador de calor, para el cual se tienen en cuenta las mismas suposiciones que se hicieron para el caso anterior relacionadas con las razones de flujo de masa y las capacidades caloríficas promedio de los gases de combustión, de lo cual resulta la siguiente ecuación;

$$T_{fi} - T_{f0} = T_{wo} - T_{wi} \qquad (Ec.2)$$

$$403.95°C - 287.2°C + 15°C = T_{f0}$$

$$T_{fo} = 131.75°C$$

Ahora bien, se requiere diseñar un intercambiador de tubos y coraza que cumpla con las siguientes especificaciones:

Fluido caliente

T_1 = 403.95°C = 759.11°F
T_2 = 131.75°C =269°F

Fluido frío

t_1 = 15°C = 59°F
t_2 = 287.2°C = 548.96

Determinación de las Propiedades

Se deben determinar las propiedades de cada fluido a la temperatura calórica, esto se hace empleando las siguientes formulas:

$$t_h = t_{h2} + F_c(t_{h1} - t_{h2}) \qquad (Ec.3)$$

$$t_c = t_{c1} + F_c(t_{c2} - t_{c1}) \qquad (Ec.4)$$

En donde t_h es la temperatura calórica del fluido caliente, t_{h1} y t_{h2} son las temperaturas de entrada y salida del fluido caliente, respectivamente, t_c es la temperatura calórica del fluido frio, t_{c1} y t_{c2} son las temperaturas de entrada y salida del fluido frio, y F_c es el factor de corrección para el arreglo especifico del intercambiador.

Para estimar F_c, primero se debe establecer la configuración del intercambiador. Para este caso se escogió un intercambiador de configuración 4-8, es decir, 4 pasos por la coraza y 8 o más pasos por los tubos. Así, podemos remitirnos a la

Figura 10.34-D de *Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants,Vol.3***,** y con los valores de P y R se puede estimar el F_c correspondiente:

$$\left.\begin{array}{l} P = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1} = \frac{548.96 - 59}{759.11 - 59} = 0.69 \\ R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} = \frac{759.11 - 269.157}{548.96 - 59} = 1 \end{array}\right\} F_c = 0.91$$

Reemplazando los valores pertinentes en (3) y (4):

$$t_h = 269.15 + 0.91(759.11 - 269.15) = 715.01\ ºF = 379.45\ ºC = 652.6K$$

$$t_c = 59 + 0.91(548.96 - 59) = 504.86ºF = 262{,}7\ ºC = 535.85\ K$$

Ahora, se prosigue con la estimación de las propiedades de cada fluido, a su respectiva temperatura calórica.

<u>Propiedades para el Dióxido de carbono:</u>

Para determinar la capacidad calorífica, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \qquad (Ec.5)$$

Tomada del Apéndice C de *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, en donde R es la constante universal de los gases, T se encuentra en K y C_p se encuentra en las mismas unidades de R. Las constantes son extraídas de la Tabla C1 de dicho apéndice, con lo que la ecuación queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{C_p}{R} = 5.457 + (1.045 \times 10^{-3})T - (1.157 \times 10^{-5})T^{-2}$$

Reemplazando $T = 652.6\ K$

$$\frac{C_p}{R} = 6.12505805 \quad \rightarrow \quad C_p = 6.59588\left(8.314\frac{J}{mol}K\right) = 50.92373263\ J/mol\ K$$

$$C_p = 50.92373263 \frac{J}{mol\ K} \times \frac{1\ mol}{44.01\ g} \times \frac{1000\ g}{1\ kg} = 1157.094584\ J/kgK \times \frac{4187 \frac{Btu}{lb ºF}}{1\ J/kgK}$$

$$C_p = 0.276354 \frac{Btu}{lb ºF}$$

Para hallar la conductividad térmica del Dióxido de Carbono, usamos el método de Eucken, et al., expuesta en *TheProperties of Gases and Liquids;*

$$= \frac{C_v}{M}\left(1 + \frac{9/4}{\frac{C_v}{R}}\right) \qquad (Ec. 6)$$

Donde : Conductividad termica W/m* K
M: peso molecular Kg/mol
 = Viscosidad N* s/ m^2
R = constante universal de los gases J/mol * K

Los valores que se ilustran en la Tabla 1, son necesarios para los cálculos y se obtienen en el Apéndice A de*TheProperties of Gases and Liquids*, donde T_c es la temperatura critica del fluido, P_c representa la presion critica, V_c, volumen molar critico, Z_c, factor de compresibilidad critico, ω, factor acéntrico y M es el peso molecular.

Tabla 1. *Parámetros y constantes para el cálculo de la capacidad calorífica del CO_2*

M	0.044kg/mol
V_c	94 cm^3/mol
T_c	304 K
P_c	73.83 bar
Z_c	0.274
ω	0.225

Fuente: ***Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química***

Lo primero que debemos hacer es calcular la viscosidad usando el método de Chung, et al que corresponde a la siguiente correlación;

$$\eta = \frac{40.785 F_c (MT)^{1/2}}{(V_c)^{2/3} \Omega_v} \qquad (Ec. 7)$$

Tenemos que $F_c = 1 - 0{,}275\ \omega = 1 - 0{,}275\ (0{,}225) = 0{,}938125$

Por otro lado, $\Omega_v = A(T^*)^{-B} + C\ [\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)]$ $(Ec. 8)$

Tabla 2. *Constantes para el cálculo de* Ω_v $(Viscosidad\ de\ colision\ Integral)$

A	1,16145
B	0,14874
C	0,52487
D	0,77320
E	2,16178
F	2,43787

Fuente: ***The Properties of Gases and Liquids***

Donde A,B,C,D,E,F, son constantes experimentales que hacen referencia a valores relacionados con el diámetro molecular y colisiones integrales, las cuales fueron determinadas por *(Barker, et al.,1964;y Otros)*y *Neufeld, et al.,1972* propuso la ecuación empirica para estudios experimentales y aplicaciones en programas, y es utilizada siempre que $0{,}3 \leq T^* \leq 100$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \qquad (Ec. 9)$$

Del apéndice de B *TheProperties of Gases and Liquids*, tenemos que para el CO_2, $\frac{\varepsilon}{K} = 195.2\ K$, por lo tanto $\frac{k}{\varepsilon} = 0.005122\ K$

$$T^* = 0.00512\ K * 652.6\ K = 3.34$$

$0.3 \leq 3.34 \leq 100$, por lo tanto podemos reemplazar los datos en la ecuación 8 para calcular Ω_v y obtenemos:

$$\Omega_v = 1.16145(3.34)^{-0.14874} + 0{,}52487\left[\exp\left(-(0{,}7732)(3.34)\right)\right] + 2.16178[\exp(-(2{,}43787)(3.34))]$$

$$\Omega_v = 0.97$$

Ahora podemos hallar viscosidad reemplazando los términos en la ecuación 7;

$$\eta = \frac{40.785 * 0.938125(44.01 * 652.6)^{1/2}}{(94)^{2/3}0.97} = 319.4cP = 319.4 * \frac{6.72 \times \frac{10^{-2}lb}{ft}s}{100\ cP} = 0{,}215 *\ 10^{-2}\frac{lb}{ft\ s}$$

Para un gas ideal tenemos que $C_v = C_p - R$,donde $C_p$corresponde a la capacidad calorífica del gas y R a la constante de los gases ideales en $\frac{J}{mol\ K}$

$$C_p = 50.92373263\frac{J}{mol\ K}$$

$$R = 8.3\ \frac{J}{mol\ K}$$

$$C_v = 50.92373263 - 8{,}3 = 42.62373\ \frac{J}{mol\ K}$$

Ahora pasamos a calcular la conductividad térmica del Dióxido de Carbono, usando la Ecuación 6;

$$k = \frac{(31.94 * 10^{-6}\frac{N.s}{m^2})(42.62373\ \frac{J}{mol\ K})}{0.04401kg/mol}\left(1 + \frac{9/4}{\frac{42.62373\ \frac{J}{mol\ K}}{8.3\ \frac{J}{mol\ K}}}\right) = 4.4 * 10^{-2}\frac{W}{m\ K}$$

$$0.044\frac{W}{m\ K} \times \frac{1\ Btu/ft\ h\ ºF}{1.7307\ W/m\ K} = 0.025423\ \frac{Btu}{ft\ h\ ºF}$$

Para hallar la gravedad específica, debemos conocer la densidad del fluido. En *TheProperties of Gases and Liquids*, se expone la ecuación de Rackett para calcular el volumen específico (inverso de la densidad):

$$V_s = \frac{RT_C}{P_C}(0.29056 - 0.08775w)^{(1-Tr)^{2/7}}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{652.6K}{304\ K} = 2.14$$

$$V_s = \frac{83.14 \frac{cm^3 bar}{mol\ K} * 304\ K}{73.83\ bar} (0.29056 - 0.08775 * 0{,}225)^{(1-2.14)^{2/7}}$$

$$V_s = 85.58 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\rho = \frac{44.01\ g/mol}{85.58\ cm^3/mol} = 0.5142 \frac{g}{cm^3}$$

$$\rho = 0.5142\ \frac{g}{cm^3} \times \frac{1\ kg}{1000\ g} \times \frac{1\ lb}{0.45359\ kg} \times \left(\frac{100\ cm}{1\ m}\right)^3 \times \left(\frac{0.3048\ m}{1\ ft}\right)^3$$
$$= 32.10062 lb/ft^3$$

Finalmente, para el cálculo de la gravedad específica dividimos el peso molecular del CO_2 entre el peso molecular del aire

$$s = \frac{M}{M_{aire}} = \frac{44.01\ g/mol}{28.96\ g/mol} = 1.51$$

<u>Propiedades para el Metano:</u>

Determinamos las Propiedades del metano, de la misma forma como lo hicimos para el dióxido de carbono.

$$\frac{C_p}{R} = 1.702 + (9.081 \times 10^{-3})T - (2.164 \times 10^{-6})T^2$$

Reemplazando $T = 535.85\ K$

$$\frac{C_p}{R} = 5.946639379 \quad \rightarrow \quad C_p = 6.59588 \left(8.314 \frac{J}{mol} K\right) = 49.44035979\ J/mol\ K$$

$$C_p = 49.44035979 \frac{J}{mol\ K} \times \frac{1\ mol}{16.043\ g} \times \frac{1000\ g}{1\ kg} = 3081.74031\ J/kgK \times \frac{4187 \frac{Btu}{lb ºF}}{1\ J/kgK}$$

$$C_p = 0.7360 \frac{Btu}{lb^{\circ}F}$$

Tabla 3. *Parámetros y constantes para el cálculo de la capacidad calorífica del CH_4*

M	0.016kg/mol
V_c	98.6 cm^3/mol
T_c	190.6 K
P_c	45.99 bar
Z_c	0.286
ω	0.012

Fuente: ***Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química***

$$F_c = 1 - 0{,}275\ \omega = 1 - 0{,}275\ (0{,}012) = 0{,}9967$$

Del apéndice de B *The Properties of Gases and Liquids*, tenemos que para el CH_4, $\frac{\varepsilon}{K} 148.6\ K$ por lo tanto $\frac{k}{\varepsilon} = 0.006729\ K$

$$T^* = 0.006729\ K * 535.85\ K = 3.60$$

$0.3 \leq 3.6 \leq 100$, por lo tanto se puede reemplazar los datos en la Ecuación 8 para calcular Ω_v y obtenemos:

$$\Omega_v = 1.16145(3.60)^{-0.14874} + 0{,}52487\ [\exp(-(0{,}7732)(3.60))] + 2.16178[\exp(-(2{,}43787)(3.60))]$$

$$\Omega_v = 0.9608$$

Ahora podemos hallar viscosidad;

$$\eta = \frac{40.785 * 0.9967(16.043 * 535.85)^{1/2}}{(98.6)^{2/3} 0.9608} = 183.85 cP = 183.85 * \frac{6.72 \times \frac{10^{-2} lb}{ft} s}{100\ cP} = 0{,}123 * 10^{-2} lb/ft\ s$$

$$C_v = 49.44035979 - 8{,}3 = 41.14035\ \frac{J}{mol\ K}$$

Ahora se pasa a calcular la conductividad térmica del metano, usando la Ecuación 6;

$$\square = \frac{(18.38 * 10^{-6} \frac{N.s}{m^2})(41.14035 \frac{J}{mol\,K})}{0.016403 kg/mol}\left(1 + \frac{9/4}{\frac{41.14035 \frac{J}{mol\,K}}{8.3 \frac{J}{mol\,K}}}\right) = 6.7 * 10^{-2} \frac{W}{m\,K}$$

$$0.067 \frac{W}{m\,K} \times \frac{1\ Btu/ft\ h\ ºF}{1.7307\ W/m\,K} = 0.03872\ \frac{Btu}{ft\ h\ ºF}$$

Para hallar la gravedad específica, debemos conocer la densidad del fluido. En *TheProperties of Gases and Liquids*, se expone la ecuación de Rackett para calcular el volumen específico (inverso de la densidad):

$$V_s = \frac{RT_C}{P_C}(0.29056 - 0.08775w)^{(1-Tr)^{2/7}}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{535.85K}{190.6K} = 2.81$$

$$V_s = \frac{83.14 \frac{cm^3 bar}{mol\,K} * 190.6\,K}{45.99 bar}(0.29056 - 0.08775 * 0.012)^{(1-2.81)^{2/7}}$$

$$V_s = 79.33 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\rho = \frac{16.403\ g/mol}{79.33\ cm^3/mol} = 0.206 \frac{g}{cm^3}$$

$$\rho = 0.206 \frac{g}{cm^3} \times \frac{1\ kg}{1000\ g} \times \frac{1\ lb}{0.45359\ kg} \times \left(\frac{100\ cm}{1\ m}\right)^3 \times \left(\frac{0.3048\ m}{1\ ft}\right)^3 = 12.90 lb/ft^3$$

Finalmente, para el cálculo de la gravedad específica se divide el peso molecular del CH_4 entre el peso molecular del aire

$$s = \frac{M}{M_{aire}} = \frac{16.043\ g/mol}{28.96\ g/mol} = 0.5539$$

En la Tabla 4 se muestran las propiedades obtenidas para cada fluido

Tabla 4. *Propiedades de los fluidos en el intercambiador de calor.*

Propiedad	Dióxido de carbono	Metano
Temperatura (ºF)	715.01	504.86
Gravedad Especifica	1.51	0.5539
Conductividad Térmica (Btu/h ft ºF)	0.025423	0.03872
Viscosidad (lb/ft s)	$0.215*10^{-2}$	$0.123*10^{-2}$
Capacidad Calorífica (Btu/lb ºF)	0.276354	0.7360

Fuente: ***Elaborada en la presente investigación***

Ahora, se puede pasar a efectuar los cálculos correspondientes para diseñar el intercambiador deseado. Debe tenerse en cuenta que por la coraza fluye el Metano y por los tubos el CO_2. De ahora en adelante, todas las tablas y figuras referenciadas son de *AppliedProcessDesignForChemical And PetrochemicalPlants, Vol.3*, a menos que se indique lo contrario.

Calculo de U_D

De un balance de calor sencillo resulta lo siguiente:

$$Q = W\ C\ \Delta T = \omega\ c\ \Delta t \qquad (Ec. 10)$$

Donde Q es el calor transferido, W es el flujo másico del CO_2, C es la capacidad calorífica del CO_2, ΔT es el cambio en la temperatura del CO_2, ω es el flujo másico del metano, c la capacidad calorífica del metano y Δt es el cambio en la temperatura del metano.

Despejando de la Ecuación 10 obtenemos:

$$\omega = \frac{(36.386{,}38\frac{lb}{h})(759.11 - 269.15)ºF\left(0.276354\frac{Btu}{lbºF}\right)}{\left(0.7360\frac{Btu}{lbºF}\right)(548.96 - 59)ºF} = 13663.3935\ lb/h$$

El requerimiento de calor del intercambiador será:

$$Q = \left(36.386{,}38\frac{lb}{h}\right)(759.11 - 269.15)ºF\left(0.276354\frac{Btu}{lbºF}\right) = 4.926.803{,}39\frac{Btu}{h}$$

Ahora procedemos a calcular MLDT, mediante la siguiente fórmula:

$$MLDT = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{ln\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}} \qquad (Ec.11)$$

$$59\ °\text{F} \xrightarrow{T\ salida\ metano} 548\ °\text{F}$$
$$269\ °\text{F} \xleftarrow{T\ salida\ CO_2} 759\ °\text{F}$$

Entonces,

$$\Delta T_1 = \left(T_{salida\ CO2} - T_{entrada\ CH_4}\right)$$
$$\Delta T_1 = 210\ °\text{F}$$

$$\Delta T_2 = \left(T_{salida\ CH_4} - T_{entrada\ CO2}\right)$$
$$\Delta T_2 = 211\ °\text{F}$$

$$MLDT = \frac{211 - 210}{ln\frac{211}{210}} = 210.49ºF$$

Este valor debe corregirse con el F_c calculado previamente:

$$MLDT_{corr} = F_c MLDT = 0.91(210.49ºF) = 191.5546ºF$$

Pasamos a asumir un U_D de $80\,Btu/h\,ºF\,ft^2$, con esto calculamos el area del intercambiador:

$$A = \frac{Q}{U_D MLDT_{corr}} = \frac{4.926.803{,}39\,\frac{Btu}{h}}{\left(80\,\frac{Btu}{ºF ft^2}\right)(191.5546ºF)} = 321.5011 ft^2$$

Asumimos la siguiente configuración: L=10ft, OD=1in, intercambiador de configuración 4-8, tubos fijos, arreglo triangular, pitch=1 ¼ in, Gage BWG: 18

Con esta configuración, calculamos el número de tubos que serían necesarios para proveer la superficie de transferencia calculada:

$$Nt = \frac{A}{\pi(OD)L} = \frac{321.5011 ft^2}{\pi\left(1in \times \frac{1ft}{12in}\right)(10ft)} = 122.6129$$

De la Tabla 10-9 obtenemos que el número de tubos más cercano con el arreglo que se determino es de 154 tubos, en una coraza de diámetro interno 23 ¼ in. Con esto recalculamos A y U_D.

$$A = Numero\ de\ tubos * (Superficie\ Externa\ por\ longitud\ (ft^2) * \big(L(ft)\big) \quad (Ec. 12)$$

$Superficie\ Externa\ por\ longitud\ (ft^2)$la encontramos en la tabla 10-3, y se determina de acuerdo al OD y Gage BWG determinados.

$$A = 122(0.2618 ft)^2(10 ft) = 319.39 ft^2$$

$$U_D = \frac{4.926.803{,}39\ Btu/h}{(319.39 ft^2)(191.5546)ºF} = 80.528819\ Btu/h\,ºF\,ft^2$$

Calculo de h_{io}

Se pasa a calcular el coeficiente de película en el lado de los tubos. Esto se realiza con la ayuda de la Figura 10-46. Necesitamos hallar el número de Reynold:

$$Re = \frac{DG}{\mu} \qquad (Ec. 13)$$

Donde D es el diámetro interno de los tubos (ft), G es la velocidad másica del fluido (lb/ft^{2}s) y μ es la viscosidad del fluido ($\boldsymbol{lb/ft\ s}$)**.**

La velocidad másica se calcula de la siguiente manera:

$$G = \frac{W}{A_t} = \frac{36.386{,}38\frac{lb}{h}}{\left(\frac{122}{8}\right)(0.6390in^2)\left(\frac{1\ ft}{12\ in}\right)^2} = 537688.36\frac{lb}{ft^2h}$$

$$G = 537688.36\frac{lb}{ft^2h} \times \frac{1\ h}{3600\ s} = 149.3578\frac{lb}{ft^2\ s}$$

En donde $0.6390in^2$ es el área interna, valor obtenido de la Tabla 10-3. De esta misma tabla se obtiene el valor del diámetro interno para los tubos de 1", con lo que el diámetro sería:

$$D = 0.902\ in \times \frac{1ft}{12in} = 0.0751ft$$

Con estos resultados, y con la información de la Tabla 4, se calcula Re con la ecuación 13:

$$Re = \frac{0.0751ft\left(149.3578\frac{lb}{ft^2s}\right)}{0.215 * 10^{-2}\frac{lb}{ft.s}} = 5217.10$$

Con este valor, nos remitimos a la Figura 10-46 e interceptamos con la curva correspondiente a nuestro L/D, con el punto ubicado, leemos el valor de la ordenada que corresponde a j_H, valor que permite hallar el coeficiente de película del lado de los tubos referenciado al diámetro externo (h_{io}). Efectuando el procedimiento:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{L}{D} = \frac{10ft}{0.0751ft} = 133.15 \\ \\ \end{array}\right\} \ J_H = 16$$

$$Re = 5217.10$$

A su vez,

$$J_H = \frac{h_i D}{k}\left(\frac{C\mu}{k}\right)^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{-0.14} \qquad (Ec.14)$$

Despejando h_i de (14):

$$h_i = \frac{J_H k}{D}\left(\frac{C\mu}{k}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (Ec.15)$$

Donde h_i es el coeficiente de película del lado de los tubos referenciado al diámetro interior (Btu/hft^{2}ºF), k es la conductividad térmica del CO_2 (Btu/hftºF), D es el diámetro de los tubos (ft), C es la capacidad calorífica del CO_2 (Btu/lbºF).

Reemplazando los valores correspondientes (las unidades de la viscosidad deben ser ajustadas):

$$h_i = (16)\frac{0.025423}{0.0751}\left[\frac{(0.276354)(0{,}215 * 10^{-2} \times 3600)}{0.025423}\right]^{\frac{1}{3}}$$

$$h_i = 23.733\frac{Btu}{hft^{2}\text{º}F}$$

Finalmente, obtenemos h_{io}:

$$h_{i0} = h_i\frac{ID}{OD} = 23.733\left(\frac{0.902}{1}\right)$$

$$h_{i0} = 21.40\frac{Btu}{hft^{2}\text{º}F} = 121.51\frac{W}{m^2K}$$

Calculo de h_o

El procedimiento para calcular el coeficiente de película en el lado de la coraza es similar al anterior, usándose la Figura 10-54. Difiere en la forma de calcular la velocidad másica del fluido.

Se hace necesario calcular Re:

$$Re_s = \frac{D_e G_S}{\mu} \qquad (Ec. 16)$$

En este caso,

$$G_S = \frac{w}{a_S} \qquad (Ec. 17)$$

Donde a_S es el área de flujo cruzado en la carcasa y se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$a_S = \frac{D_S(c'B)}{p(144)} \qquad (Ec. 18)$$

Donde D_s es el diámetro interno de la coraza (in^2), c' es la holgura entre los tubos: c'=p - d_0 (in), B es el espaciado de los bafles que se tomó como el 45% del tamaño de la coraza (in), p es el pitch asumido inicialmente y $d_0$es el diámetro externo de los tubos.

$$a_S = \frac{D_S(c'B)}{p(144)} = \frac{(23.25)(1.25-1)[23.25(0.45)]}{1.25(144)} = 0{,}3378\ ft^2$$

Reemplazando en (17)

$$G_S = \frac{w}{a_S} = \frac{13.663{,}3935\ \ lb/h}{0{,}3378\ ft^2} = 40.448{,}17\ lb/ft^2h = 11{,}23560278\ lb/ft^2s$$

El D_e es el diámetro equivalente (en in), para un arreglo triangular se calcula de la siguiente forma:

$$D_e = \frac{4\left[(0{,}5p)(0.86p) - \frac{0{,}5\pi d_0^2}{4}\right]}{\frac{\pi d_0}{2}} \qquad (Ec. 19)$$

$$D_e = \frac{4[(0{,}5)(0.86)(1.25)^2 - 0.5\pi(1)^2/4]}{\pi(1)/2} = 0{,}72\ in$$

$$D_e = 0{,}72\ in \times \frac{1\ ft}{12\ in} = \ 0{,}06\ ft$$

Reemplazando lo anterior y la viscosidad del metano en (16)

$$Re = \frac{(0{,}06\ ft)(11{,}23560278\ lb/ft^2 s)}{0{,}276354 * 10^{-2} lb/ft\ s} = 243.9$$

Obtenemos el valor de j_H en la Figura 10-54 de manera similar al caso anterior, lo único diferente es que esta vez Re se intercepta con la curva de 45% "bafle cut", que indica el espaciado de los baffle, respecto al diámetro interno de la coraza.

Bafflecut 45%

$Re = 243.9$ $\Big\}$ $J_H = 9.5$

En este caso,

$$J_H = \frac{h_o D_e}{k}\left(\frac{c\mu}{k}\right)^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{-0.14} \qquad (Ec.\ 20)$$

Despejando h_o de (20):

$$h_o = \frac{J_H k}{D_e}\left(\frac{c\mu}{k}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (Ec.\ 21)$$

Donde esta vez las propiedades son las del metano, las cuales se encuentran consignadas en la Tabla 4 de presente anexo (nuevamente, la viscosidad debe ser corregida en sus dimensiones). Efectuando el cálculo:

$$h_0 = 9.5\left(\frac{0.03872}{0.06}\right)\left[\frac{(0.7360)(0.123 * 10^{-2} \times 3600)}{0.03872}\right]^{1/3}$$

$$h_0 = 26.86 \frac{Btu}{hft^2}°\text{F} = 152.51 \frac{W}{m^2K}$$

Calculo de U_C

Para encontrar el coeficiente global de transferencia calculado se emplea la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{U_C} = \frac{1}{h_0} + \frac{1}{h_{i0}} \qquad (Ec. 22)$$

Reemplazando obtenemos

$$U_C = \frac{1}{\left(\frac{1}{26.86} + \frac{1}{21.40}\right)} = 11.91 \quad \frac{Btu}{hft^2°\text{F}} = 67.6285 \frac{W}{m^2K}$$

Calculo de r_D

El factor de ensuciamiento se calcula con la siguiente fórmula:

$$r_D = \frac{U_c - U_d}{U_c U_d} \qquad (Ec. 23)$$

Sustituyendo obtenemos el valor en cuestión:

$$r_d = \frac{11.91 - 80.528819}{(11.91)(80.528819)} = -0{,}071$$

Como se aprecia, el coeficiente de ensuciamiento resultó sestar dentro de lo permitido (si fuese mayor que 0.003 tendrían que repetirse los cálculos), lo que nos dice que el intercambiador está bien dimensionado.

Caída de Presión

La caída de presión está dada por la siguiente expresión:

$$\Delta P = \Delta P_s + \Delta P_r \qquad (Ec. 24)$$

En donde ΔP_ses la caída de presión originada en la coraza y ΔP_r es la caída de presión originada en el retorno al final de los tubos.

ΔP_sse calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta P_s = \frac{f_s {G_s}^2 D_s´(N_c + 1)}{5{,}22(10^{10}) D_e´ s \phi_s} \qquad (Ec. 25)$$

En donde f_s es el factor de fricción, G_s es la velocidad másica del Metano, D_s' es el diámetro interno de la coraza, N_c es el número que el fluido atraviesa el intercambiador desde la entrada hasta la salida, D_e' es el diámetro equivalente de los tubos, s es la gravedad especifica del metano y ϕ_s es la relación de las viscosidades (en el seno del fluido y en la pared) que se considera 1. Solo desconocemos f_s y N_c. El resto de valores son:

$$G_s = 40.448{,}17 \ lb/hft^2$$

$$D_s´ = 23{,}25 \ in * \frac{1 \ ft}{12 \ in} = 1{,}9375 \ ft$$

$$D_e´ = 0.06 \ ft$$

$$s = 0.5539$$

Para el factor de fricción usamos la Figura 10-140. El Re, previamente calculado para el lado de la coraza, con el "bafflecut" de 45% y se lee la ordenada correspondiente. Se obtiene:

Bafflecut 45%

$Re = 243.9$

$$\Big\} \quad f_s = 0.0025$$

Por otra parte,

$$N_c = 12 \frac{L}{B} = (12 \ in/ft) \frac{(10 \ ft)}{(0{,}45)(23.25 in)} = 11.46$$

Remplazamos los valores correspondientes

$$\Delta P_s = \frac{(0{,}0025)(40.448{,}17\ lb/hft^2)^2(1{,}9375\ ft)(11{,}46+1)}{(5{,}22)(10^{10})(0{,}06\ ft)(0.5539)}$$

$$\Delta P_s = 0{,}0570\ psi$$

ΔP_r se calcula con la ayuda de la Figura 10-139. Necesitamos para ello la velocidad en los tubos y la gravedad específica del CO_2, cuando se tenga el intercepto de estos valores, se lee la ordenada que resulta ser $\Delta Pr/n$, (n= numero de pasos por los tubos).

Para calcular la velocidad empleamos la siguiente formula,

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{\dot{m}/\rho}{A} \qquad (Ec.26)$$

$$v = \frac{(36.386{,}38\ lb/h)/(32.10062\ lb/ft^3)}{(122/8)\left[0{,}505463in^2 * (1ft/12\ in)^2\right]} = 21175.25788\ ft/h$$

$$v = 21175.25788\frac{ft}{h} \times \frac{1\ h}{3600s} = 5.88\ ft/s$$

Con $v = 5.88\ ft/s$ y $s = 1.51$ leemos en la Figura 10-139:

$$\frac{\Delta Pr}{n} = 0.7\frac{psi}{paso} \quad \rightarrow \quad \Delta Pr = \left(0.7\frac{psi}{paso}\right)(8\ pasos) = 5.6\ psi$$

Finalmente, reemplazamos en (19) y obtenemos la caída total de presión:

$$\Delta P_t = 0{,}0570\ psi + 5.6\ psi = 5.657\ psi$$

Nuevamente, se confirma que el intercambiador está bien diseñado, puesto que la caída de presión no excede los 10 psi.

ANEXO D. TABLAS Y FICHAS PARA LA OBTENCION DE DATOS

Units & Conversions Fact Sheet

Massachusetts Institute of Technology
Derek Supple
MIT Energy Club
http://web.mit.edu/mit_energy

Prefixes

Metric

pico (p)	10^{-12}
nano (n)	10^{-9}
micro (μ)	10^{-6}
deca (da)	10^{1}
kilo (k)	10^{3}
mega (M)	10^{6}
giga (G)	10^{9}
tera (T)	10^{12}
peta (P)	10^{15}
exa (E)	10^{18}
zetta (Z)	10^{21}

Roman

m	10^{3}
mm	10^{6}
quad	10^{15}

Mass

1 kg = 2.205 lb
1 lb = 453.6 g = 16oz
1 metric tonne = 1,000kg = 2,205lb
1 US short ton = 907kg = 2,000lb
1 UK long ton = 1,016kg = 2,239lb

Temperature

°F = 1.8 • °C + 32
°K = (°F – 32) • 5/9 + 273.15

Time

3,600 sec/hour 730 hour/month
365.25 day/year 8,766 hour/year
31,536,000 sec/year

Fuel Economy

1mpg = 0.4251 km/L
mpg = 235.2/ L/100 km

Distance

1 cm = 0.4 in
1 m = 3.281 ft = 1.094 yd
1 km = 0.62137 mi = 199 rod
1 mi = 1.609km
1 smoot = 1.702 m = 5.83 ft

Area

1 m^2 = 10.765 ft^2
1 km^2 = 0.386 mi^2 = 10^6 m^2
1 ha = 10^4 m^2 = .01 km^2 = 2.47 ac
1 mi^2 = 2.6 km^2 = 640 ac
1 ac = 4,047 m^2 = 43,560 ft^2

Pressure

1MPa = .1bar = 9.87atm = 145psi
1atm = 1.0132 bar = 760 mmHg
= 14.696 psi = 10.33 ton/m^2

Volume

1 L = 0.264 gal = 1000 cm^3 (ml)
1 m^3 = 1000 L = 35.3 ft^3 = 264 gal
1 gal = 3.785 L = 4 qt = 16 c = 128 oz
1 ft^3 = cf = 28.32 L = 7.482 gal
1 bbl = 42 U.S. gal = 159 L = 5.6 ft^3
1 cord = 128 ft^3 = 3.62 m^3
1 ac-ft = 43560 ft^3 = 325,851 gal
1 km^3 = 0.24 mi^3 = 810,713 acre-ft
1 bu = 4 pck = 8 gal = 35.2 L = 2,150 in^3

Flow Rates

1mbd = 1 Mbbl/day = 15.34 Ggal/yr
= 694.4 bbl/min = 11.57 bbl/sec
= 485.9 gal/sec
1 ft^3/s = 641 bbl/hr = 449 gal/min (gpm)
1 bbl oil/day = 50 metric ton oil/yr
1 gpm = 0.063 L/s = 0.00442 ac-ft/day

Energy Unit Conversion

1 J = 1 Nm = 1 kgm^2/s^2 = 0.239 cal = 0.74 ft-lb
1 Cal = 1 kcal = 1000 cal = 4.187 KJ = 3.968 Btu
1 KJ = 0.239 Cal = 0.947817 Btu = 0.95 Btu
1 Btu = 1,055.056 J = 0.252 kcal
1 kWh = 3.6 MJ = 3,412 Btu; (1MWh = 3.6 GJ = 3.412 mmBtu)
1 mmBtu = 10^6 Btu = 1.055 GJ = 1 decatherm
1 mcf nat. gas (LHV) = 10.27 therm = 1.027 mmBtu = 1.082 GJ
1 toe = 41.868 GJ = 39.683 mmBtu = 11.63 MWh = 7.33bbl
1 toe = 29.308 GJ = 27.778 mmBtu = 8.141 MWh
1 Quad = 10^{15} Btu = 1.055 EJ = 293 TWh = 25.2 Mtoe=.974 TCF
1 EJ = 10^9 GJ = 10^{18} J = .95 Quad
1 TWyr = 31.5 EJ = 29.86 Quad

Energy Content (*Lower Heating Values*) (ton = metric tonne)

Crude Oil = 6.119 GJ/bbl = 5.8 mmBtu/bbl = 39.7 mmBtu/ton
= 145.7 MJ/gal = 38.5 MJ/L = 43.8 MJ/kg (GJ/ton)
Gasoline = 121.3 MJ/gal (= 32.1 MJ/L = 43.1 MJ/kg = 115 mBtu/gal)
Diesel = 135.5 MJ/gal (= 35.8 MJ/L = 42.8 MJ/kg = 128 mBtu/gal)
Biodiesel = 124.8 MJ/gal (= 33.0 MJ/L = 37.5 MJ/kg = 121 mBtu/gal)
Ethanol = 80.2 MJ/gal (= 21.2 MJ/L = 26.9 MJ/kg = 76 mBtu/gal)
Methanol = 60.4 MJ/gal (= 15.9 MJ/L = 20.1 MJ/kg = 57 mBtu/gal)
UN Standard Coal = 30 GJ/ton
Bituminous = 27-30 GJ/ton (MJ/kg) = 25-28 mmBtu/ton
Sub-Bitum. = 20-26 GJ/ton (MJ/kg) = 19-24 mmBtu/ton
Lignite = 10-19 GJ/ton (MJ/kg) = 9-18 mmBtu/ton
Nat Gas @ STP = 53.2 MJ/kg = 38.2 MJ/m^3 = 1027 Btu/ft^3
CNG @ 20 MPa = 50.0 MJ/kg = 9.3 MJ/L = 249.6 mBtu/ft^3
H_2 @ 35MPa (HHV) = 120.0 MJ/kg = 2.7 MJ/L = 72.5 mBtu/ft3
LPG @ 1.5 MPa = 88.1 MJ/gal = 23.3 MJ/L = 625.5 mBtu/ft3
Air-Dried Wood(20% Moisture Content) = 15 GJ/ton
Uranium = 80 GJ/g fissioned = 400 GJ/kg mined (th'd = .5% mn'd)

Energy of Familiar Phenomena/Society

Quart of Boiling Water = 3 MJ 1 wooden match = 1 Btu
Melt 1 lb Ice = 151 kJ = 143 Btu
1-GWe Plant running 24 hrs = 260 TJ
Daily Human Metabolism = 2500 kCal/day = 120 W
Compact Passenger Car at steady 60 mph:
Chem. Energy Consumption = 70 kW = 94 hp
Mech. Energy Production = 15 kW = 20 hp
'05 US Oil Use = 20.55 Mbpd = 7.506 Gbbl/yr = 238 bbl/sec
'05 Global Oil Use = 84.37 Mbpd = 31.89 Gbbl/yr = 976.5 bbl/sec
'05 US Primary Energy Use = 3.35 TW = 105 EJ/yr = 100 quad/yr
'05 Global = 16 TW = 504 EJ/yr = 480 quad/yr
Solar Influx at Earth Surface = 100 PW = 3.1 YJ/yr = 200 W/m^2

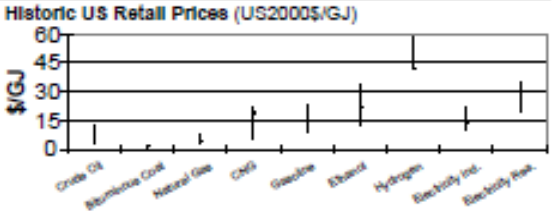
Density

Water = 1 g/cm^3 = 1 g/ml = 1 kg/L = 1 metric tonne/m^3
Air at Sea Level = 1.2 kg/m^3
Crude Oil = 0.88 (0.75 -0.98) kg/L = 7.34 lb/gal = 140 kg/bbl
Gasoline = 0.745 kg/L = 6.22 lb/gal
Diesel = 0.837 kg/L = 7.00 lb/gal; Biodiesel = 0.880 kg/L
Ethanol = 0.789 kg/L = 6.58 lb/gal
Methanol = 0.792 kg/L = 6.61 lb/gal
Nat. Gas = 0.717 kg/m^3 = 44.8 lb/mft^3
CNG @ 20MPa = 0.185 kg/L = 11.5 lb/ft^3 = 5.66 lb/gge
LPG (propane) = 0.540 kg/L = 33.7 lb/ft^3
Hydrogen = 0.025 kg/L (35MPa); 0.08988 kg/m^3 (STP)
Coal = 1.32 kg/L = 1230 metric ton/ha-m = 1800 sht ton/acre-foot
API Gravity = (141.5/[Density in g/cm^3 at 60 °F]) - 131.5
Light Crude API > 31.1°; Heavy API < 22.3°; Bitumen API ~ 8°

Power Unit Conversion

1 W = 1 J/s = 3.6 kJ/hour = 31.5 MJ/year
1 kW = 1.341 hp = 736ft-lb/s
1 hp = 745.7 W = 0.7068 Btu/s
1 TW = 10^{12} W = 31.5 EJ/year
1 ton-refrigeration = 12,000 Btu/hr = 200 Btu/min = 3.517 kW

Historic US Retail Prices (US2000$/GJ)



Carbon Dioxide (CO_2) Emission Factors

Note: 44/12 or 3.667 ton CO_2 emissions per ton C emissions

Natural Gas	= 121 lb/mcf	= 117.1 lb/mmBtu	= 50.3 kg/GJ
Gasoline	= 19.56 lb/gal	= 156.4 lb/mmBtu	= 67.2 kg/GJ
Diesel	= 22.38 lb/gal	= 161.4 lb/mmBtu	= 69.4 kg/GJ
Bt. Coal	= 4,931 lb/sht ton	= 205.3 lb/mmBtu	= 88.3 kg/GJ
Petrol Coke	= 32.40 lb/gal	= 225.1 lb/mmBtu	= 96.8 kg/GJ
Electric US Av	= 1.34 lb/kWh	= 0.608 ton/MWh	= 168.8 kg/GJ
Coal-fired Elec	= 2.095 lb/kWh	= .95 kg/kWh	= 260 kg C/MWh

Global Warming Potential (GWP) (τ = 100yr)

CO_2 = 1 CH_4 = 23 N_2O = 296 SF_6 = 22,200
HFCs = 12 - 12,000 PFCs = 5,700 - 11,900

PROPIEDADES \ PRODUCTO		CRUDO GRADO 1 (Nota 1)	NAFTA 0	AGUAS ACEITOSAS	NITRÓGENO (Nota 5)	DIESEL (Nota 6)	GAS COMBUSTIBLE (Nota 7)
Presión (psia)	Máxima	490.0	286.0	25.0	100	60 (Nota 3)	60 (Nota 3)
	Mínima	8.0	14.7	14.7	60	14.7 (Nota 3)	14.7 (Nota 3)
Temperatura (°F)	Máxima	104	104	104	104	104	104
	Mínima	74	74	74	74	74	74
Densidad (lb/ft^3)	Máxima	58.2	45.5	63.1	0.72	59.0	0.14
	Mínima	57.6	44.7	61.2	0.37	51.0	0.04
Viscosidad (cP)	Máxima	609.7	0.48	1.00	0.02	3.60	0.01
	Mínima	193.6	0.41	0.46	0.02	1.20	0.01
Presión de Vapor (psia)	Máxima	3.4*	7.9*	0.94	-	0.009	-
	Mínima	-	-	0.94		0.008	
Capacidad Calorífica (Btu/lbmol.°F) (Nota 2)		100.3	46.1	18.6	6.9	0.47 (Nota 4)	0.44 (Nota 4)

* Presión de vapor definida para una temperatura de 100°F

Nota 1. De acuerdo a documento de Oil Tanking OTCO-PB1-8-002 Bases de Diseño, el Crudo Grado 1 se utilizará como referencia para fines de diseño.

Nota 2. Capacidad calorífica dada a condiciones estándar, 14.7 psia y 60°F.

Nota 3. Valor a ser confirmado por el proveedor del paquete.

Nota 4. Capacidad calorífica en unidades Btu/lb.°F

Nota 5. Servicio de nitrógeno comprimido para trampas de recibo/despacho e instrumentación.

Nota 6. Servicio para funcionamiento de bombas y sistema contraincendio.

Nota 7. Gas combustible para generación eléctrica y alimentación de incineradores.

Surtidora de Gases del Caribe S.A. ESP (Bolívar-Sucre-Córdoba)	Gm ($/m3)	Tm ($/m3)	Cm ($/factura)	Dm ($/m3)	Cargo fijo ($/factura)	Cargo variable ($/m3)
12/10	279,27	122,66	2.272,05	361,15	2.272,05	813,77
01/11	278,83	128,78	2.283,97	366,69	2.283,97	825,76
02/11	261,52	130,71	2.301,71	370,69	2.301,71	814,22
03/11	283,80	126,63	2.312,68	374,33	2.312,68	837,08
04/11	281,39	123,44	2.316,06	377,40	2.316,06	834,65
05/11	264,73	123,55	2.315,98	377,75	2.315,98	817,89
06/11	272,00	123,00	2.320,00	418,00	2.320,00	827,00

Promedio Nacional	Gm ($/m3)	Tm ($/m3)	Cm ($/factura)	Dm ($/m3)	Cargo fijo ($/factura)	Cargo variable ($/m3)
12/10	295,28	166,75	2.279,00	377,72	2.373,13	854,07
01/11	291,55	177,58	2.298,04	375,84	2.389,69	867,22
02/11	286,77	174,35	2.315,38	381,70	2.407,75	863,90
03/11	300,62	182,28	2.326,07	383,50	2.418,85	888,97
04/11	296,52	185,18	2.329,30	387,19	2.422,24	891,37
05/11	282,11	174,59	2.329,56	387,93	2.422,50	872,01
06/11	286,82	184,43	2.332,68	392,31	2.425,77	878,40

REFERENCIAS

1. Richards, J. (2000). *Control of Gaseous Emissions (Student Manual).* Air Pollution Training Institute APTI Course 415, Environmental Research Center. Carolina del Norte: ICES Ltd. EPA .

2. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. (2012, Abril 15). Retrieved Abril 10, 2012, from sitio web de Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente: http://www.magrama.gob.es/

3. ANSI/API. (2009). *Venting Atmospheric and Low Pressure Storage Tanks* (Sexta ed.). Washington, DC, EE. UU.

4. Arana, Á. (2010). *Biofiltro edificio de tamices de las de la E.D.A.R. de Araruri: Estudio y propuesta de mejoras.* Trabajo de Grado, Universidad de Navarra, Navarra, Iralia.

5. BLUER, S.L.. Retrieved febrero 28, 2012, from http://www.bluer.es/

6. Boreskov, J. (1987). Complete catalytic oxidation of volatile organics compounds. *Ind. Chemical Engeeniering*, 2165-2180.

7. Calvet, S. (2005). *NTP528 Reacciones químicas exotérmicas (II): Control térmico y refrigeración.*

8. Campesi, M., Mariani, N., Martínez, O., & Barreto, G. (2007). Eliminación de VOC's mediante un proceso de oxidación catalítica con recuperación térmica. *Ingeniería Mecánica, Tecnología y Desarrollo, II*(4), 111-119.

9. Choi, B., & Yi, J. (2000). Simulation and optimization on the regenerative thermal oxidation of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*(76), 103-114.

10. Coava, J. T. (2007). *Caracterización de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) por cromatografía de alta velocidad.* Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, Facultad de Minas, Medellín- Colombia.

11. Conesa Ferrer, J. (2002). *Diseño de reactores heterogéneos.* Conferencia, Universidad de Alicante, Alicante.

12. *S.T.A.* Retrieved Marzo 7, 2012, from Sitio web de S.T.A.: http://www.sta-at.com/STA*Copyright © 2008*

13. Dalmon, J., Cruz, A., Farrusseng, D. G., & Iojoiu, E. (2007). Oxidation in catalytic membrane reactors. *Journal Elsevier: Applied catalysis*, 198-204.

14. De la Fuente, D. &. (1998). *Optimización de sistemas de destrucción de VOC's.* Artículo Científico, E.U de Ingeniería Técnico-Industrial de Madrid, Departamento de química industrial y polímeros, Madrid.

15. EPA Pollution preventer. (2003, Octubre). Instalación de unidades de recuperación de vapores en tanques de almacenamiento de petróleo. *United States Enviromental Protection Agency* .

16. Everaert, K., & Baeyens, J. (2004). Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles. *Journal of Hazardous Materials, III*, 113-139.

17. Fogler, H. S. (2006). *Element of chemical reaction engineering* (Cuarta ed.). Prentice Hall.

18. Garetto, T., & Apesteguía, C. (1990). *Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles: Combustión de hidrocarburos.* Científico, INCAPE, Santa Fe.

19. Godoy, S., & Rodríguez, N. (2012). *Trabajo práctico Simulación de equipos con reacciones químicas en HYSYS (2012).* UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL – FACULTAD REGIONAL ROSARIO.

20. González, L., Villa, A., Gelbard, G., & Montes, C. (2004, Diciembre). Oxidación catalítica de α-pineno con metiltrioxorenio inmovilizado en resinas. *Revista Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia*(032), 30-39.

21. Gosiewski, K. (2000, Enero 20). Mathematical simulations of reactors for catalytic conversion of methane to syngas with forced concentration cycling. *Chemical Engineering and Processing*(39), 459–469.

22. Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis* (Segunda ed., Vol. I). Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

23. Hevia, M., Ordóñez, S., & Díez, F. (2007). Effect of the catalyst properties on the performance of a reverse flow reactor for methane combustion in lean mixtures. *Chemical Engineering Journal*(129), 1-10.

24. Incropera, F. (1999). *Fundamentos de Transferencia de calor* (Cuarta ed.). (P. Roig, E. Palos, & R. Rebeca, Eds.) México D.F.: Prentice hall.

25. Izquierdo Torres, F. (2004). *Cinética de las reacciones químicas.* Barcelona, España: Ediciones de la Universidad de Barcelona.

26. Jiménez Gutiérrez, A. (2003). *Diseño de procesos en ingeniería química.* (J. Costa Lopez, Ed.) Barcelona, España: Reverté Ediciones S.A.

27. Kalfrisa S.A. (1999). Reducción de compuestos orgánicos volátiles: Oxidación catalítica.

28. Levent. (2001). Levent. In *Purificación Catalítica: Water-Gas-Shift y CO-PrOx.*

29. Marín, P., Hevia, M., Ordoñez, S., & Díez, F. (2005). Combustion of methane lean mixtures in reverse flow reactors: Comparion between packed and structured catalyst beds. *Catalysis today*, 701-708.

30. Martínez S., O. T., Bastidas, G., Negrón, E., Colmenares, M., & García, L. (n.d.). *Confederación Interamericana de Ingeniería Química (C) Todos los derechos reservados.*Retrieved Marzo 12, 2012, from CIIQ 2002 : http://www.ciiq.org/

31. Martínez, I. (1992). Procesos de combustion: caracteristicas. In 1. Dossat (Ed.), *Termodinámica básica y aplicada* (pp. 355-356).

32. Martínez, M. M. (2005). *Combustión y quemadores.* (P. Creuheras, Ed.) España: Marcombo S.A.

33. Martínez, O., & García, L. (2009, Abril). Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) mediante el uso de catalizadores estructurados a base de esponja de al´umina impregnados con Paladio o Platino. *Revista INGENIERÍA UC (REDALYC), 16*, 40-44.

34. Massa, P., Dafinov, A., Medina, R., & Fenoglio, R. (2008). *Catal. Comm, 9*, 1533.

35. Ministerio de Ambiente, Vivienda y desarrollo Territorial. Ley 99 de 1993. Colombia.

36. Molina, E., Medina, C., Velázquez, J., & Posada, A. (2008). Simulación de producción de hidrógeno a partir de metano en micoreactores. *Revista de Investigaciones aplicadas*, 11-15.

37. Mussatti, D, Air Quality Strategies and Standars Division; U.S. Environmental Protection Agency. (2000, Octubre). Controles NOx Post- Combustión. *Innovative Strategies and Economics Group*.

38. Palazzolo, M., Steinmetz, J., Lewis, D., & Beltz, J. (1985, Abril). Parametric Evaluation of VOC/HAP Destruction Via Catalytic Incineration. *U.S EPA* (600).

39. Peters, M., & Timmerhaus, K. (1978). In *Diseño de plantas y su evaluación económica para ingenieros químicos.*Geminis S.R.L.

40. Ramdani, K. P., & Schweich, D. (2001, Noviembre). Reverse flow reactor at short switching periods for VOC combustion. *Chemical Engineering Science*, 1531-1539.

41. Restrepo, F. (1975). In *Control de Contaminación en Procesos Industriales.* Medellín.

42. Salomons, S., Hayes, R., Poirier, M., & Sapoundjiev, H. (2004, Febrero 3). Modelling a reverse flow reactor for the catalytic combustion of fugitive methane emissions. (E. Ltd., Ed.) *Computers and Chemical Engineering* (28), 1599-1610.

43. Sanabria, N., Molina, R., & Moreno, S. (2010, Abril). Extruidos de AlFe- PILC en la oxidación catalítica de fenol. *Revista Colombiana de Química, 39*.

44. Shahamiri, S., & Wierzba, I. (2008, Septiembre 22). Modeling catalytic oxidation of lean mixtures of methane–air in a packed-bed reactor. (E. Ltd., Ed.) *Chemical Engineering Journal*(149), 102–109.

45. Spivey, J. (1987, Novimebre). Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Industrial Engieneering Chemistry Research, 26*(11), 2165-2180.

46. The Cadmus Group, Inc.; Bechtel Power Corporation; Science Applications International Corporation. (1998). *Selective Catalytic Reduction for NOx Control on Coal-fired Boilers.* Draft Report, U.S. Environmental Protection Agency .

47. Villiger Systemtechnik. *Villiger- Systemtechnik AG © 2012*. Retrieved marzo 22, 2012, from Villiger-swiss: http://www.villiger-swiss.com/es

48. Wang, L., Phong, T., Vien, D., Sakurai, M., & Kameyama, H. (2008, Abril 30). Design of novel Pt-structured catalyst on anodic aluminum support for VOC's catalytic combustion. *Elsevier B.V.*, 150-156.

49. Zengjian, H. G. (2011). Catalytic Combustion of Methyl Acetate over Cu-Mn Mixed Oxide Catalyst. *International conference on computer distributed control and intelligent environmental monitoring.* Nanjing- China.

50. Zhai, C. Y. (2009). Selective Catalytic Reduction of NO whith NH3 over Wire-Mesh Honeycomb Supported V2O5-MoO3/TiO2/Al2O3 Catalyst. In Li (Ed.), *IITA International Conference on Control, Automation and Systems Engineering.* Harbin, China.