

# Estimación de emisión de CO<sub>2</sub> en chimenea de reformador catalítico

Trabajo de Integración Final - Especialización en Ingeniería  
Ambiental

- Alumno: Rafael A. Vallejos.
- Profesor: Dr. Alejandro R. Malpartida.

Contenido

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	2
<b>2. OBJETIVO.</b>	2
<b>3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.</b>	2
<b>4. JUSTIFICACIÓN.</b>	3
<b>5. HISTORIA Y CONTEXTO ACTUAL DEL DIÓXIDO DE CARBONO.</b>	3
<b>6. DESARROLLO.</b>	5
6.1 Descripción general del proceso de producción de gas de síntesis.	5
6.2 Aporte energético al horno reformador para producción de gas de síntesis.	7
6.3 Datos de proceso para el aporte energético al horno reformador.	7
6.4 Determinación analítica de emisión del CO <sub>2</sub> en chimenea.	11
6.5 Balance de oxígeno en el horno reformador.	16
6.6 Balance de vapor de agua en el horno reformador.	19
6.7 Concentración de compuestos finales en humos post-combustión.	21
6.8 Comparación de resultados con análisis de laboratorio externo.	21
6.9 Carga másica volcada por efluente gaseoso.	23
<b>7. RESULTADOS / CONCLUSIONES.</b>	25
<b>8. BIBLIOGRAFIA.</b>	27

## 1. INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo de integración para la especialización en ingeniería ambiental, buscará estimar, determinar, y cuantificar la generación de dióxido de carbono que en la actualidad se emite en el efluente gaseoso de una chimenea de una fábrica radicada en el polo petroquímico de campana. Esta planta produce hidrógeno y dióxido de carbono para la industria alimenticia.

- El contexto de la tesis constará de una descripción general del proceso productivo que se lleva a cabo en la planta en cuestión.
- En lo referente a los objetivos, se especificarán aquellos de carácter general que se pretenden alcanzar a lo largo de la tesis.
- Finalmente se describe la estructura y contenido del trabajo, que ayudará a situar al lector a lo largo del desarrollo de la exposición

## 2. OBJETIVO.

Como objetivo principal de la tesis se buscará la determinación de la emisión de dióxido de carbono de una chimenea proveniente de un horno reformador catalítico de empresa situada en polo petroquímico de campana. Dentro de este objetivo principal se desprenderán los siguientes sub-objetivos:

- Conocer cuantitativamente la generación total del dióxido de carbono emitido en el efluente gaseoso.
- Conocimientos de los diferentes aportes del dióxido de carbono.
- Conocimiento promedio de la composición de gas residual de aporte energético al horno reformador.

## 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El problema principal que abarcará este trabajo de tesis es el desconocimiento cuantitativo de la emisión de dióxido de carbono proveniente del aporte energético – calórico en un horno reformador catalítico para la producción de hidrógeno.

Se sabe que la alimentación de combustible para el aporte energético al horno reformador catalítico es gas natural y un gas residual que se recupera, cuya composición es variable, motivo por el cual se dificulta hoy en día la determinación y estimación del dióxido de carbono generado post-combustión.

#### 4. JUSTIFICACIÓN.

La razón principal por la cual llevar a cabo este trabajo de tesis es el desconocimiento de emisión de dióxido de carbono a la atmósfera. Por lo tanto, planteado el problema, al realizar el análisis correspondiente podríamos determinar la magnitud total de emisión de este gas de efecto invernadero y de esta manera poder obtener conclusiones acerca del mismo.

#### 5. HISTORIA Y CONTEXTO ACTUAL DEL DIÓXIDO DE CARBONO.

La contaminación tiene una larga historia. La producción de desechos ha sido una de las características distintivas de la humanidad. Durante miles de años la lucha se centró en las medidas sanitarias, y el principal reto fue la obtención de suministros de agua sin contaminar. Estos problemas se agudizaron a medida que aumentó el número de habitantes, surgió la vida urbana (hace pocos miles de años) y se modificó el patrón de asentamiento de la mayoría de las culturas.

Pero es recién con el advenimiento de la sociedad moderna (basada en la generalizada actividad industrial y el uso de nuevas tecnologías operadas mediante combustibles fósiles) que se introdujeron nuevos contaminantes y provocaron la aparición de nuevos riesgos para la salud humana y el medio ambiente.

La contaminación estaba básicamente localizada, en las primeras etapas del desarrollo urbano, a un asentamiento, un río cercano al espacio urbano, algún lugar que funcionara como vertedero de residuos o una mina. Tres mil quinientos años más tarde, a finales del siglo XX, la contaminación ha aumentado a un nivel sin precedentes, afectando a todo el planeta, y especialmente a sus mecanismos reguladores globales. La comprensión humana de las consecuencias de la creación y la eliminación de desechos, siempre ha ido muy por detrás del vertido de contaminantes al ambiente.

Una importante fuente contaminante que ha ido en aumento desde la Segunda Guerra Mundial es el motor de combustión interna. Es una tecnología que

se ha difundido en todo el globo (aunque el grueso de la contaminación proviene del mundo industrializado) y que ha encontrado múltiples aplicaciones, con pocos controles o políticas nacionales para limitar su uso o la producción de gases de escape. Todos los motores de combustión interna producen diversos contaminantes: dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, una serie de compuestos tóxicos bajo la forma de humo. Una vez emitidos a la atmósfera producen diferentes formas de contaminación del aire, entre las que se incluyen los peróxidos (que irritan los ojos) y ozono (que al nivel del suelo reduce la fotosíntesis en las plantas y dificulta la respiración). En combinación, estos gases de escape reaccionan con la luz solar para crear niebla fotoquímica, una neblina tóxica que se da en la actualidad sobre la mayoría de las ciudades modernas.

Los gases de escape de los vehículos también se volvieron más contaminantes con la adición de plomo al combustible. Hacia los años veinte, la mayor compresión de los motores que se empezaban a fabricar entonces necesitaba un combustible de mayor octanaje para funcionar correctamente. En lugar de mejorar las técnicas de refinado, era más fácil y más barato añadir plomo tetraetil, que producía el mismo resultado. La empresa que fabricaba el plomo estaba participada por General Motors, con lo que había un incentivo para seguir aumentando los niveles de compresión de los motores de los coches, lo que aumentaría la demanda de combustible con aditivo de plomo. Entre 1946 y 1968, la cantidad de plomo usado por kilómetro en Estados Unidos aumentó un ochenta por ciento, a medida que se introdujeron motores más potentes y de mayor compresión. El plomo es tóxico, y entre sus efectos se incluyen daños cerebrales en los niños que aspiran humos de escape de los vehículos.

Al principio, los coches, autobuses y camiones fueron bienvenidos como menos contaminantes que los caballos que ensuciaban las calles de las ciudades durante el siglo XIX. Empezaron a aparecer problemas importantes a medida que aumentó el número de vehículos en las carreteras.

El dióxido de carbono, un subproducto de la combustión de los compuestos del carbono (como los combustibles fósiles -carbón, gas natural, petróleo- o la biomasa), retiene en la atmósfera la radiación infrarroja que de otro modo sería reflejada hacia el espacio exterior, de manera semejante al cristal de un invernadero. De ahí el nombre de "efecto de invernadero" para designar el calentamiento de la atmósfera producido por este fenómeno (que también causan otros gases como el metano). El "efecto de invernadero natural", anterior a la Revolución Industrial, resulta benéfico para la vida, puesto que sin él la temperatura media del planeta sería 33 grados centígrados más baja que en la actualidad: a dieciocho bajo cero en promedio, nuestro planeta no sería un lugar muy agradable para vivir. Antes de la Revolución Industrial, la atmósfera terrestre contenía 280 ppm (partes por millón) de

dióxido de carbono (el 0,028%), y éste era el nivel más alto que se había registrado en los últimos 160.000 años. Ahora estamos ya más allá de las 400 ppm (y el límite de seguridad se hallaría en las 350 ppm).

Algunos de los gases que producen el efecto invernadero, tienen su origen en la atmósfera y son los encargados de mantener una adecuada temperatura superficial del planeta permitiendo el desarrollo normal de los seres vivos. Pero las actividades humanas realizadas durante estos últimos siglos de revoluciones industriales, y especialmente en las últimas décadas, han disparado la presencia de estos gases y han añadido otros con efectos invernadero adicionales, además de causar otros atentados ecológicos. Esto quiere decir, que cuantas más moléculas floten en el aire, tanto más calor quedará atrapado en la atmósfera.

La temperatura superficial de la tierra está aumentando a un ritmo cada vez mayor. Si se continúa así, la temperatura media de superficie terrestre aumentara 0,3 °C por década. Aunque no parezca, este aumento puede ocasionar grandes cambios climáticos en todas las regiones terrestres.

El clima es muy difícil de predecir por la gran cantidad de factores de los que depende, lo cual no permite tener una claridad en los efectos del calentamiento global. Sin embargo, se puede predecir el aumento de las sequías, inundaciones, derretimiento, entre otros.

Entre 1990 –año de referencia para las negociaciones internacionales— y 2010, es decir, durante dos decenios de “lucha” contra el calentamiento global, *las emisiones mundiales de dióxido de carbono aumentaron el 49%*. (Entre 1970 y 1990 las emisiones habían aumentado casi en el mismo porcentaje, un 45%).

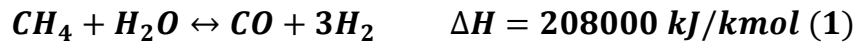
La tasa de crecimiento de las emisiones de dióxido de carbono, que en los años sesenta del siglo XX añadía anualmente a la atmósfera 0,7 ppm, se triplicó en los primeros años del siglo XXI –hasta 2,1 ppm cada año— y tiende ahora hacia el récord de 2,8 ppm cada año.

## 6. DESARROLLO.

### 6.1 Descripción general del proceso de producción de gas de síntesis.

Las materias primas más utilizadas para la producción industrial de hidrógeno son el agua y el gas natural, previamente tratados, aunque también el gas de refinería (metano, etano, propano, etc., con nitrógeno y algo de hidrógeno). En la actualidad sólo excepcionalmente se emplean naftas o fracciones petrolíferas más pesadas y carbón. El procedimiento más empleado a escala industrial es, hoy en día, el

reformado con vapor (“steam reforming”) del gas natural y del gas de refinería, seguido de la reducción del vapor de agua con CO (“shift-conversion”) conforme a las reacciones:

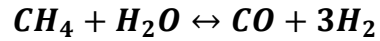


Estas reacciones se llevan a cabo en simultáneo y consecutivamente en uno o varios reactores, por lo que el gas producido consiste en una mezcla de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, además de vapor de agua, algo de CH<sub>4</sub> sin reaccionar y los gases inertes presentes en el gas de alimentación. El producto de la reacción en conjunto se conoce como gas de síntesis. La reacción **(1)** es fuertemente endotérmica y la **(2)** es fuertemente exotérmica, por lo que se realizan preferentemente en fase gas a altas temperaturas (por encima de 800 °C) con un aporte de calor del exterior en la reacción **(1)**, procurando la máxima conversión del metano. Para aumentar la velocidad de reacción se utilizan catalizadores de níquel. Para maximizar la producción de hidrógeno a costa del CO presente en el gas reformado se completa seguidamente la “shift-conversión” en otro reactor separado, a temperaturas del orden de 300-400 °C, en presencia de catalizadores de óxidos de hierro y cromo o, a menores temperaturas, con catalizadores de zinc/cobre. Si bien la presión desplaza el equilibrio hacia la izquierda en la reacción **(1)** por producirse un aumento de volumen, la producción de hidrógeno se realiza siempre a presión (28-36 bares) para evitar la necesidad de comprimir el hidrógeno producido para transportarlo a las unidades consumidoras.

Como se mencionó, la reacción **(1)** es fuertemente endotérmica, con lo cual es necesario el aporte de energía externa. El mismo se realiza en el horno principal con quemadores que utilizan como combustible la mezcla entre el gas natural y gas residual proveniente de la purificación de hidrógeno (proceso PSA, Adsorción por oscilación de presión). El horno está compuesto por dos zonas, una zona denominada “radiante”, en donde se produce la combustión propiamente dicha, y otra “convectiva” en donde se produce el aprovechamiento de energía de los gases de combustión en un trend de intercambiadores de calor que llevan la temperatura de los “humos” desde 950 °C hasta 130 °C, para luego ser emitidos mediante una chimenea.

## 6.2 Aporte energético al horno reformador para producción de gas de síntesis.

Tal como se mencionó, la reacción principal que se da en el horno reformador, es fuertemente endotérmica, con lo cual es necesario el aporte de energía externa.



El aporte de energía externa se realiza con quemadores que utilizan como combustible la mezcla entre el gas natural y gas residual proveniente de la purificación de hidrógeno (proceso PSA, Adsorción por oscilación de presión) en presencia de aire en exceso.

Para la producción del gas de síntesis, en la actualidad el horno reformador recibe el aporte energético de 20 Giga calorías por hora, esto es consecuencia de la combustión de los siguientes gases:

- Gas natural (98% CH<sub>4</sub>).
- Gas residual (proveniente de la purificación del H<sub>2</sub>).
- Aire (en exceso).

## 6.3 Datos de proceso para el aporte energético al horno reformador.

Para lograr el aporte energético del horno reformador y así mantener las 20 Giga calorías por hora es necesario recurrir al manejo de grandes caudales de combustible y de comburente. A continuación, se muestra el promedio de dichos caudales utilizados a lo largo de los últimos 12 meses.



Fecha	GN (Nm3/h)	Gas residual (Nm3/h)	Aire (Nm3/h)
mar-15	200	6800	39900
abr-15	190	6900	39600
may-15	180	6950	39100
jun-15	210	7000	39110
jul-15	215	7150	40600
ago-15	230	7300	41000
sep-15	230	7250	39300
oct-15	220	7110	40100
nov-15	200	6990	39800
dic-15	190	6950	40100
ene-16	185	6900	40000
feb-16	190	6890	39900
mar-16	200	6850	40100
<b>Promedio</b>	<b>203</b>	<b>7003</b>	<b>39893</b>

Los caudales para mantener el aporte energético en promedio fueron:

- 203 Nm3/h de gas natural.
- 7003 Nm3/h de gas residual.
- 39893 Nm3/h de aire.

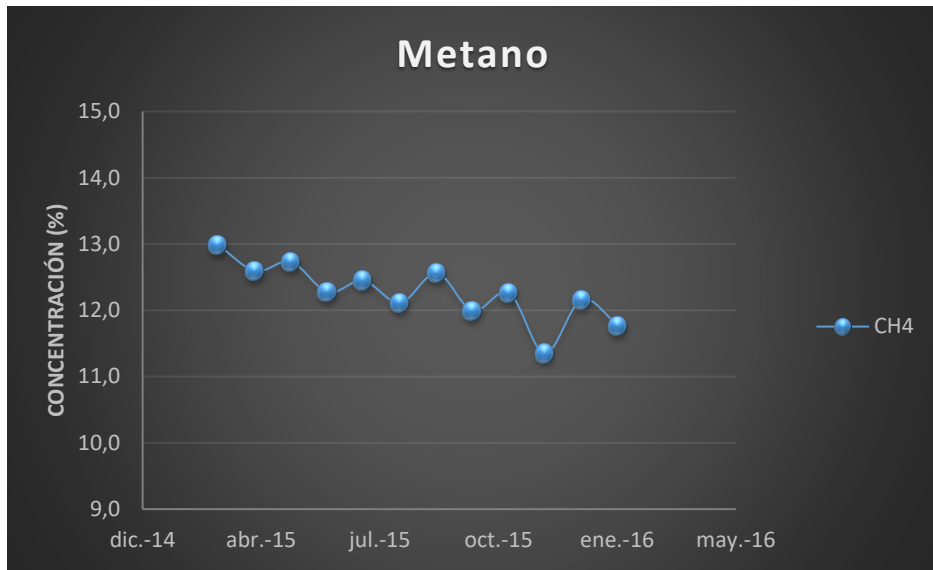
Para poder determinar la emisión de dióxido de carbono de la chimenea proveniente del horno reformador catalítico, es necesario saber la composición de los

combustibles. Sabemos que el gas natural tiene la composición cercana al 98% de metano, con lo cual a nivel macro supondremos que es del 100%. La cuestión del este análisis es la composición variable que posee el gas residual proveniente de la etapa de purificación del hidrógeno. Se sabe que este gas está compuesto por los siguientes componentes:

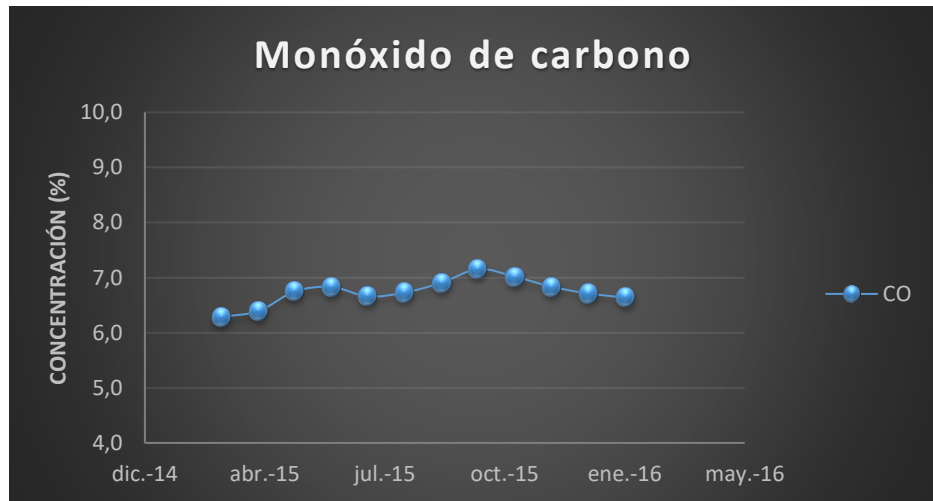
Combustible	Compuestos
Gas residual	Metano (CH <sub>4</sub> )
	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )
	Monóxido de carbono (CO)
	Hidrógeno (H <sub>2</sub> )

Este gas residual fue analizado por analizadores que posee la planta y contrastado por laboratorio externo. A continuación, se muestra la evolución en el tiempo de estos compuestos presentes en el gas residual.

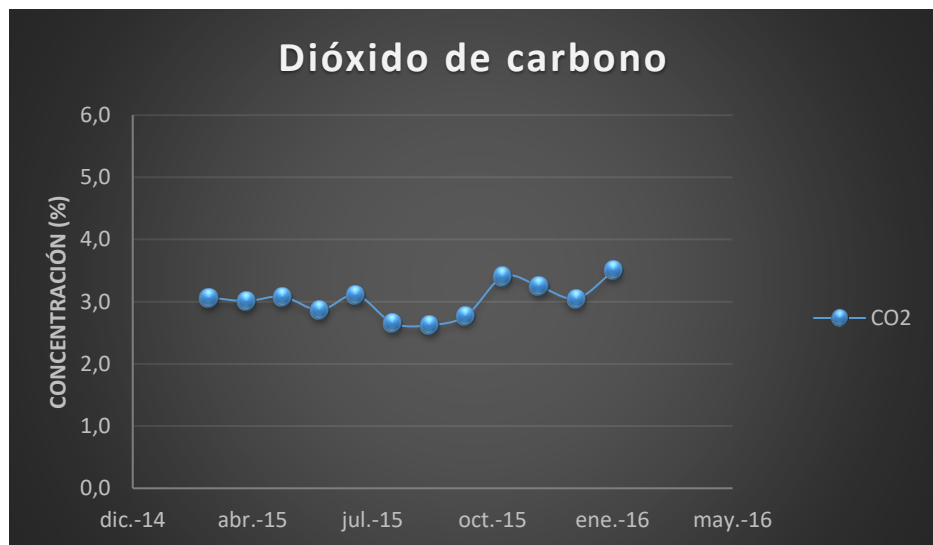
Fecha	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Mar-15	13,0	6,3	3,1	77,7
Abr-15	12,6	6,4	3,0	78,0
May-15	12,7	6,8	3,1	77,4
Jun-15	12,3	6,8	2,9	78,0
Jul-15	12,4	6,7	3,1	77,8
Ago-15	12,1	6,7	2,7	78,5
Sept-15	12,6	6,9	2,6	77,9
Oct-15	12,0	7,2	2,8	78,1
Nov-15	12,3	7,0	3,4	77,3
Dic-15	11,4	6,8	3,2	78,6
Ene-16	12,2	6,7	3,1	78,1
Feb-16	11,8	6,6	3,5	78,1
<b>Promedio</b>	<b>12,3</b>	<b>6,7</b>	<b>3,0</b>	<b>78,0</b>



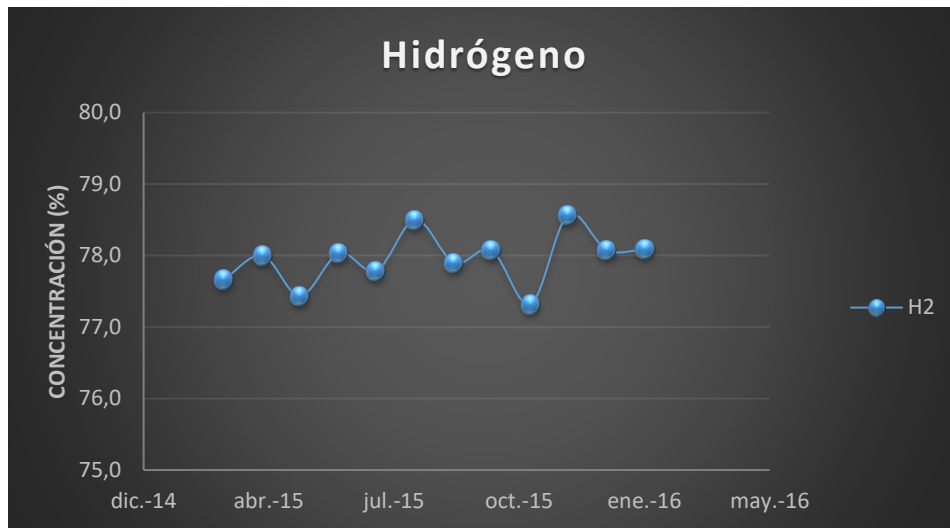
Variación del CH<sub>4</sub> en los últimos 12 meses



Variación del CO en los últimos 12 meses



Variación del CO<sub>2</sub> en los últimos 12 meses



Variación del H<sub>2</sub> en los últimos 12 meses

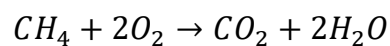
#### 6.4 Determinación analítica de emisión del CO<sub>2</sub> en chimenea.

Para poder lograr la determinación analítica del dióxido de carbono generado en el horno reformador es necesario conocer la estequiometría industrial de cada uno de los componentes afectados al aporte energético.

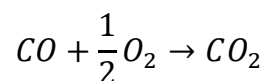
A continuación, se muestran todas las ecuaciones químicas que generaran como resultado los gases de combustión (en el que encontraremos el dióxido de carbono).

Las mismas son consideradas como combustión completa debido al alto exceso de aire.

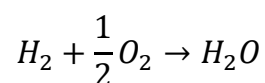
- Estequiometría para el Metano:



- Estequiometría para el Monóxido de carbono:



- Estequiometría para el Hidrógeno:



El nitrógeno presente en el aire se considera como inerte con lo cual todo lo que ingresa termina saliendo por la chimenea sin reaccionar.

El oxígeno se consume (no en su totalidad por estar en exceso) en todas las reacciones anteriormente vistas.

Por lo tanto, y como resumen, el dióxido de carbono presente en los gases de combustión será la consecuencia de todos los siguientes aportes:

	APORTE
Dióxido de carbono total en el gas de chimenea	CO <sub>2</sub> presente en el gas residual
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometría del gas natural.
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometría del monóxido de carbono.
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometría del metano presente en el gas residual.

Dato de composición del aire	Valor
Fracción volumétrica de O <sub>2</sub> en aire	0,21
Fracción volumétrica de N <sub>2</sub> en aire	0,79

- Cantidad de oxígeno en aire de combustión.

$$\text{moles } O_2 = \frac{\text{Caudal de aire} \cdot \text{Fracción de } O_2 \text{ en aire}}{\text{Volumen molar en C.N.P.T}}$$

$$\text{moles } O_2 = \frac{39893 \text{ Nm}^3 \cdot 0,21}{22,4 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}$$

$$\text{moles } O_2 = 374 \text{ kmol}$$

- Cantidad de nitrógeno en aire de combustión.

$$\text{moles } N_2 = \frac{\text{Caudal de aire} \cdot \text{Fracción de } N_2 \text{ en aire}}{\text{Volumen molar en C.N.P.T}}$$

$$\text{moles } N_2 = \frac{39893 \text{ Nm}^3 \cdot 0,79}{22,4 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}$$

$$\text{moles } N_2 = 1407 \text{ kmol}$$

- Cálculo de los volúmenes de componentes en gas de residuo.
  - Hidrógeno.

$$\text{Volumen } H_2 = \text{Caudal de gas residual} \cdot \text{Fracción molar de } H_2$$

$$\text{Volumen } H_2 = 7003 \text{ Nm}^3 \cdot 0,78$$

$$\text{Volumen } H_2 = \mathbf{5462 \text{ Nm}^3}$$

- Metano.

$$\text{Volumen } CH_4 = \text{Caudal de gas residual} \cdot \text{Fracción molar de } CH_4$$

$$\text{Volumen } CH_4 = 7003 \text{ Nm}^3 \cdot 0,123$$

$$\text{Volumen } CH_4 = \mathbf{861 \text{ Nm}^3}$$

- Monóxido de carbono.

$$\text{Volumen } CO = \text{Caudal de gas residual} \cdot \text{Fracción molar de } CO$$

$$\text{Volumen } CO = 7003 \text{ Nm}^3 \cdot 0,067$$

$$\text{Volumen } CO = \mathbf{469 \text{ Nm}^3}$$

- Dióxido de carbono.

$$\text{Volumen } CO_2 = \text{Caudal de gas residual} \cdot \text{Fracción molar de } CO_2$$

$$\text{Volumen } CO_2 = 7003 \text{ Nm}^3 \cdot 0,03$$

$$\text{Volumen } CO_2 = \mathbf{210 \text{ Nm}^3}$$

Ahora que hemos calculado los volúmenes de todas las especies presentes en el gas de residuo, procederemos a calcular la cantidad de cada uno de ellos.

- Cálculo de la cantidad de componentes en gas de residuo.
  - Hidrógeno.

$$\text{Moles } H_2 = \frac{\text{Volumen de } H_2}{\text{Volumen molar}}$$

$$\text{Moles } H_2 = \frac{5462 \text{ Nm}^3}{22,4 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}$$

$$\text{Moles } H_2 = \mathbf{243,9 \text{ kmol}}$$

- Metano.

$$\text{Moles } CH_4 = \frac{\text{Volumen de } CH_4}{\text{Volumen molar}}$$

$$\text{Moles } CH_4 = \frac{861 \text{ Nm}^3}{22,4 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}$$

$$\text{Moles } CH_4 = 38,5 \text{ kmol}$$

- Monóxido de carbono.

$$\text{Moles } CO = \frac{\text{Volumen de } CO}{\text{Volumen molar}}$$

$$\text{Moles } CO = \frac{469 \text{ Nm}^3}{22,4 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}$$

$$\text{Moles } CO = 20,9 \text{ kmol}$$

- Dióxido de carbono.

$$\text{Moles } CO_2 = \frac{\text{Volumen de } CO_2}{\text{Volumen molar}}$$

$$\text{Moles } CO_2 = \frac{210 \text{ Nm}^3}{22,4 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}$$

$$\text{Moles } CO_2 = 9,4 \text{ kmol}$$

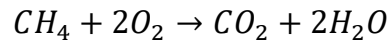
Recordemos que los aportes de dióxido de carbono a los gases de combustión son:

	APORTE
Dióxido de carbono total en el gas de chimenea	CO <sub>2</sub> presente en el gas residual
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometría del gas natural.
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometría del monóxido de carbono.
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometría del metano presente en el gas residual.

Con lo cual, hasta aquí, hemos averiguado el dióxido de carbono presente en el gas residual, es decir 9,4 kmol. Calcularemos a continuación los demás aportes.

- CO2 generado por la estequiometria del gas natural.

Para hallar el dióxido de carbono generado por la combustión del gas natural recurriremos a su estequiometria industrial, considerando combustión completa debido al alto exceso de aire.



*Cálculo de la cantidad de metano utilizado como gas natural.*

- Metano en GN.

$$\text{Moles } CH_4 = \frac{\text{Volumen de } CH_4}{\text{Volumen molar}}$$

$$\text{Moles } CH_4 = \frac{203 \text{ Nm}^3}{22,4 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}$$

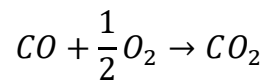
$$\text{Moles } CH_4 \text{ en GN} = 9,1 \text{ kmol}$$

La estequiometria nos indica que por cada mol de metano reaccionado se generará una mol de dióxido de carbono, por lo tanto, la cantidad de dióxido de carbono generado será:

$$\text{Moles } CO_2 \text{ por GN} = 9,1 \text{ kmol}$$

- CO2 generado por la estequiometria del monóxido de carbono.

Para hallar el dióxido de carbono generado por la combustión del monóxido de carbono recurriremos a su estequiometria industrial, considerando combustión completa debido al alto exceso de aire.

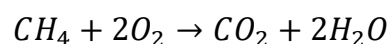


La estequiometria nos indica que por cada mol de monóxido de carbono reaccionado se generará un mol de dióxido de carbono, por lo tanto, la cantidad de dióxido de carbono generado será:

$$\text{Moles } CO_2 \text{ por CO} = 20,9 \text{ kmol}$$

- CO2 generado por la estequiometria del metano presente en el gas residual.

Para hallar el dióxido de carbono generado por la combustión del metano presente en el gas residual recurriremos a su estequiometria industrial, considerando combustión completa debido al alto exceso de aire.





La estequiometria nos indica que por cada mol de metano reaccionado se generará una mol de dióxido de carbono. Ahora bien, si recordamos la cantidad de metano existente en el gas residual sabremos la cantidad de dióxido de carbono generado, es decir, 38,5 kmol.

$$\text{Moles } CO_2 \text{ por } CH_4 \text{ en gas residual} = 38,5 \text{ kmol}$$

A continuación, se presenta un cuadro de resumen de los diferentes aportes de dióxido de carbono a la corriente de los gases de combustión.

	APORTE	CANTIDAD
Dióxido de carbono total en el gas de chimenea	CO <sub>2</sub> presente en el gas residual.	9,4 kmol
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometria del gas natural.	9,1 kmol
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometria del monóxido de carbono.	20,9 kmol
	CO <sub>2</sub> generado por la estequiometria del metano presente en el gas residual.	38,5 kmol
	<b>TOTAL</b>	<b>77,9 kmol</b>

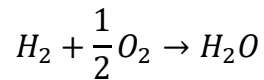
### 6.5 Balance de oxígeno en el horno reformador.

Las reacciones de combustión por su naturaleza consumen oxígeno, y teniendo en cuenta que el aire en el horno catalítico es utilizado en exceso, debemos analizar el oxígeno necesario para que se realice la totalidad de la combustión, y el oxígeno que queda sin reaccionar.

A continuación, veremos el oxígeno necesario para realizar la combustión de hidrógeno, metano y monóxido de carbono.

- Oxígeno necesario para combustión de hidrógeno presente en gas residual.

Para hallar el oxígeno necesario en la combustión del hidrógeno presente en el gas residual recurriremos a su estequiometria industrial, es decir:



La estequiometria nos dice que por cada mol de hidrógeno combustionado se consumirá medio mol de oxígeno; recordando la cantidad de hidrógeno presente en el gas residual determinado anteriormente podremos hallar el oxígeno necesario.

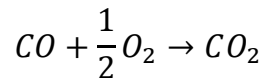
$$O_2 \text{ necesario para } H_2 = \frac{H_2 \text{ en gas residual}}{2}$$

$$O_2 \text{ necesario para } H_2 = \frac{243,9 \text{ kmol}}{2}$$

$$O_2 \text{ necesario para } H_2 = \mathbf{121,9 \text{ kmol}}$$

- Oxígeno necesario para combustión de monóxido de carbono presente en gas residual.

Nuevamente para hallar el oxígeno necesario para realizar la combustión del monóxido de carbono presente en el gas residual recurriremos a su estequiometria industrial, es decir:



La estequiometria nos dice que por cada mol de monóxido de carbono combustionado se consumirá medio mol de oxígeno; recordando la cantidad de monóxido de carbono presente en el gas residual determinado anteriormente podremos hallar el oxígeno necesario.

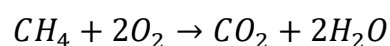
$$O_2 \text{ necesario para } CO = \frac{CO \text{ en gas residual}}{2}$$

$$O_2 \text{ necesario para } CO = \frac{20,9 \text{ kmol}}{2}$$

$$O_2 \text{ necesario para } CO = \mathbf{10,5 \text{ kmol}}$$

- Oxígeno necesario para combustión de metano.
  - Presente en gas residual.

Nuevamente para hallar el oxígeno necesario para realizar la combustión del metano presente en el gas residual recurriremos a su estequiometria industrial, es decir:



La estequiometria nos dice que por cada mol de metano combustionado se consumirán dos moles de oxígeno; recordando la cantidad de metano presente en el gas residual determinado anteriormente podremos hallar el oxígeno necesario.

$$O_2 \text{ necesario para } CH_4 = 2 \cdot CH_4 \text{ en gas residual}$$

$$O_2 \text{ necesario para } CH_4 = 2 \cdot 38,5 \text{ kmol}$$

$$O_2 \text{ necesario para } CH_4 = 76,9 \text{ kmol}$$

- o Presente en gas natural.

La estequiometria anterior se mantendrá en todo momento, por lo tanto, aplicando el método anterior podremos hallar el oxígeno necesario para llevar a cabo la combustión del gas natural.

$$O_2 \text{ necesario para } GN = 2 \cdot CH_4 \text{ en GN}$$

$$O_2 \text{ necesario para } GN = 2 \cdot 9,1 \text{ kmol}$$

$$O_2 \text{ necesario para } GN = 18,2 \text{ kmol}$$

A continuación, podremos determinar el consumo total de oxígeno necesario para realizar la combustión de todos los componentes:

	CONSUMO	CANTIDAD
Oxígeno consumido en la combustión	Oxígeno necesario para combustión de hidrógeno presente en gas residual.	121,9 kmol
	Oxígeno necesario para combustión de monóxido de carbono presente en gas residual.	10,5 kmol
	Oxígeno necesario para combustión de metano presente en gas residual.	76,9 kmol
	Oxígeno necesario para combustión de metano presente en gas natural.	18,2 kmol
	<b>TOTAL</b>	<b>227,5 kmol</b>

Por lo tanto, el oxígeno necesario para llevar a cabo la combustión total de todos los componentes será de 227,5 kmoles, como sabemos la cantidad de oxígeno inicial que ingresa al horno, podemos determinar el oxígeno que no reaccionó, es decir:

$$O_2 \text{ que no reaccionó} = O_2 \text{ inicial} - O_2 \text{ consumido}$$

$$O_2 \text{ que no reaccionó} = 374 \text{ kmol} - 227,5 \text{ kmol}$$

$$O_2 \text{ que no reaccionó} = \mathbf{146 \text{ kmol}}$$

Este oxígeno que no ha reaccionado está presente en los “humos” es decir en los gases resultantes de la combustión.

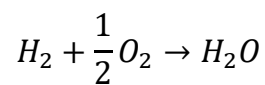
### 6.6 Balance de vapor de agua en el horno reformador.

Las reacciones de combustión por su naturaleza generan vapor de agua como producto, teniendo en cuenta que el aire en el horno catalítico es utilizado en exceso, debemos analizar y cuantificar el agua generada, ya sea por la combustión del metano o del hidrógeno.

A continuación, veremos el vapor de agua generada en la combustión de hidrógeno y metano.

- Vapor de agua generada en la combustión de hidrógeno presente en gas residual.

Para hallar el vapor de agua generado nuevamente recurriremos a la combustión del hidrógeno, es decir:



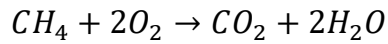
La estequiometria nos dice que por cada mol de hidrógeno combustionado se generará una mol de vapor de agua; recordando la cantidad de hidrógeno presente en el gas residual determinado anteriormente podremos hallar la generación de vapor de agua.

$$H_2O_{\text{generada por } H_2} = H_2 \text{ presente en gas residual}$$

$$H_2O_{\text{generada por } H_2} = \mathbf{243,9 \text{ kmol}}$$

- Vapor de agua generada en la combustión de metano.
  - Presente en gas residual.

Para hallar el vapor de agua generado nuevamente recurriremos a la combustión del metano, es decir:



La estequiometria nos dice que por cada mol de metano combustionado se generarán dos moles de vapor de agua; recordando la cantidad de metano presente en el gas residual determinado anteriormente podremos hallar la generación de vapor de agua.

$$H_2O_{generada\ por\ CH_4} = 2 \cdot CH_4\ presente\ en\ gas\ residual$$

$$H_2O_{generada\ por\ CH_4} = 2 \cdot 38,5\ kmol$$

$$H_2O_{generada\ por\ CH_4} = \mathbf{76,9\ kmol}$$

- Presente en gas natural.

La estequiometria anterior se mantendrá en todo momento, por lo tanto, aplicando el método anterior podremos hallar el vapor de agua generado en la combustión del gas natural.

$$H_2O_{generada\ por\ GN} = 2 \cdot CH_4\ en\ GN$$

$$H_2O_{generada\ por\ GN} = 2 \cdot 9,1\ kmol$$

$$H_2O_{generada\ por\ GN} = \mathbf{18,2\ kmol}$$

A continuación, podremos determinar la generación total de vapor de agua en la combustión de todos los componentes:

	APORTE	CANTIDAD
Vapor de agua generada	Vapor de agua generada en la combustión de hidrógeno presente en gas residual.	243,9 kmol
	Vapor de agua generada en la combustión de metano presente en gas residual	76,9 kmol
	Vapor de agua generada en la combustión de metano presente en gas natural	18,2 kmol
	<b>TOTAL</b>	<b>339 kmol</b>

### 6.7 Concentración de compuestos finales en humos post-combustión.

Repasemos hasta aquí lo antes visto, principalmente se evaluó y determinó molarmente, mediante análisis estequiométrico-industrial, la cantidad total de dióxido de carbono, vapor de agua, oxígeno, y nitrógeno emitidos a la atmósfera en chimenea de reformador catalítico, en la tabla siguiente determinaremos cual es la concentración de todas estas especies emitidas.

Base molar.

Compuesto	Formula molecular	Cantidad (molar) Kmol	Concentración (molar)
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	1407	71,4%
Oxígeno	O <sub>2</sub>	146	7,4%
Vapor de agua	H <sub>2</sub> O	339	17,2%
<b>Dióxido de carbono</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>77,9</b>	<b>4,0%</b>
TOTAL	-	1969,9	100%

Base másica.

Compuesto	Formula molecular	Cantidad (másica) Kg	Concentración (másica)
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	39396	73,5%
Oxígeno	O <sub>2</sub>	4672	8,7%
Vapor de agua	H <sub>2</sub> O	6102	11,4%
<b>Dióxido de carbono</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>3428</b>	<b>6,4%</b>
TOTAL	-	53598	100%


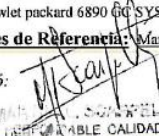
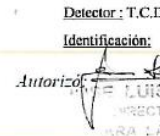
### 6.8 Comparación de resultados con análisis de laboratorio externo.

Para poder ver si lo que hasta aquí realizado se ha llevado en forma adecuada se contrató a laboratorio externo (En este caso el laboratorio externo fue ALARA LAB.), el cual se hizo presente en la empresa el día 14/04/2016 y procedió a realizar la toma muestra de los humos emitidos a la atmósfera desde la chimenea.

Luego de 8 días de espera el laboratorio nos acercó el informe final con los resultados obtenidos, a continuación, se adjunta el mismo:

**Datos del muestreo:**

- Muestra: Gas de chimenea.
- Fecha de muestreo: 14/04/2016.
- Fecha de análisis/emisión: 22/04/2016.

		Buenos Aires: Crisóstomo Alvarez 5515 (00 54 11) 4601 7036 / 4601 1119 lavila@alaralab.com.ar		Alaralab S.A. Laboratorio de Control de Calidad Equipos - Consultoría Técnica																			
		<b>PROTOCOLO DE ENSAYOS N° :</b> 6797 /16		Página 1 de 1																			
<b>CLIENTE</b> Air Liquide S.A.																							
<b>OBJETIVO</b> Determinación de composición química																							
<b>IDENTIFICACION DE LA MUESTRA</b> Chimenea - Pla Hidrógeno																							
<b>PRODUCTO</b> Gases de Chimenea		<b>LUGAR</b> Pta. Hidrógeno - Campana																					
<b>CONDICIONES DE MUESTREO</b> Presión (Kg/cm2): -		Temp. (°C): 120,0																					
<b>CONDICIONES EN LABORATORIO</b> Presión (Kg/cm2): -		Temp. (°C): 22,0																					
<b>FECHAS DE</b>		<b>MUESTREO</b> 14/04/2016		<b>RECEPCION</b> 16/04/2016																			
		<b>ANALISIS</b> 22/04/2016		<b>EMISION</b> 22/04/2016																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th>ANALISIS</th> <th>RESULTADO</th> <th>METODO</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NITROGENO % MOLAR</td> <td>84,804</td> <td>ASTM D 1945/03</td> </tr> <tr> <td>DIOXIDO DE CARBONO % MOLAR</td> <td>4,681</td> <td>ASTM D 1945/03</td> </tr> <tr> <td>OXIGENO % MOLAR</td> <td>10,515</td> <td>ASTM D 1945/03</td> </tr> <tr> <td>MONOXIDO DE CARBONO % MOLAR</td> <td>0,000</td> <td>ASTM D 1946/03</td> </tr> <tr> <td>CONTENIDO DIOXIDO DE NITROGENO (NO2) ppmV</td> <td>5,0</td> <td>Tubo Colorimétrico</td> </tr> </tbody> </table>		ANALISIS	RESULTADO	METODO	NITROGENO % MOLAR	84,804	ASTM D 1945/03	DIOXIDO DE CARBONO % MOLAR	4,681	ASTM D 1945/03	OXIGENO % MOLAR	10,515	ASTM D 1945/03	MONOXIDO DE CARBONO % MOLAR	0,000	ASTM D 1946/03	CONTENIDO DIOXIDO DE NITROGENO (NO2) ppmV	5,0	Tubo Colorimétrico				
ANALISIS	RESULTADO	METODO																					
NITROGENO % MOLAR	84,804	ASTM D 1945/03																					
DIOXIDO DE CARBONO % MOLAR	4,681	ASTM D 1945/03																					
OXIGENO % MOLAR	10,515	ASTM D 1945/03																					
MONOXIDO DE CARBONO % MOLAR	0,000	ASTM D 1946/03																					
CONTENIDO DIOXIDO DE NITROGENO (NO2) ppmV	5,0	Tubo Colorimétrico																					
<b>Método de Ensayo: ALARA 5.04 ME05</b>																							
Equipo: Hewlett packard 6890 GC SYSTEM		Columna: T. M. 13X, Porapak N, P.O.N.A.		Detector: T.C.D., F.I.D.																			
Materiales de Referencia: Marca: AGA		Tipo: STANDARD PRIMARIO		Identificación: 86774																			
Analizó:  RESPONSABLE CALIDAD ALARA Lab S.A.		Supervisó:  RESPONSABLE TECNICO ALARA Lab S.A.		Autorizó:  DIRECTOR ALARA LAB S.A.																			

**Informe del análisis – laboratorio externo.**

Como se puede ver, el análisis realizado por el laboratorio es en base seca, con cual procederemos a calcular nuestras concentraciones halladas a esta misma base, sin tener en cuenta el vapor generado por la combustión.

Base molar en base seca.

Compuesto	Formula molecular	Cantidad molar (Kmol)	Concentración (molar)
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	1407	86,3%
Oxígeno	O <sub>2</sub>	146	9,0%
<b>Dióxido de carbono</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>77,9</b>	<b>4,8%</b>
TOTAL	-	1630,9	100%

Podemos observar claramente, al realizar la comparación, que las concentraciones halladas mediante todo el análisis llevado a cabo con las mediciones proporcionadas por el laboratorio externo no existen grandes diferencias. Con lo cual es un indicador que lo hasta aquí analizado ha ido por buen camino.

Compuesto	Formula molecular	Concentración analítica (molar)	Concentración laboratorio externo (molar)
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	86,3%	84,804%
Oxígeno	O <sub>2</sub>	9,0%	10,515%
<b>Dióxido de carbono</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>4,8%</b>	<b>4,681%</b>
TOTAL	-	100%	100%

*Tabla comparativa de resultados con los de laboratorio externo*

### 6.9 Carga másica volcada por efluente gaseoso.

Ahora bien, hemos determinado la emisión de dióxido de carbono en varias formas, como se muestran a continuación:

- Cantidad de materia (kmoles).
- Concentración molar en base húmeda.
- Concentración molar en base seca.
- Concentración másica en base húmeda.
- Concentración másica en base seca.



### Estimación emisión de CO2 en chimenea de reformador catalítico

Si bien son todos datos interesantes, para tener una idea más exacta de la carga másica volcada por día (mes y año) a la atmósfera por efluente gaseoso se da como dato las toneladas emitidas de dióxido de carbono.

#	TPH (Toneladas por hora)	TPD (Toneladas por día)	TPM (Toneladas por mes)	TPA (Toneladas por año)
<i>CO<sub>2</sub> emitido por efluente gaseoso</i>	3,4	82	2468	30026

## 7. RESULTADOS / CONCLUSIONES.

*A lo largo de la presente investigación de trabajo de integración para la especialización en ingeniería ambiental se logró estimar, determinar, y cuantificar la generación de dióxido de carbono emitida por efluente gaseoso en una chimenea de una fábrica radicada en el polo petroquímico de campana productora de hidrógeno y dióxido de carbono. El objetivo principal del trabajo y sus sub-objetivos fueron cumplimentados en su 100% ya que se pudo conocer cuantitativamente la generación total del dióxido de carbono emitido en el efluente gaseoso, se observó los diferentes aportes del dióxido de carbono final volcado a la atmósfera, y estar en conocimiento de la composición del gas residual de aporte energético al horno reformador.*

*Las concentraciones de todas las especies halladas en los gases generados posteriores a la combustión fueron los siguientes:*

Base molar húmeda.

Compuesto	Formula molecular	Cantidad (molar) Kmol	Concentración (molar)
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	1407	71,4%
Oxígeno	O <sub>2</sub>	146	7,4%
Vapor de agua	H <sub>2</sub> O	339	17,2%
<b>Dióxido de carbono</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>77,9</b>	<b>4,0%</b>
TOTAL	-	1969,9	100%

Base molar seca.

Compuesto	Formula molecular	Cantidad molar (Kmol)	Concentración (molar)
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	1407	86,3%
Oxígeno	O <sub>2</sub>	146	9,0%
<b>Dióxido de carbono</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>77,9</b>	<b>4,8%</b>
TOTAL	-	1630,9	100%

*Gracias a estos datos, se pudo estimar la carga másica volcada por día (mes y año) a la atmósfera por efluente gaseoso, lo cual se refleja en la siguiente tabla (las toneladas emitidas de dióxido de carbono).*

#	TPH (Toneladas por hora)	TPD (Toneladas por día)	TPM (Toneladas por mes)	TPA (Toneladas por año)
<i>CO<sub>2</sub> emitido por efluente gaseoso</i>	3,4	82	2468	30026

*Por otro lado, el problema principal que se planteo fue el desconocimiento cuantitativo de la emisión total de dióxido de carbono proveniente del aporte energético - calórico del horno reformador, debido a composición variable del gas residual.*

*Esta razón fue la principal por la cual llevar a cabo este trabajo de tesis, y gracias a esto fue posible poner en conocimiento de emisión de dióxido de carbono a la atmósfera.*

*Y para que no quedarán duda, se recurrió a laboratorio externo (ALARA LAB) con los que se pudo constatar los resultados obtenidos sin poder observar grandes desviaciones, encontrando semejanzas y similitudes en las determinaciones, ya sea por vía analítica o por medición.*

## 8. BIBLIOGRAFIA.

- **INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA AMBIENTAL.**
  - Autor: Arne Morgan.
  - Edición 2012.
- **CALENTAMIENTO GLOBAL.**
  - Autor: Adriana Cabrera.
  - Edición 2003.
- **EL CAMBIO CLIMÁTICO: CAUSAS, EFECTOS Y SOLUCIONES.**
  - Autor: Julia Carabias.
  - Edición 2010.
- **CONTAMINACIÓN DEL AIRE. CAUSAS Y EFECTOS.**
  - Autor: Strauss/Mainwaring.
  - Edición 2012.
- **FUNDAMENTOS DE QUÍMICA AMBIENTAL.**
  - Autor: Xavier Antúnez.
  - Edición 2014.