



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RECUPERACION DE HIDROGENO DE
GASES DE PURGA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA
José Camacho Mora
MEXICO, D. F. 1977



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis 1977
ABR M-64
FECHA _____
PROC _____



QUILMES


Jurado asignado según el tema:

PRESIDENTE	Prof.	FRANCISCO BARNES DE CASTRO
V O C A L	"	CARITINO MORENO PADILLA
SECRETARIO	"	ALEJANDRO RAMIREZ GRUCUK
1er. SUPLENTE	"	ENRIQUE BRAVO MEDINA
2do. SUPLENTE	"	ENRIQUE BAZUA RUEDA

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUIMICA Y C.S.C.

Sustentante:



JOSE CAMACHO MORA

Asesor del tema:



FRANCISCO BARNES DE CASTRO

Supervisor Técnico:



ALEJANDRO RAMIREZ GRUCUK

AGRADECIMIENTO

Al finalizar esta tarea con éxito, siento una gran alegría e inmensa satisfacción, de las que quiero compartir en agradecimiento con todos los que con su ayuda, despertaron en mí un interés de superación continua.

A mi padre José Camacho Vidal
con devoción a su recuerdo.

A mi madre Leonides Mora Vda. de C.
que con su ejemplo, esfuerzo y dedicación nos ha sabido guiar a todos sus hijos.

A mi hermano Eduardo quién en el lugar
de mi padre, carifiosamente me brindó -
su ayuda.

A mis hermanas Beatriz y Ma. Elisa
quienes sinceramente me animaron.

A mi hermana Isabel y su esposo José León
quienes siempre confiaron en mí.

A los Drs. Francisco Barnés y Alejandro Ramírez
que con su valiosa ayuda y dirección se logró -
este trabajo.

Al Sr. Director Hermelindo Perdomo H.
que con sus consejos y ejemplo me dió
un gran estímulo.

A todos mis familiares y amigos.

4-OCTUBRE-1977

C O N T E N I D O

	Página
Introducción	2
Capítulo I .- Obtención de Hidrógeno	4
" II.- Descripción del proceso de la síntesis de Amoníaco	10
" III.- Sistemas propuestos de recuperación de Hidrógeno	26
" IV.- Análisis de alternativas utilizando -- procesos criogénicos	40
Conclusiones y Recomendaciones	57
Apéndice A .- Parámetros de Interacción para la Ecua ción de Estado de Soave	60
Apéndice B .- Descripción del método de simulación - empleado	66
Bibliografía	78

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene como objetivo el desarrollo de un proceso criogénico para la recuperación del hidrógeno presente en los gases de purga de las plantas de amoníaco.

El trabajo consta, en primer lugar, de una breve descripción de los diferentes procesos de obtención de hidrógeno y de un análisis mas detallado de la síntesis de amoníaco en la planta de Salamanca, Gto. Este análisis tiene por objeto resaltar la importancia de la recuperación del hidrógeno presente en la purga, la cual es necesaria para evitar que en el ciclo de síntesis se acumulen los inertes. Debido a la baja conversión en el reactor de los reactivos a productos, dicha purga es rica en hidrógeno, por lo que si se encuentra un proceso para recuperarlo se lograría un mayor aprovechamiento de los reactivos.

En la segunda parte del trabajo se analizan los diversos procesos que han sido propuestos y que aseguran una recirculación de una corriente de hidrógeno de alta pureza, mayor al 90 por ciento. La mayoría de estos procesos se basan principalmente en el efecto Joule-Thomson, o sea, en aprovechar la capacidad de enfriamiento obtenido de la expansión de la mezcla purgada, aprovechando las diferencias del punto de ebullición de los diversos componentes. Otros procesos se basan en el aprovechamiento de las diferencias de solubilidad en amoníaco líquido de los gases presentes y en la diferencia de la capacidad de adsorción en mallas moleculares.

Finalmente, se analizan diversas modificaciones al proceso criogénico, siguiendo un diseño evolutivo para ir mejorando la eficiencia del mismo. Esto permite ir aumentando la pureza y

la recuperación de la corriente de hidrógeno, tomando en cuenta al mismo tiempo las restricciones que tiene el proceso, como son puntos de solidificación del amoníaco y del metano. El trabajo concluye con el desarrollo de nuevas alternativas al proceso que permiten una alta recuperación de hidrógeno de gran pureza, evitando la necesidad de contar con equipo auxiliar, tanto para la operación como durante el arranque.

Capítulo I

OBTENCION DE HIDROGENO

La base en la industria de los fertilizantes nitrogenados es el amoníaco, el cual es el producto de la reacción entre hidrógeno y el nitrógeno atmosférico. Esta reacción es muy exotérmica arriba de los 700 °C debido a la velocidad de reacción, que es muy elevada, por lo que se debe de utilizar un catalizador para obtener una temperatura menor a los 500 °C y para que la reacción disminuya su reversibilidad.

El proceso para la producción del amoníaco consiste en hacer reaccionar el hidrógeno y el nitrógeno estequiometricamente de la manera siguiente:



En esta síntesis no se han hecho cambios importantes, sin embargo, donde mayores cambios se han alcanzado es en la preparación del hidrógeno. Practicamente todo el hidrógeno se obtiene de gas natural o petróleo y en casos extremos de gas de hornos de coque, gasificación de carbón o combustible sólido. En los casos como electrólisis, reformadores catalíticos y purgas de plantas de cloro el hidrógeno se obtiene relativamente puro, pero para la síntesis se debe de aumentar la pureza haciéndolo pasar por metano y nitrógeno líquido para eliminar los residuos de monóxido y bióxido de carbono (CO y CO₂) al mínimo, pues éstos son nocivos al catalizador. Cuando en el proceso el hidrógeno no se obtiene de materias primas como gas natural, petróleo o carbón se requiere de una planta mas compleja como lo indican --

las siguientes etapas:

- a.- Conversión de hidrocarburos a gas de síntesis:
monóxido de carbono e hidrógeno (CO e H₂)
- b.- Conversión de CO a H₂ y CO₂ por vapor de H₂O
- c.- Separación del CO₂
- d.- Purificación final
- e.- Síntesis del amoníaco

Hay dos procesos básicos para la obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos:

- 1.- Proceso de Gas Reformado.
- 2.- Oxidación Parcial de Hidrocarburos.

1.- Preparación de hidrógeno por el proceso de gas reformado. El principal proceso para la producción de hidrógeno es éste que se basa en la reacción del vapor de agua y de un hidrocarburo para producir CO e H₂ de la manera siguiente:



cuando el hidrocarburo es metano:



La reacción del metano y del agua es altamente endotérmica (97 300 BTU/lb mol); por la estequiometría las presiones bajas tenderían a llevar el equilibrio hacia la derecha, pero con elevadas temperaturas se elevaría la constante de equilibrio, -- por lo que no se disminuiría la eficiencia si se lleva a cabo a presiones elevadas y temperaturas elevadas. Al principio los intentos por emplear hidrocarburos mayores al CH₄ no dieron buenos resultados ya que se depositaba carbón sobre el catalizador debido al aumento de la relación de carbono a hidrógeno (C/H) y esto

ocasionaba un aumento en la presión de operación. Este problema se eliminaba empleando una mayor relación de vapor/carbón, sin embargo esto reduce la eficiencia térmica del proceso.

Los últimos descubrimientos que se han hecho son principalmente en el aumento de la presión, aumento de la temperatura, uso de hidrocarburos sin oxígeno y prevención de la deposición de carbón en el catalizador.

Ventajas de usar una presión elevada.

- a.- El gas producido en el reformador esta a presión elevada y por lo tanto reduce la potencia necesaria para elevar la presión del gas para la síntesis.
- b.- Mejor recuperación de calor del vapor condensado.
- c.- Menor tamaño de equipo y tubería.
- d.- El convertidor de CO es mas eficiente a presiones elevadas, llevando menos piezas el equipo y menos cantidad de catalizador.
- e.- El sistema de extracción de CO_2 es mas eficiente y compacto.

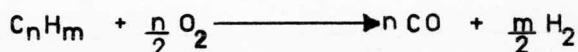
Desventajas de usar presiones elevadas.

- a.- El aumento de temperatura requiere material de construcción mas costoso.
- b.- Aumento en la potencia de los compresores de aire.
- c.- Los tubos del catalizador no podrán ser empleados a temperaturas elevadas y por lo tanto se requerirá de camas de catalizador.
- d.- Disminución de la conversión en el primer reformador con la disminución subsecuente en el segundo.

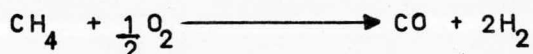
e.- Ya que la conversión se lleva principalmente en el segundo convertidor, es importante que los inertes, tales como metano no convertido se deban minimizar.

Cuando se utiliza nafta para la producción de hidrógeno el costo de la planta es mucho mayor al de una planta que se basa en metano, debido al costo de la desulfurización, al costo de vapor alimentado y al costo de la separación del CO_2 por el aumento de la relación de C/H en la alimentación.

2.- Preparación de hidrógeno por oxidación parcial de hidrocarburos. Un cierto número de procesos se han desarrollado para introducir el oxígeno en los recipientes de reacción para producir gas de síntesis, basados en la siguiente reacción:



cuando el hidrocarburo es metano:



Estos procesos de oxidación parcial pueden clasificarse en los que utilizan catalizador y en los que no. Las principales ventajas de los procesos de oxidación parcial sobre los procesos de gas reformado son:

- a.- Flexibilidad en la alimentación, el proceso puede operar con alimentación desde gas natural hasta --- aceite combustible residual, ya que el proceso de gas reformado se limita a hidrocarburos no más pesados a la nafta.
- b.- No requiere de catalizador, esto aumenta la característica anterior debido a la tolerancia de las impurezas.

- c.- Son pocos los equipos de transferencia de calor.
- d.- Resulta una gran pureza en el gas de síntesis, ya que sólo se limpia con nitrógeno para la síntesis del amoníaco y por lo tanto no se requiere de purga en el ciclo de síntesis, ya que casi no existen inertes.
- e.- No se requiere introducir al nitrógeno hasta antes de la síntesis.
- f.- Se utilizan refractarios en lugar de metal; el acero al carbón es utilizado al final de la planta.

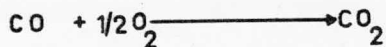
La mayor desventaja del proceso de oxidación parcial es que requiere de una planta de separación de aire para producir oxígeno, por lo que el costo de un proceso de este tipo es mucho mas caro que el de gas reformado. El proceso de oxidación parcial puede operar con aire, pero la presión de operación es muy baja por lo que disminuye la conversión.

Preparación de hidrógeno a partir de combustible sólido

Este proceso se lleva a cabo haciendo pasar vapor sobre una cama incandescente de coque a temperaturas mayores a 1800 °F, por la siguiente reacción:



ya que la reacción es endotérmica, la temperatura disminuye rápidamente y es necesario calentar la cama con aire. Al introducir el aire, se efectúan dos reacciones exotérmicas:



El aire y el vapor son alternativamente pasados por la cama de coque. En el paso del vapor se extrae el gas de síntesis

obtenido (H_2 con CO_2), para despues purificar el H_2 para ser usado en la síntesis. El nitrógeno es introducido por el aire.

No se han construído plantas con este proceso desde hace algún tiempo debido a que no es económico por el manejo del coke, por el precio de éste, porque el proceso se opera a presión atmosférica con equipo muy grande y porque el costo de compresión es elevado para la síntesis del amoniaco. Ademas, este tipo de proceso si necesita una purga en la sección de síntesis por la presencia del aire y la obtención del metano.

Preparación de hidrógeno por electrólisis. En este proceso el hidrógeno es obtenido por electrólisis. El electrolito generalmente consiste de hidróxido de potasio en agua destilada. El nitrógeno se obtiene de una planta de licuefacción de aire. Teoricamente se requieren de 79 KWH de corriente directa para producir 1000 ft^3 de hidrógeno operando al voltaje de disociación teórico de 1.23 volts/cel.

En la práctica el voltaje operado es generalmente de 2-2.5 volts/cel y para este voltaje se requieren de 130-150 KWH para producir 1000 ft^3 de hidrógeno, por lo que este tipo de plantas son construídas donde es bajo el costo de la potencia hidroeléctrica.

Hay otros procesos en los que el hidrógeno se obtiene como subproducto de una reacción como las plantas de acetileno, butadieno y etileno. En éstas el hidrógeno se obtiene relativamente puro y sólo es necesario hacerlo pasar por metano y nitrógeno, por lo que el contenido de inertes es casi nulo y por lo tanto no se requerirá de una purga en el ciclo de síntesis.

Capítulo II

DESCRIPCION DEL PROCESO DE LA SINTESIS DE AMONIACO

La conveniencia en la recuperación del hidrógeno que se purga debido al aumento de inertes dentro del ciclo de síntesis de un proceso se ve cuando se toman en cuenta todos los pasos que se deben seguir para la obtención del hidrógeno. Para este análisis se tomará como ejemplo el proceso de gas reformado de la planta de amoniaco de Salamanca, Gto. Esta planta es una de las mas estudiadas, como lo indican las tesis presentadas, y dentro de su complejidad es un proceso simple ya que sigue una secuencia de procesos como lo indican sus secciones:

Sección de Endulzamiento

Sección de Reformación de Gas

Sección de Purificación

Sección de Compresión

Sección de Síntesis

Sección de Recuperación de Amoniaco

Sección de Refrigeración

Sección de Almacenamiento

Como las secciones mas importantes son las seis primeras, las dos últimas no se describirán ya que nos interesa principalmente el proceso de las secciones de purificación y síntesis puesto que la purga se extrae antes de las últimas secciones.

Esta planta tiene una producción promedio de 200 toneladas de amoniaco por día, siendo esta producción pequeña comparada con las plantas que se construyen actualmente (1500 toneladas de amoniaco por día).

SECCION DE ENDULZAMIENTO (figura II-1)

La sección de endulzamiento es para eliminar las impurezas que trae el gas natural, nocivas al catalizador de níquel, tales como ácido sulfhídrico (H_2S), mercaptanos y azufre principalmente. El gas natural entra a la planta através de una válvula reductora de presión y fluye hacia un tanque separador de líquidos, que cuenta con un control de nivel, ya que si se arrastra algo de líquido, éste taparía los poros del catalizador de óxido de fierro bajando su eficiencia. El óxido de fierro (Fe_2O_3) se encuentra en el primer par de tanques purificadores (FA-601 A y B) en donde se efectúa la siguiente reacción:



eliminando el H_2S .

De estos tanques el gas pasa a los tanques FA-602 AyB, que contienen carbón activado, en donde por adsorción física los compuestos orgánicos del azufre son removidos del gas, el cual pasa a la sección de reformación prácticamente libre de compuestos de azufre.

SECCION DE REFORMACION DE GAS

En esta sección (figura II-2) el gas entra a un mezclador en donde se le inyecta vapor de 14 Kg/cm² sobrecalentado. La mezcla vapor-gas se calienta en el economizador (B1-611) y de ahí va al cabezal de distribución del reformador primario BA-611. El reformador primario es un horno cuyos gases de combustión pasan al economizador B1-611 donde es aprovechado su calor y son venteados mediante un tiro inducido. Las reacciones que se efectúan en este reformador son las siguientes:

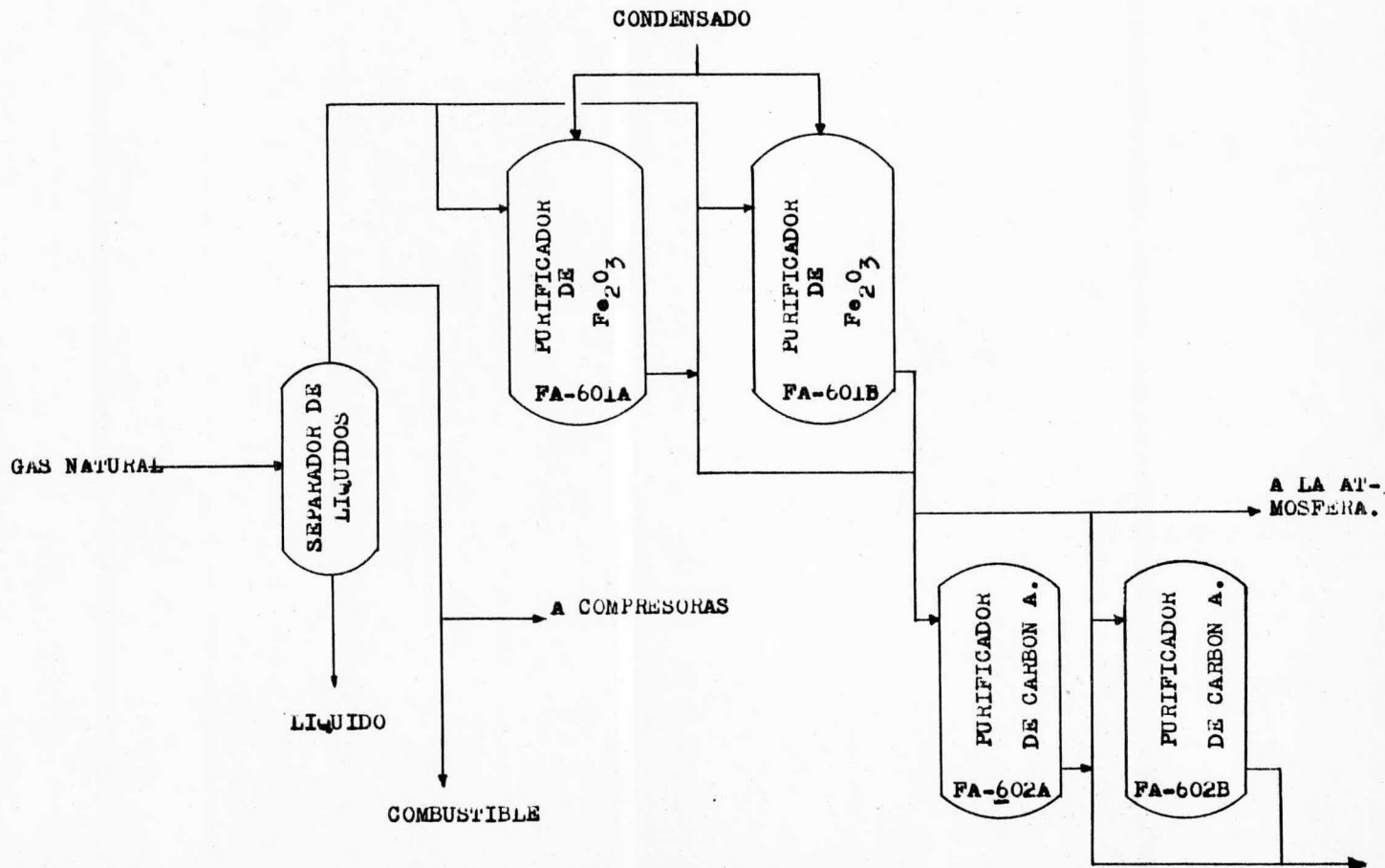


FIG. II-1 PLANTA DE AMONIACO ENDULZAMIENTO.

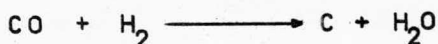


predominando la primer reacción, la cual requiere de una gran cantidad de calor.

La mezcla de gases de H_2 , CO y CH_4 de salida a 760°C pasa a un reformador secundario (DC-611) que contiene un catalizador de níquel, arreglado en una sola cama, uniéndosele una corriente de aire caliente regulada para mantener una relación de hidrógeno a nitrógeno (H_2/N_2) de 3/1 para la síntesis del amoníaco. Aquí se efectúa la reformación del metano remanente del reformador anterior subiendo la temperatura ($1000-1500^\circ\text{C}$).

La corriente de gas fluye hacia la parte baja del catalizador decreciendo la temperatura a la salida a 910°C y 8.8 Kg/cm^2 de presión.

A la salida del DC-611, o sea en la parte inferior o "bota", la temperatura es abatida bruscamente a $590-600^\circ\text{C}$ con suficiente condensado de alta presión mediante tres espreas, pues si la temperatura es reducida lentamente el equilibrio cambiaría reduciendo el contenido de hidrógeno y aumentando el de metano en el gas, mediante la siguiente reacción:



El gas de proceso enfriado hasta cerca de 600°C , pasa de la "bota" del DC-611 a los tubos del primer generador de vapor de alta presión (EA-611), que se utiliza para bajar la temperatura hasta 450°C aproximadamente y pasar el gas a la sección de purificación. Hay que hacer notar que las reacciones que se verifican en el reformador secundario son las mismas del BA-611.

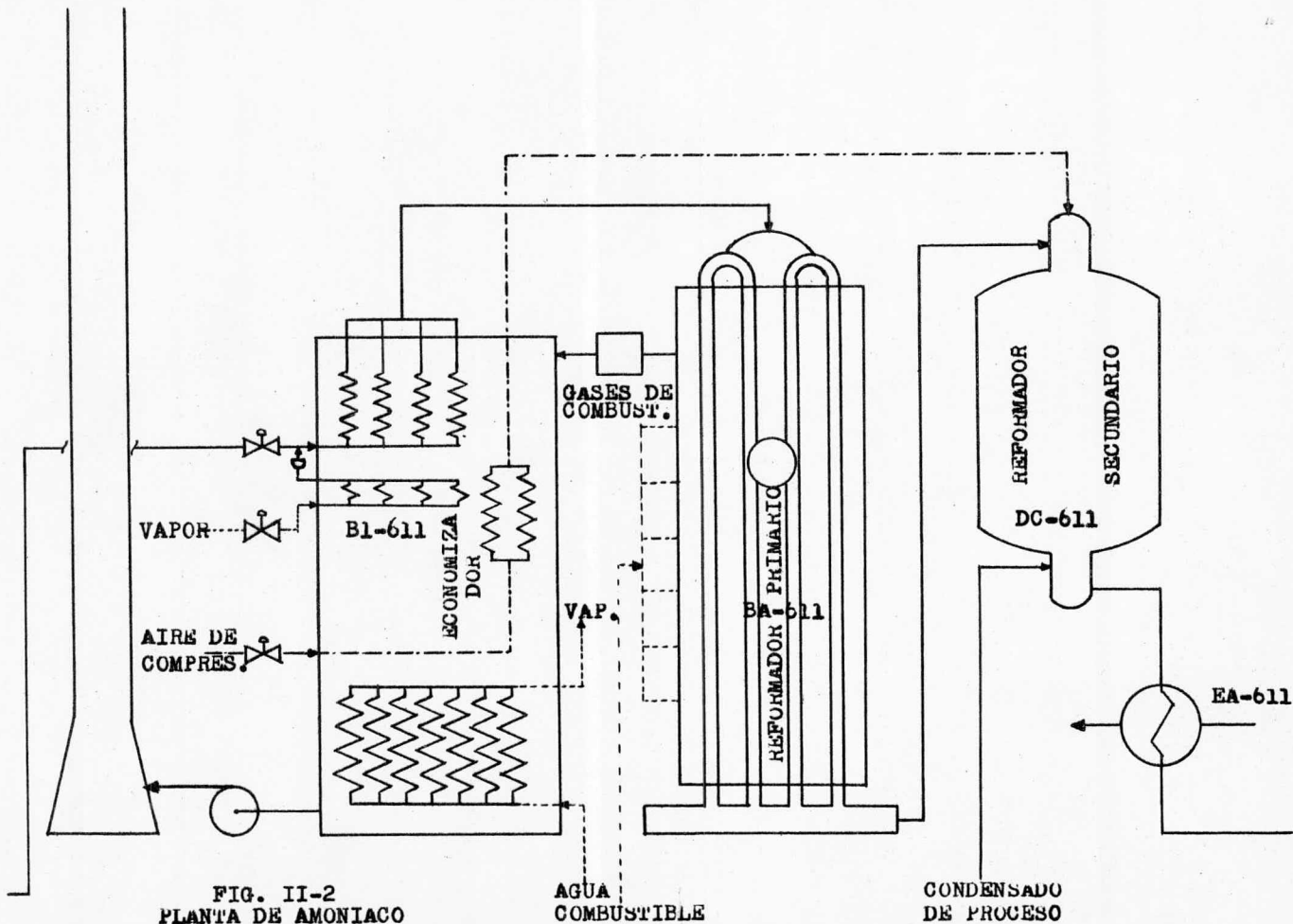


FIG. II-2
 PLANTA DE AMONIACO
 REFORMACION DE GAS

SECCION DE PURIFICACION

La función de esta sección (figura II-3) es la de reducir al mínimo la concentración de los óxidos de carbono, por ser nocivos al catalizador del convertidor de síntesis (DC-671), ya que lo envenenan; de estos compuestos, el mas peligroso es el CO puesto que el CO₂ se eliminaría en el condensador-refrigerante (EA-672).

El gas de proceso y el vapor que salen de reformación van al mutador primario (DC-631), después de haber reducido su temperatura a 345-370 °C, pasando por los cambiadores de calor EA-631 y EA-646.

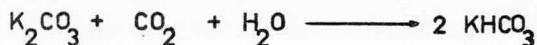
Este gas llega crudo al DC-631, conteniendo un 80% de hidrógeno y nitrógeno. El propósito de este mutador es convertir el CO a CO₂ reaccionando con vapor y así también aumentar el contenido de hidrógeno en el gas. Este mutador es un recipiente de acero revestido con cemento aislante, contiene dos camas con un catalizador de óxido de fierro con cromo como promotor. Entre la primera y segunda camas se emplean tres juegos de espreas con agua para enfriar la corriente de gas, despues de haber reaccionado parcialmente en la primera cama, siendo este tipo de reacción exotérmica.

El contenido de CO es reducido en un 80%, pero aún esta conversión es insuficiente, por lo que se requiere un tratamiento posterior que se verifica en el mutador secundario. Sin embargo, en este punto es necesario eliminar de la corriente de gas el CO₂ cuya concentración ha aumentado al 15%, pues de no hacerlo así, dificultaría la eliminación del CO en el mutador secundario.

Para realizar esta eliminación el gas primeramente se enfria fluyendo através de los tubos del generador de vapor de alta presión (EA-632), del generador de vapor de baja (EA-641) y del recalentador de la torre regeneradora de carbonato de potasio caliente (EA-633); posteriormente pasa a la torre enfriadora número 1 (DA-631), en donde se pone en contacto con agua.

Para facilitar la purificación es necesario aumentar la presión a 19.3 Kg/cm^2 y teniendo en este momento 7 Kg/cm^2 , -- consecuentemente el gas deja la torre en-friadora para pasar a la sección de compresión, en donde es comprimido a la presión deseada para mandarlo a la torre absorbadora de CO_2 con carbonato de potasio caliente (C.P.C.) DA-632.

El CO_2 del gas se elimina de acuerdo con la siguiente reacción:



Posteriormente el gas se dirige al mutador secundario (DC-632), despues de fluír através de un tanque separador de líquidos (FA-636).

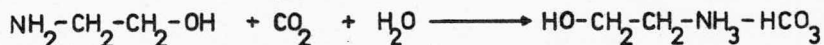
La solución de C.P.C. conteniendo el CO_2 absorbido se regenera de acuerdo a la reacción anterior inversa en la torre regeneradora de C.P.C. (DA-633).

El calor necesario para recalentar la solución es suministrado por los generadores de vapor de baja presión (EA-641 y EA-645) y por el recalentador de la torre regeneradora de carbonato (EA-633).

El bióxido de carbono y el vapor eliminado de la solución de C.P.C. pasan al tanque de reflujo, en donde el CO_2 es -- venteado o mandado a la sección de compresión.

El gas de síntesis a la salida de la torre absorbadora de CO₂ fluye através de un banco de tres cambiadores de calor -- EA-635, EA-636 y EA-631 que son cambiadores de carga del mutador secundario en donde la temperatura del gas se eleva; entre los dos primeros se inyecta vapor, que se requiere para efectuar la reacción del CO a CO₂ en el mutador secundario.

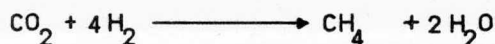
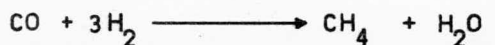
El gas de proceso contiene aproximadamente de 0.25 a 0.40 por ciento de CO y 4.0 por ciento de CO₂ a la salida del mutador secundario. Se hace pasar por los tubos del calentador de carga del metanador (EA-637), por los dos cambiadores de carga del propio mutador secundario (EA-635 y EA-636), por el recalentador de fondos de la regeneradora de monoetanolamina (M.E.A.) (EA-638), por el generador de vapor de baja presión (EA-645) y por la torre enfriadora número 2 (DA-634), el gas fluye en ésta hacia arriba a contracorriente con agua, sale de esta torre y entra por el fondo de la absorbadora de CO₂ con M.E.A. (DA-635), pasando a contracorriente através de los empaques con una solución acuosa de monoetanolamina al 15%, lo que hace que se reduzca la concentración de CO₂ a 50 ppm por medio de la siguiente -- reacción:



La solución de M.E.A. rica en CO₂ absorbido fluye por diferencia de presión hacia la torre regeneradora de M.E.A. ---- (DA-636), que opera a 0.35 Kg/cm² de presión, calentándose en el cambiador EA-639 previamente. La solución se vuelve a calentar en el fondo de la torre en el cambiador EA-644 con vapor y en el recalentador EA-638, en donde se emplean los gases provenientes del mutador secundario.

El CO_2 desprendido en la regeneradora pasa a un acumulador de reflujo (FA-639) en donde se separa la M.E.A. y el H_2O . El CO_2 se manda a la sección de compresión. La solución de MEA se recircula a la torre para concentrarse en el fondo y posteriormente enfriarla en los cambiadores EA-639 y el EA-640 para recircularla a la torre absorbadora de CO_2 (DA-635).

El gas de proceso a la salida de la absorbadora con MEA contiene de 0.25 a 0.40 por ciento de CO y 50 ppm de CO_2 , concentración todavía indeseable, por lo que es necesario otro proceso más de purificación que se lleva acabo en el metanador (DC-633) en donde practicamente todo el CO y CO_2 remanentes reaccionan con una parte del hidrógeno para producir metano y agua, de acuerdo a las reacciones siguientes:



El CH_4 formado actúa como inerte en el convertidor de síntesis, por lo que su presencia puede ser tolerada.

Hay que hacer notar que el gas fluye hacia el metanador calentándose en los cambiadores EA-643 y EA-637.

El gas de síntesis al salir del metanador se enfria con su cambiador de carga EA-643 y posteriormente en un soloaire para pasar a la sección de compresión.

SECCION DE COMPRESION

En esta sección (figura II-4) hay dos grupos de compresoras las GB-651 y las GB-652.

Las GB-651 tienen cada una cinco cilindros de compresión, usándose tres de ellos en la compresión de aire de proceso requerido en el reformador secundario, uno para refrigeración y

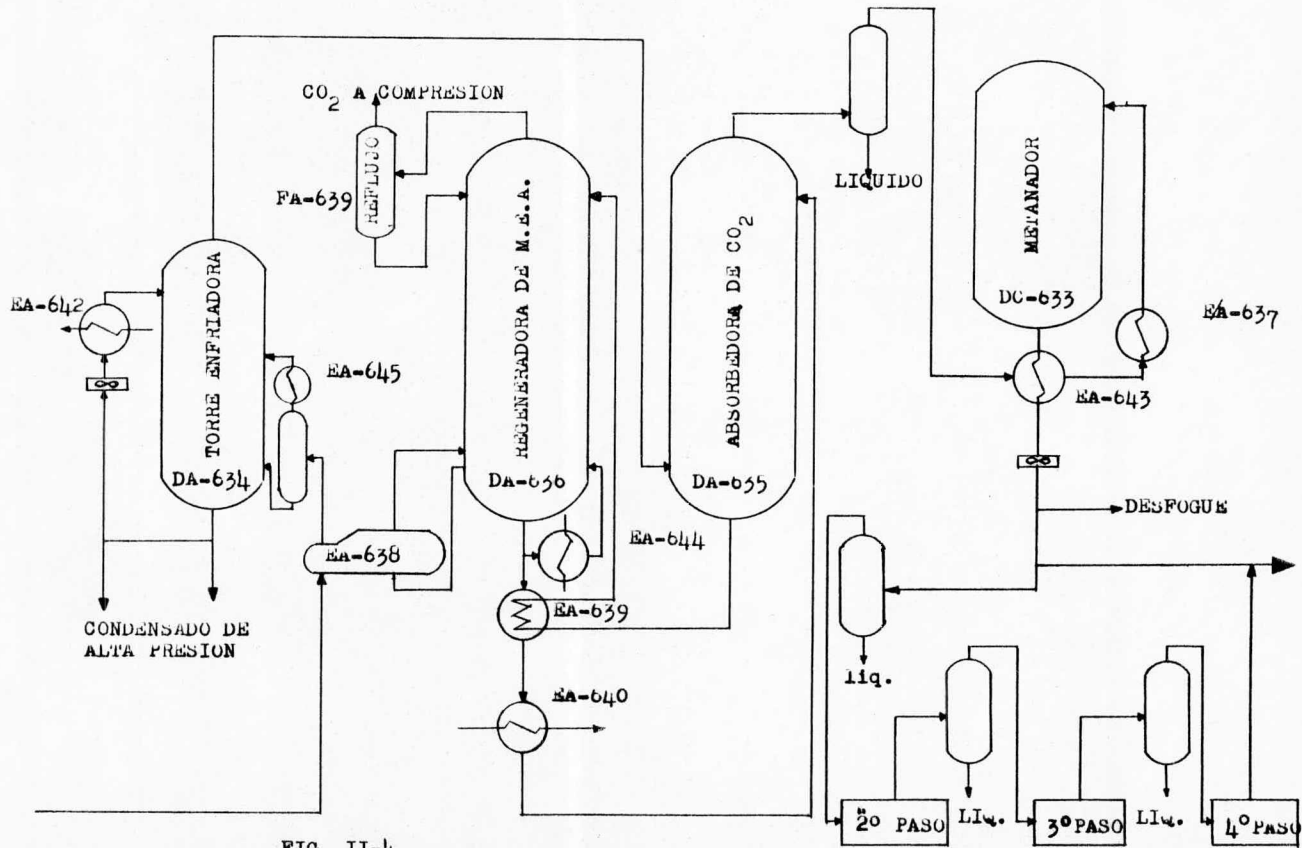


FIG. II-1
 PLANTA DE AMONIACO
 PURIFICACION FINAL Y COMPRESION DEL
 GAS DE SINTESIS

el otro para la recirculación del gas en el ciclo de síntesis.

Las Gb-652 tienen cuatro pasos que se utilizan para -- presionar el gas; el primer paso se utiliza para aumentarle la - presión de 7 a 19.3 Kg/cm², para pasar através de toda la sec--- ción de purificación, los demás pasos elevan el gas a la presión adecuada de la sección de síntesis.

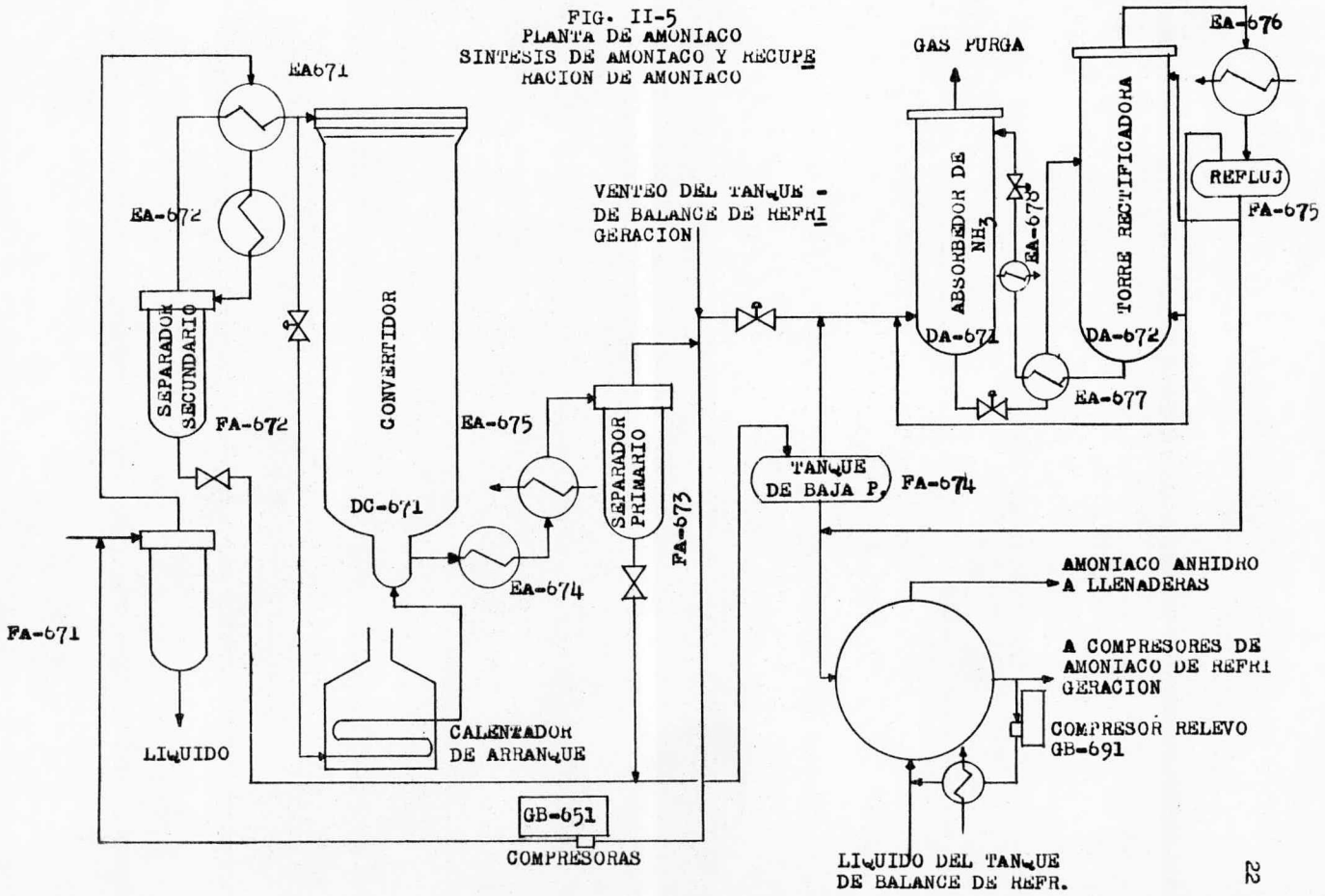
El gas de síntesis purificado conteniendo H₂ y N₂ en una relación de 3/1, con 1% de gases inertes, entra al segundo - paso de las compresoras GB-652 a 40 °C y a 15 Kg/cm² para ser -- comprimido en tres pasos hasta 272 Kg/cm².

SECCION DE SINTESIS (figura II-5)

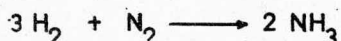
El gas de síntesis fresco, despues de haber sido com-- primido y enfriado en un soloaire, se mezcla con gas de síntesis sin reaccionar y amoníaco sin condensar que vienen del separador primario (FA-673); a este flujo se le llama de recirculación y - va desde el convertidor (DC-671) hasta el separador de aceite-a- gua (FA-671), a través del cilindro recirculador de las compresq ras GB-651.

El flujo de gas de síntesis a 40 °C y 272 Kg/cm² se en fría hasta 1 °C al pasar por el cambiador EA-671 y el condensa-- dor EA-672, para entrar al separador secundario (FA-672), en el cual cerca del 70% del amoníaco presente en el gas de recircula-- ción se separa. El gas se calienta a 32 °C al pasar por el cam- biador anterior (EA-671) y fluye por la parte superior del con- vertidor de síntesis (DC-671); parte de éste se separa para en- trar por la parte inferior y servir como control de temperatura de la reacción de síntesis principal que se efectúa dentro del - convertidor, a esta corriente se le llama "inyección fría".

FIG. II-5
 PLANTA DE AMONIACO
 SINTESIS DE AMONIACO Y RECUPERACION DE AMONIACO



En el convertidor de síntesis se efectúa la siguiente reacción exotérmica:



El gas a la salida del convertidor a 256 Kg/cm² y 202 °C pasa a un enfriador con agua o condensador primario (EA-674) donde baja su temperatura a 52 °C, pasando posteriormente al condensador (EA-675) bajando su temperatura hasta 35 °C, de ahí va al separador primario en donde se separa la mayor parte del amoníaco por condensación.

El gas que no se separó o condensó, cuya composición es de CH₄ y A, H₂ y N₂ que no reaccionaron y amoníaco que no condensó en el separador primario es alimentado al cilindro recirculador de las compresoras GB-651, que los comprime y regresa para unirlos con gas de síntesis fresco para iniciar nuevamente el circuito cerrado expuesto; al cual se le llama ciclo de síntesis.

El NH₃ condensado y separado en los separadores primario y secundario pasa a un tanque acumulador de baja presión, y de aquí a las esferas de almacenamiento.

SECCION DE RECUPERACION

La sección de recuperación (figura II-5) consta de dos torres, una absorbedora (DA-671) y una rectificadora (DA-672), -- construídas de acero al carbón y empacadas originalmente con anillos Rashing del mismo material, dispuestos en una y dos camas -- respectivamente.

Del gas de recirculación del ciclo de síntesis se separa una corriente de purga con el fin de evitar el aumento de -- inertes en el ciclo y este gas purgado se une con el gas ventea-

do del acumulador de reflujo (FA-675) y con el del tanque separador de baja presión (FA-674); esta mezcla de gases con una concentración de NH_3 de aproximadamente de 30% y una cantidad remanente de H_2 , N_2 , A y CH_4 principalmente, entran por la parte inferior de la torre absorbadora a 12.3 Kg/cm^2 , a cuya presión trabaja la torre.

El NH_3 es absorbido por una corriente de agua que fluye hacia abajo, através de la cama empacada y los gases no absorbidos son venteados.

La solución rica de la absorción anterior es succionada por una bomba que la hace pasar por el cambiador de calor --- EA-677, en donde se calienta hasta 170°C y a cuya temperatura entra a la torre rectificadora entre las dos camas de empaque.

Por la parte inferior de la torre rectificadora se inyecta vapor de alta presión, sirviendo como medio de calentamiento y arrastre, agotando la solución amoniacal hasta tener en el fondo una concentración de 0.1%. Esta solución pobre pasa por diferencia de presión a la torre absorbadora (DA-671) en donde se absorbe el amoniaco como se expresó anteriormente, cediendo previamente su calor a la solución rica en el cambiador EA-677 y pasando después a un enfriador con agua (EA-678) en donde baja su temperatura hasta 41°C , siendo esta temperatura a la cual entra a la torre absorbadora.

La torre rectificadora esta a control de nivel drenado debido a la condensación del vapor inyectado como medio de calentamiento.

Los vapores de NH_3 salen por el domo de la rectificadora y son condensados en un enfriador con agua (EA-676), para ir al acumulador de reflujo (FA-675). De aquí el NH_3 es tomado por

una bomba para posteriormente dividirlo en dos corrientes, una a control de nivel del acumulador de reflujo (FA-675), que se une a la corriente principal del amoníaco producido y la otra que sirve como reflujo y control de temperatura del domo de la torre rectificadora.

Capítulo III

SISTEMAS PROPUESTOS DE RECUPERACION DE HIDROGENO

Al obtener el gas de síntesis formado por hidrógeno y nitrógeno también se obtienen gases inertes como metano, helio, argón, neón, xenón y kriptón, los cuales no son removidos en los procesos de purificación. Debido a la baja concentración de la mayoría de estos inertes, sólo se consideran como tales al metano y al argón.

En el proceso de síntesis de amoníaco los gases que no reaccionan se recirculan, uniéndose con los gases de síntesis de alimentación para formar el ciclo de síntesis y aumentar la concentración de los inertes, haciendo necesaria la purga. Esta purga lleva amoníaco y gases de síntesis sin reaccionar. El amoníaco se recupera en su mayor parte en la sección de recuperación, pero el hidrógeno se tira a la atmósfera o se lleva a quemadores perdiendo su costo de producción. Otro de los factores principales de esta pérdida es la baja conversión en la reacción (20-30 %), por lo que es importante que esta pérdida sea eliminada o reducida a un mínimo.

Se han propuesto varios procesos para reducir esta pérdida:

1.- Purificación criogénica de la alimentación.

Un proceso de este tipo es el purificador criogénico (1), - el cual se basa en una única etapa de purificación. Mediante este proceso la alimentación de la materia prima se reduce en un 10%. Este proceso trae como consecuencia:

a.- Mas cantidad de aire reacciona en el segundo reformador.

b.- El N_2 , A y CH_4 que se encuentran en exceso se extraen en el purificador criogénico, resultando un gas de síntesis más puro. Este gas es casi completamente utilizado en el ciclo de síntesis, por lo que la purga extraída es pequeña.

El purificador criogénico (figura III-1) trata el gas antes de ir al compresor de síntesis, después del metanador. Como el gas está saturado con agua se pasa por unos secadores de mallas moleculares. El purificador consiste en dos cambiadores de calor, una columna de rectificación y un condensador de reflujo, un simple expansor de gas y una válvula de expansión.

La corriente de alimentación primero se enfría a contracorriente con el gas purificado y la purga neta, enfriándose un poco más arriba de la temperatura de rocío por lo que el expansor de gas posterior la hace alcanzar la saturación, pasando al segundo cambiador de calor en donde se condensa parcialmente. Entonces se introduce esta corriente por la parte inferior de la columna, fluyendo el vapor a contracorriente con el reflujo adquirido en el condensador de la torre. El líquido se va al fondo en donde se une con el líquido de reflujo, para posteriormente vaporizarse en el condensador de la torre y proporcionar la refrigeración necesaria para el reflujo. Después pasa a contracorriente con la alimentación en los cambiadores de calor.

El gas de síntesis purificado después de enfriarse en el condensador de la torre sale por la parte superior para pasar a contracorriente con la alimentación. Este gas tiene una mezcla de H_2-N_2 al 3 por 1, 0.2 % de A y trazas de CH_4 .

2.- Recuperación criogénica de hidrógeno de corrientes de purga.

La recuperación de hidrógeno de corrientes de purga es in--

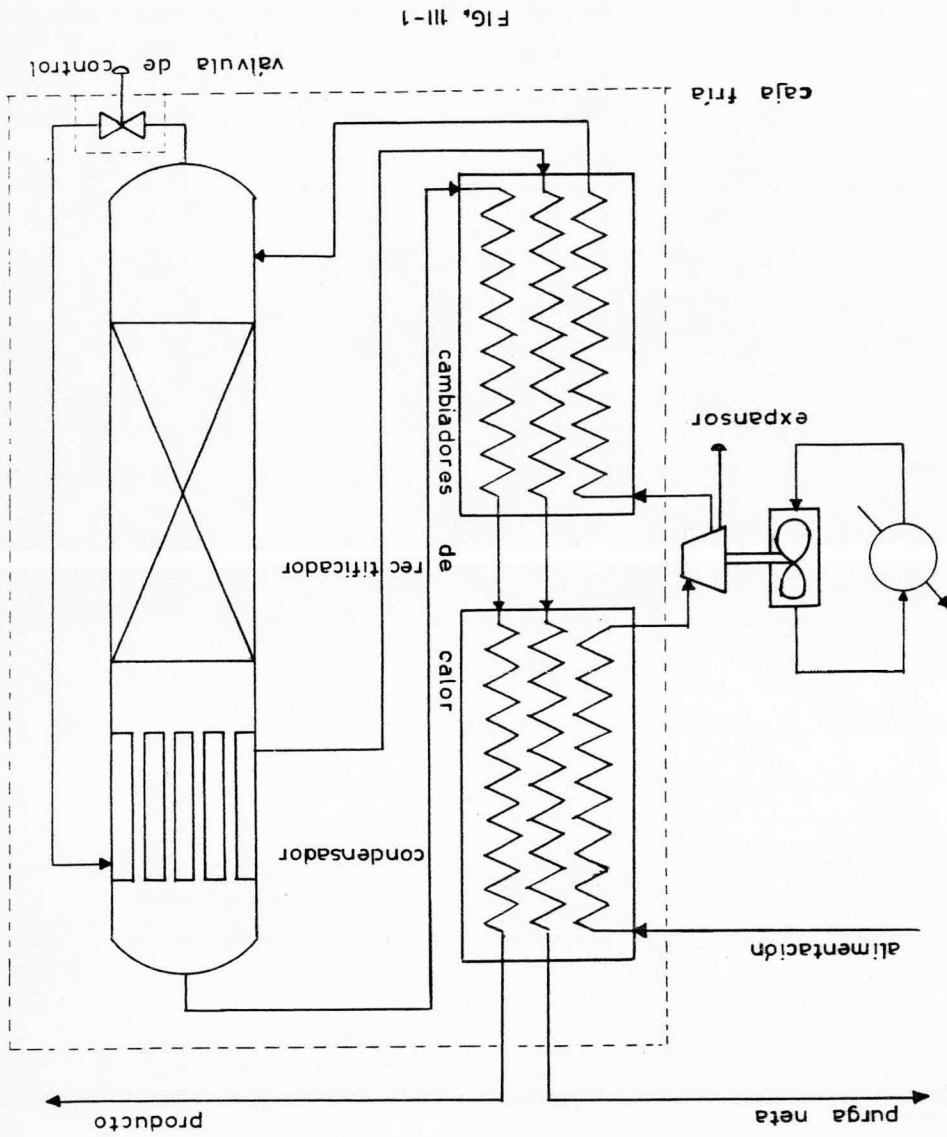


FIG. III-1

dispensable económicamente para muchas operaciones que requieren de grandes cantidades de hidrógeno; en estos casos los procesos criogénicos son rutas económicas de operación (2).

Los parámetros principales en un ciclo criogénico se fijan por la alimentación, la corriente de producto y las corrientes de salida. La especificación de la corriente de alimentación es sin duda el parámetro más importante: la velocidad de flujo, presión, temperatura y composición son los factores principales que determinan no solamente las facilidades de pretratamiento, sino la forma más eficiente de construcción del ciclo criogénico.

Ciclo simple.- El ciclo más económico es del tipo de Joule-Thomson (figura III-2). Este ciclo, como su nombre lo indica, utiliza solamente la refrigeración que se obtiene por la expansión isoentálpica de la porción condensada del gas alimentado hasta una presión baja. Por lo tanto el ciclo no es costoso, virtualmente no consume potencia y se obtiene el hidrógeno a una presión elevada.

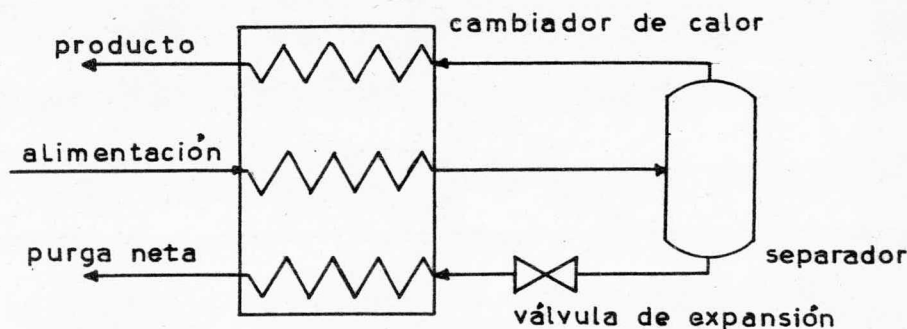


FIG. III-2

Los factores que llevan a la selección de un ciclo de Joule-Thomson son:

- 1.- Cantidad de flujo.
- 2.- Una proporción elevada de hidrocarburos ligeros en el gas alimentado.
- 3.- Una presión elevada del gas alimentado.
- 4.- Una baja temperatura en el gas alimentado.
- 5.- Condiciones estables del gas alimentado.

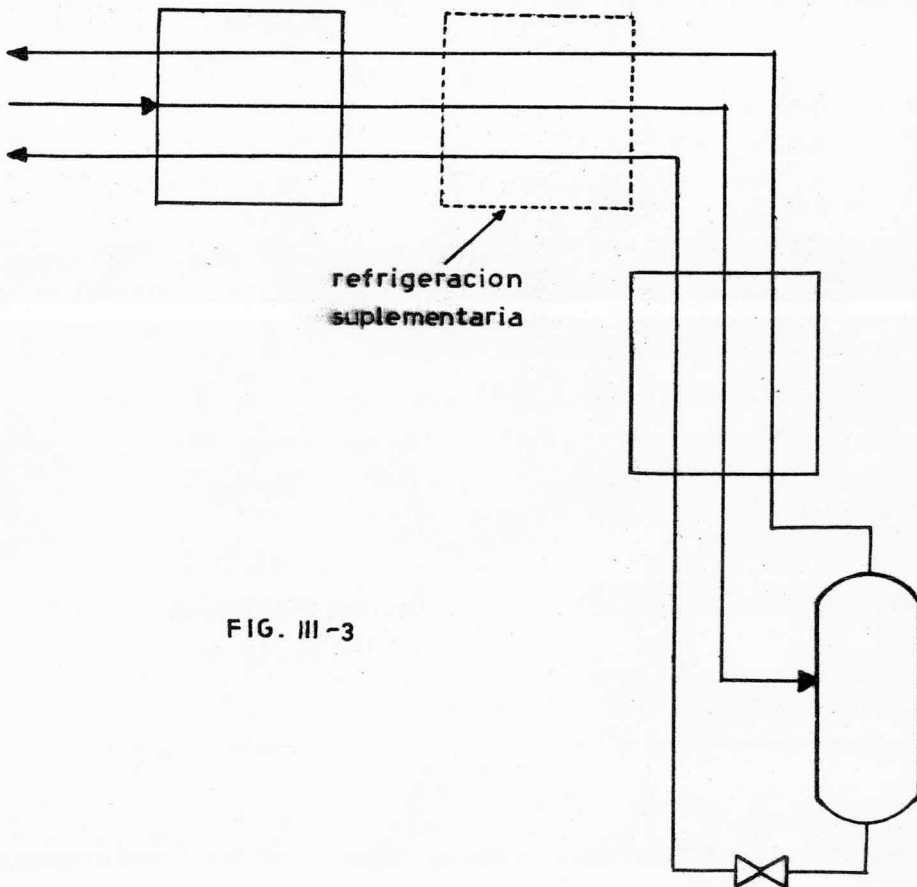
Ciclos Alternativos:

Ciclo J-T pre-enfriado.- Este ciclo es aplicable en donde las condiciones del gas alimentado no son adecuadas para que un ciclo simple de J-T sea empleado. El gas alimentado es enfriado a una temperatura intermedia (generalmente en una unidad de refrigeración con Freón) para elevar el potencial de refrigeración. Esto es posible debido a que el potencial de refrigeración aumenta al disminuir la temperatura.

Este ciclo tiene todas las ventajas del simple, excepto por las complicaciones de la unidad de refrigeración suplementaria y de la potencia que consume. Se utiliza cuando el pre-enfriamiento es pequeño y por lo tanto el tamaño de esta unidad es pequeño.

Ciclo J-T inter-enfriado.- Este ciclo (figura III-3) es aplicable cuando las condiciones del gas alimentado son aún menos valorables que las condiciones del ciclo pre-enfriado y donde el pre-enfriamiento necesario es excesivo. Bajo estas condiciones el uso de una unidad de refrigeración simple puede no ser útil, debido al nivel de temperatura requerido es necesario utilizar un refrigerante muy especial como el Freón 13. Este ciclo hace uso de uno de los cuatro sistemas siguientes:

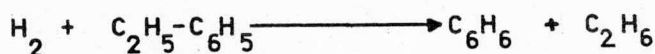
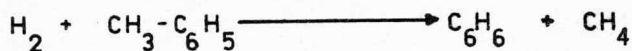
- 1.- Alimentación intermedia de gas enfriando por medio de un ciclo de compresión de vapor.
- 2.- Expansión adiabática del gas alimentado por medio de una turbina.
- 3.- Expansión adiabática del hidrógeno separado por medio de una turbina.
- 4.- Un ciclo de refrigeración suplementado por una turbina.



La purificación criogénica es generalmente aplicada a la extracción de hidrocarburos ligeros (3), a veces sólo con nitrógeno y argón de corrientes de hidrógeno de recirculación. En muchas de estas aplicaciones la meta del proceso es eliminar al metano.

Purificación para unidades de Hidrodealquilación.

Las reacciones típicas de hidrodealquilación son:



Estas reacciones se llevan a cabo entre 600-800 °C y a presiones mayores a 15 atm.; bajo estas condiciones, los compuestos saturados mayores al etano son casi completamente convertidos. A la salida del reactor habrá hidrógeno sin reaccionar, metano, etano, benceno y compuestos aromáticos más pesados. Esta corriente es enfriada a la temperatura ambiente; la mayor parte del benceno y otros compuestos aromáticos se condensan y una porción del gas se recircula para formar el ciclo de síntesis, siendo lo demás una purga que se puede utilizar como combustible.

Para tratar esta purga Lehman y Van Baush (3) hacen uso del ciclo simple de J-T (figura III-2), eliminando la refrigeración intermedia que puede tener, analizando el equilibrio termodinámico del sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2$ en la hidrodealquilación del tolueno. También proponen un sistema de dos cambiadores de calor con dos separadores (figura III-4), para minimizar la compresión poste---

rior de los gases de la purga neta para poder llevarlos a los quemadores. Se obtiene la corriente de hidrógeno mas pura y sólo se comprime la corriente del segundo separador, para poder unirla con la purga neta y llevar ésta a quemadores con el nivel de presión deseado.

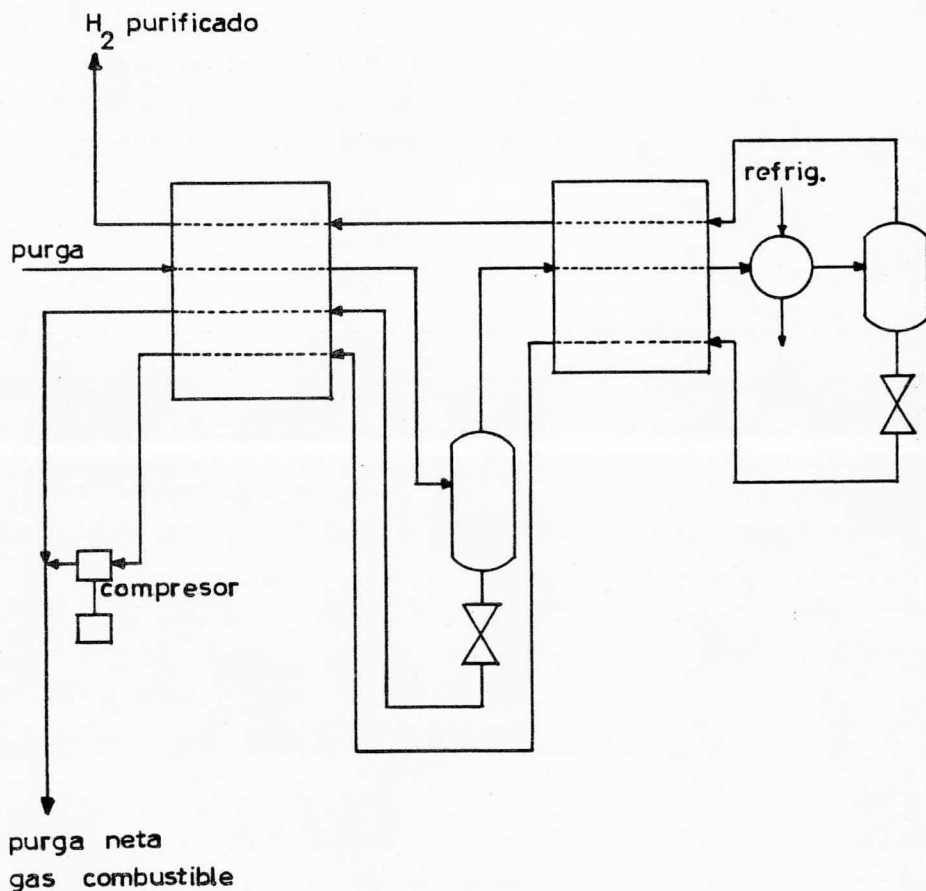


FIG. III-4

Petrocarbon Developments (4) ha desarrollado varios procesos para producir hidrógeno con una pureza mayor al 91%, con 1% de argón y metano, cubiertos por tres patentes (5,6,7). El proceso simplificado consiste de una sección de pretratamiento, en la cual hay una columna de absorción para extraer el amoníaco, seguida por dos adsorbedores de mallas moleculares para eliminar el agua y el amoníaco presente, figura III-5.

El gas libre de amoníaco y seco, pasa a la sección de baja temperatura en donde se enfría y parcialmente condensa; esto se lleva a cabo en un cambiador de calor a contracorriente con las corrientes de recirculación del separador y posteriormente con un ciclo suplementario de refrigeración con N_2 . La temperatura mínima alcanzada es de $-187^{\circ}C$, correspondiendo a una pureza en la fase de vapor de 91% de H_2 . Parte de los gases resultantes se emplean para regenerar los adsorbedores de mallas moleculares, éstos se calientan electricamente antes de que entren.

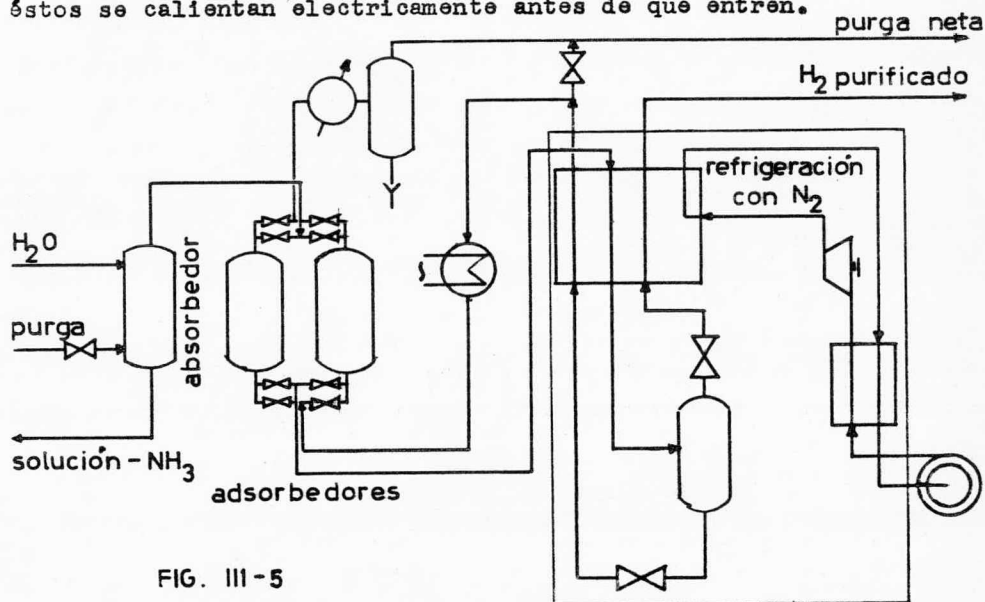


FIG. III-5

M. W. Kellogg Co. (8) describe el proceso de la figura - III-6; la corriente de alimentación a la unidad criogénica es 140 por ciento mas grande que la purga convencional. Cerca del 66 -- por ciento de esta corriente se recircula al ciclo de síntesis, - después de haber sido enfriada a temperaturas criogénicas sin pér- dida importante de presión. Otro 6 por ciento se combina con la corriente de baja presión y va al compresor primario; el resto es purgado a los quemadores.

La corriente de purga a alta presión se enfría por re- refrigeración con amoniaco y por las corrientes de regreso en el -- primer cambiador de calor.

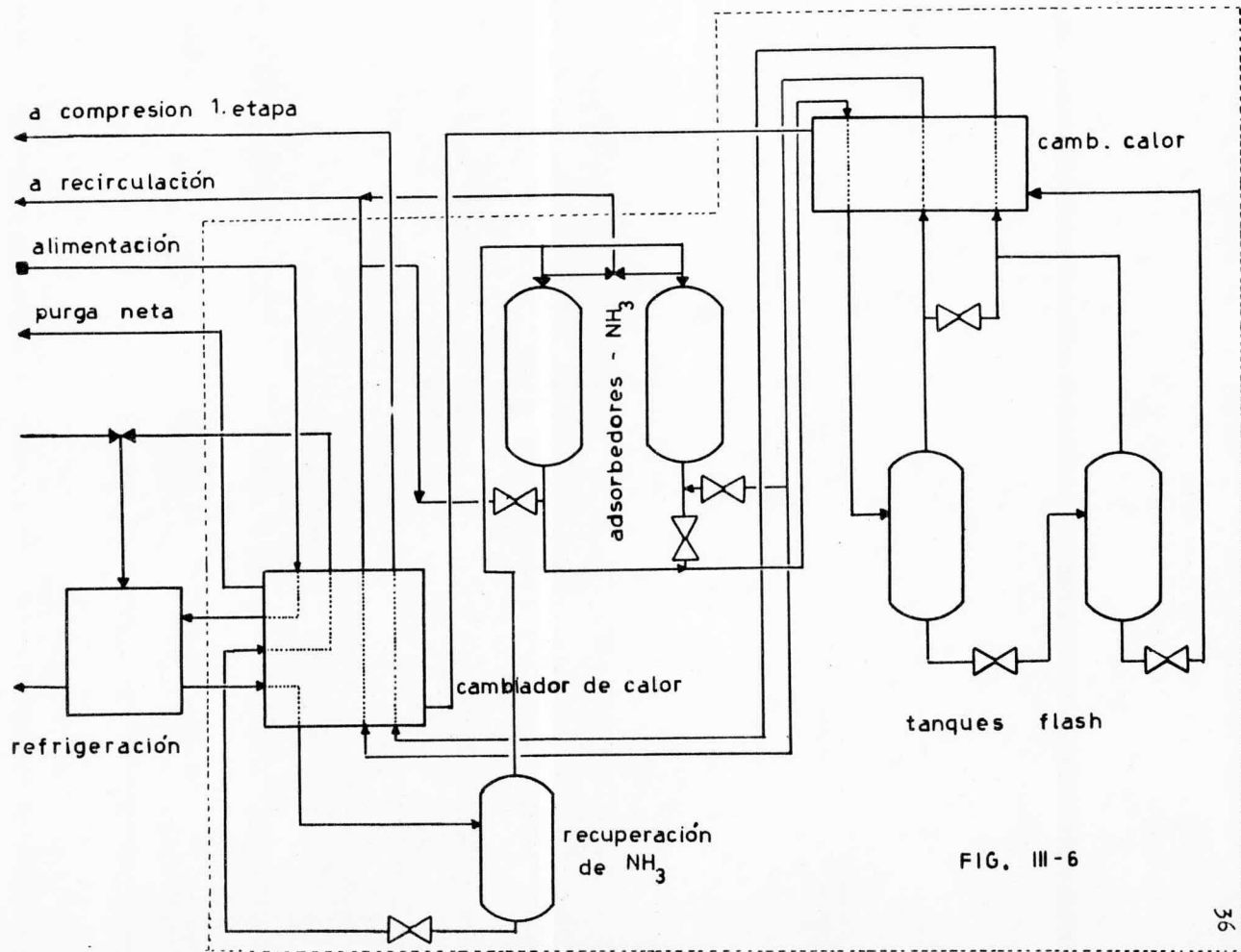
La mayor parte del amoniaco se extrae por condensación y el residuo se remueve en mallas moleculares.

Cerca de $3/4$ partes del N_2 , A y CH_4 condensan en el se- gundo cambiador de calor y son separados en un tanque separador. Despues del separador la corriente de alta presión se recircula a el cambiador de calor.

El líquido condensado se expande por medio de una válvvu la hasta cerca de 600 lb/in^2 ; el vapor que se forma tiene una com- posición de 90 % de hidrógeno, el cual es separado y recirculado a contracorriente en los cambiadores de calor para ser combinado con la corriente de baja presión.

El líquido restante contiene 70 % de N_2 , casi 80 % de A virtualmente todo el CH_4 y sólo 5 % del H_2 que entró en la unidad criogénica. Este líquido es el que constituye la purga neta que va a ser pasada a contracorriente para aprovechar su nivel de tem- peratura y al final ser enviada a quemadores.

El hidrógeno casi puro presenta una alternativa de ser



expandido por medio de una válvula y unirse con el hidrógeno de -
baja presión.

3.- Recuperación de hidrógeno por absorción de los gases de purga.

La absorción de los gases de purga ofrece una técnica alter-
nativa. Alesandrini y Lynn (8,9) observaron que todos los gases
de recirculación del ciclo de síntesis son relativamente solubles
en amoníaco líquido y que esta solubilidad aumenta al aumentar la
temperatura en el rango de 0 - 100 °C, siendo en el orden crecien-
te de: H₂, N₂, A y CH₄. Esto los llevó a proponer el proceso de
la figura III-7, en el cual una corriente lateral del ciclo de --
síntesis, dos o tres veces mayor a la purga convencional se ali-
menta a una torre de absorción operando a 90 °C. La corriente de
vapor del domo de la torre se vuelve a unir con la corriente prin-
cipal. El líquido de la parte inferior de la torre se enfría con
la corriente de reflujo y con un refrigerante para vaporizar par-
te de los gases disueltos en el amoníaco, los cuales se recircu-
lan a la torre.

El líquido alimentado a la columna es amoníaco condensa-
do en la corriente principal y amoníaco líquido de recirculación,
puesto que la otra parte de este último se obtiene como producto
final.

El gas absorbido en la fase líquida amoniacal es separa-
do por expansión a una presión atmosférica. Este gas separado --
constituye la purga neta y contiene todo el A y CH₄ alimentados,
más algo de H₂ y N₂.

Por diseño propio del sistema la carga neta de refrige-
ración será un porcentaje menor del que se requiere para enfriar

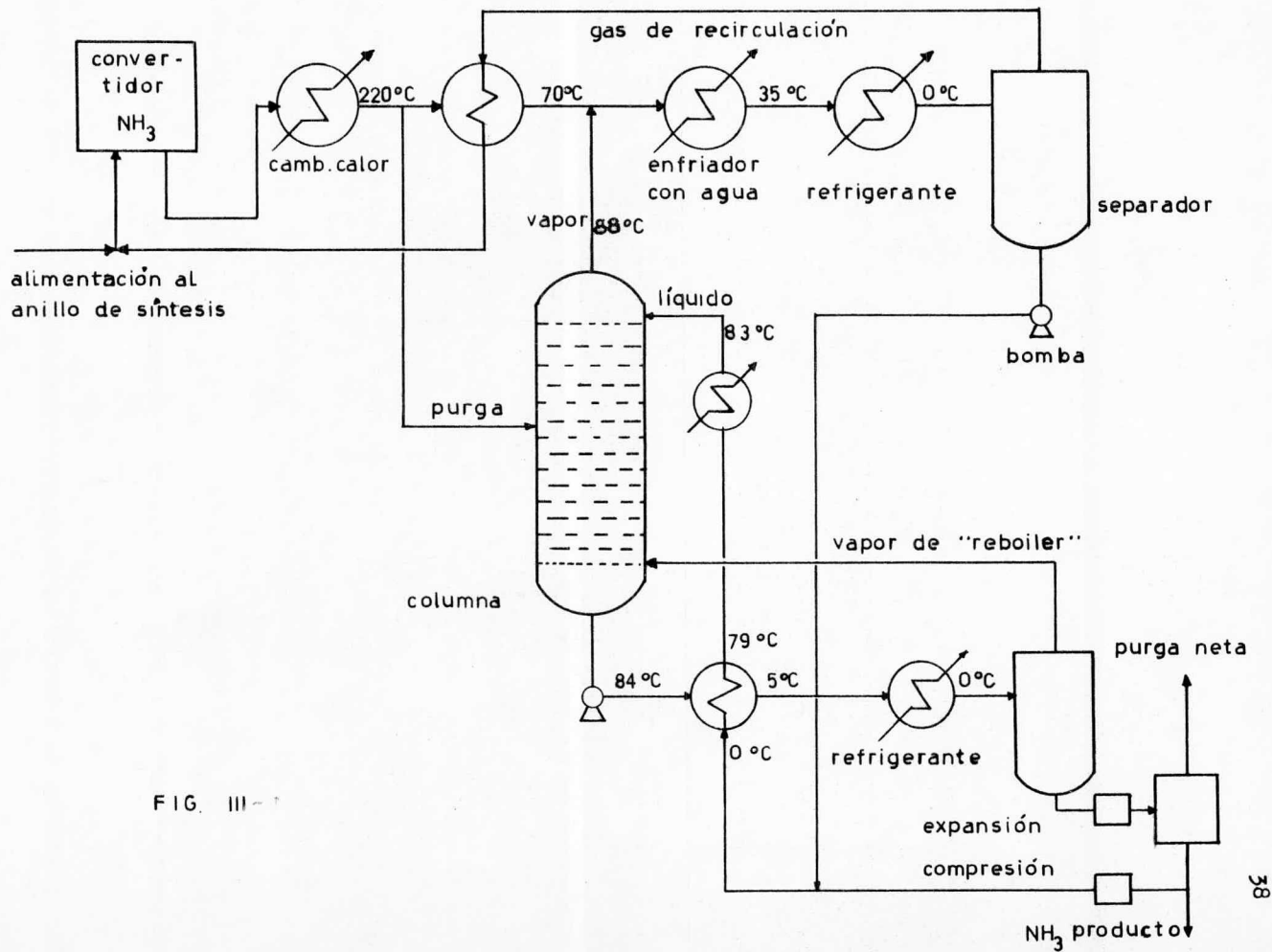


FIG. III - 1

el ciclo de síntesis. La expansión se debe hacer con un diseño - que recupere la energía que requiere la bomba de recirculación -- del líquido a la columna. Por este proceso de absorción se recupera cerca del 90 % del hidrógeno y 70 % del nitrógeno que se perderían en la purga convencional.

4.- Recuperación por adsorción de los gases de purga.

Union Carbide Corporation (10) ofrece tres tipos de procesos para purificar hidrógeno: un proceso por adsorción para recuperar hidrógeno muy puro, un proceso criogénico para tratar hidrógeno - en grandes cantidades y una combinación de ambos tipos de procesos para tratar grandes cantidades de hidrógeno y recuperarlo con una elevada pureza. El primer proceso utiliza cuatro recipientes idénticos de mallas moleculares, colocados en serie a temperatura ambiente. Este proceso puede quitar muchas impurezas de diferentes puntos de ebullición y de adsorción al mismo tiempo, sin que sea previamente tratada la mezcla.

El segundo proceso es similar a los anteriores, utiliza los mismos cambiadores de calor y separadores, aprovechando de la misma forma el efecto Joule-Thomson.

Capítulo IV

ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS UTILIZANDO PROCESOS CRIOGENICOS

Síntesis por Diseño Evolutivo.

El diseño evolutivo consiste en proponer una configuración base y, a partir del análisis de ésta, generar una modificación con el objeto de hacer mas eficiente el proceso o de reducir el efecto de la principal contribución al costo global del mismo, dependiendo del objetivo buscado.

Si dicha modificación tiene éxito se aplica el método en forma recursiva, partiendo de la mejor configuración propuesta hasta el momento y continuando hasta que ya no sea posible -- proponer una nueva modificación que reduzca la función objetivo establecida.

Objetivo.

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar un proceso para recuperar la porción de hidrógeno que se tira en forma de purga, sin emplear refrigeración adicional y tratando de que la corriente principal no tenga caídas de presión considerables. El hidrógeno se tiene que separar con una pureza elevada para poderlo recircular al ciclo de síntesis.

Desarrollo.

Como configuración base se tomó el ciclo simple de J-T (figura IV-1), el cual consiste en hacer pasar la corriente 1 de purga por un cambiador de calor, el cual condensa parcialmente la mezcla gaseosa, obteniéndose dos fases a 365°R . Estas dos fases se hacen pasar por un separador, en donde se generan las corrientes 3 y 4.

La corriente líquida corresponde a la corriente 4, la cual se hace pasar por una válvula de expansión para aprovechar el enfriamiento que se adquiere por el efecto de Joule-Thomson, por lo que el ciclo lleva este nombre.

La corriente ya expandida corresponde a la corriente 6 la cual, junto con la corriente 3, se hace pasar a contracorriente con la purga, proporcionando el enfriamiento necesario para la condensación parcial.

La expansión de la corriente 4 se llevó a cabo a presiones bajas, de 180 a 30 lb/in² (ejemplo tabla IV-1), resultando que a presiones cercanas a 180 lb/in² la temperatura de la corriente 2 es mucho menor que a presiones cercanas a 30 lb/in², - lo mismo que para la corriente expandida 6, por lo que esta expansión se debe hacer hasta la presión atmosférica para evitar que solidifique el amoníaco en este punto.

El vapor generado por condensación lleva 72 % de H₂ y prácticamente todos los inertes. Pero aquí se puede ver la primera modificación que puede tener el proceso. Al hacer la expansión, la corriente 6 contiene dos fases, una de las cuales corresponde a amoníaco casi puro (99.9 %), aunque en las condiciones alcanzadas este amoníaco se encuentra sólido puesto que la temperatura es menor a la temperatura de fusión del amoníaco (353.6 °R). Sin embargo, subiendo la temperatura sí es posible separar este amoníaco, por lo que resulta conveniente colocar un separador después de la expansión (figura IV-2).

Haciendo esta nueva separación se podría colocar una válvula de expansión en la corriente 80, aunque se lograría muy poco enfriamiento adicional, puesto que la expansión principal es a presiones muy bajas, y se tendría el mismo problema de soli

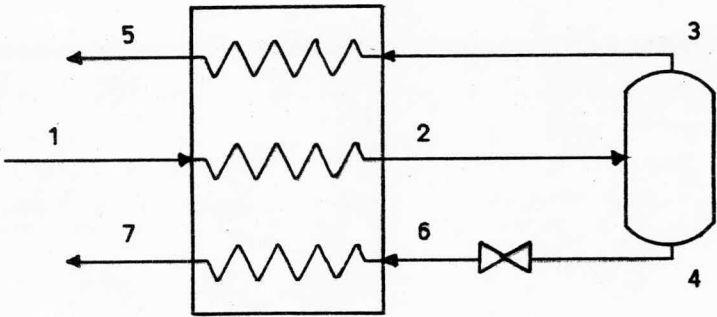


FIG. IV-1

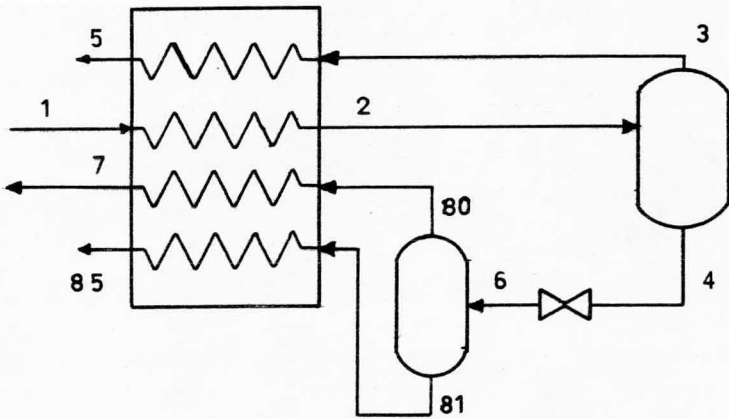


FIG. IV-2

TABLA IV-1

CORRIENTE	1	3	4	6
PRESION (lb/in ²)	3601.00	3591.00	3591.00	30.00
TEMPERATURA (°R)	555.00	365.22	365.22	329.96
FLUJO (lb mol)	1165.27	1042.93	122.34	122.34
POR CIENTO EN MOL				
H ₂	66.01	72.06	14.42	14.42
N ₂	18.30	18.69	14.97	14.97
INERTES	10.09	9.19	17.80	17.80
NH ₃	5.60	0.06	52.81	52.81
T O T A L	100.00	100.00	100.00	100.00
PESO MOLECULAR	9.931	9.074	17.238	17.238

TABLA IV-2

CORRIENTE	1	3	4	80	81
PRESION (lb/in ²)	3601.00	3591.00	3591.00	30.00	50.00
TEMPERATURA (°R)	555.00	352.24	352.24	311.45	312.79
FLUJO (lb mol)	1165.27	1033.13	132.14	67.42	64.72
POR CIENTO EN MOL					
H ₂	66.01	72.51	15.17	29.74	0.00
N ₂	18.30	18.55	16.34	32.02	0.00
INERTES	10.09	8.90	19.40	38.02	0.01
NH ₃	5.60	0.04	49.09	0.22	99.99
T O T A L	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
PESO MOLECULAR	9.931	8.982	17.346	17.645	17.034

dificación del amoniaco como lo indica la tabla IV-2.

La pureza del hidrógeno alcanzada hasta aquí es del -- 72 % y para aumentarla es necesario disminuir el nivel de temperatura de la condensación parcial. Para lograr ésto se requiere emplear dos ciclos de J-T, sin eliminar el tanque de separación del amoniaco (figura IV-3).

El primer ciclo es igual al de la figura IV-2, sólo -- que en lugar de regresar al cambiador la corriente 3, ésta se ha ce pasar a contracorriente en un segundo cambiador de calor, don de se vuelve a condensar parcialmente, para posteriormente pasar a un separador y generar las corrientes 71 y 72. Aprovechando - nuevamente el enfriamiento adquirido por el efecto de J-T, ha--- ciendo pasar la corriente 72 por una válvula de expansión. La - corriente expandida corresponde a la corriente 73.

El enfriamiento en el segundo cambiador lo van a pro-- porcionar las corrientes 71 y 73 al hacerlas pasar a contraco--- rriente con la corriente 3.

La corriente 73 que lleva la mayor parte de inertes co mo lo muestra el ejemplo de la tabla IV-3, se evapora completa-- mente al pasar por el cambiador de calor, mezclándose al salir - con los gases provenientes del separador de la corriente 6 para posteriormente pasar a contracorriente con la corriente de ali-- mentación en el primer cambiador.

En este proceso el amoniaco se obtiene con la misma pu reza y sin riesgo de solidificar, pero serán necesarios adsorbe- dores de mallas moleculares para eliminar el amoniaco que quede en la corriente principal, que va al segundo ciclo, puesto que - el nivel de temperatura en el segundo ciclo es mucho menor al --

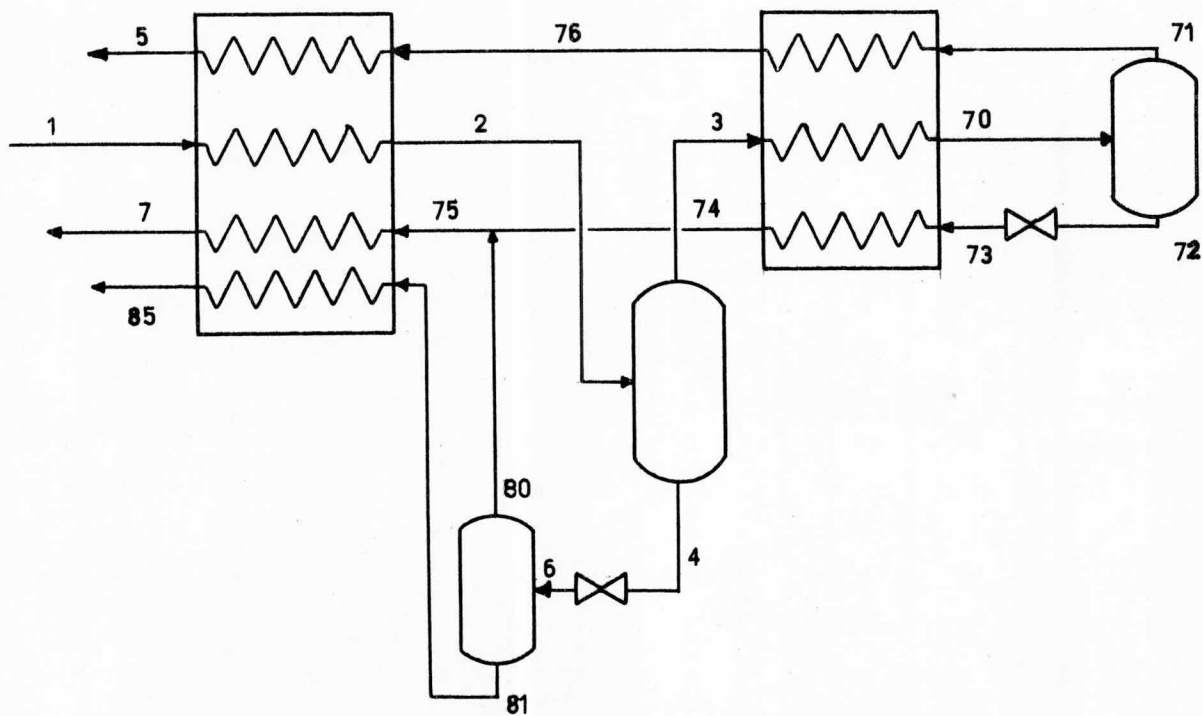


FIG. IV-3

TABLA IV-3

CORRIENTE	1	3	4	80	81	71	73	75
PRESION (lb/in ²)	3601.00	3591.00	3591.00	145.00	145.00	3581.00	155.00	145.00
TEMPERATURA (°R)	555.00	384.82	384.82	358.61	358.61	241.54	162.37	370.00
FLUJO (lb mol)	1165.27	1054.57	110.70	47.10	63.60	861.57	193.00	240.10
POR CIENTO EN MOL								
H ₂	66.01	71.52	13.44	31.58	0.00	81.13	28.63	29.21
N ₂	18.30	18.83	13.19	31.01	0.00	14.58	37.81	36.47
INERTES	10.09	9.53	15.57	36.57	0.03	4.29	32.89	33.51
NH ₃	5.60	0.12	57.80	0.84	99.97	0.00	0.67	0.71
T O T A L	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
PESO MOLECULAR	9.931	9.178	17.098	17.183	17.035	7.012	18.849	18.522

primero.

La corriente de producto 5 se puede obtener hasta con una pureza del 83 % de H_2 , teniendo 3.6 % de inertes, pero esto ocasiona que se vaya más amoníaco hacia el segundo ciclo, haciendo mayores los adsorbedores, ya que al segundo ciclo entran más moles de amoníaco de las que entrarían si se obtiene la corriente 5 con 81 % de H_2 y 4.3 % de inertes. Además, entre mayor pureza tenga el hidrógeno, hay mas posibilidad de que solidifique el CH_4 , puesto que en la expansión se requiere de una temperatura menor a $160^\circ R$ para obtener una pureza del 83 % de H_2 y la temperatura de fusión del metano es de $163.6^\circ R$.

Con el objeto de producir un mayor enfriamiento se probó una válvula de expansión en la corriente 80 como se muestra en la figura IV-4, para poder expandir mas la corriente 72, no teniendo efectos importantes sobre el sistema, puesto que el enfriamiento es de 2 ó 3 grados y puede ocasionar el problema de que solidifique el CH_4 en el segundo ciclo, o sea en la expansión del líquido generado en la segunda condensación parcial.

En esta última expansión referida, se observa que la fase vapor producida tiene una pureza en hidrógeno un poco menor a la de la corriente principal, por lo que es conveniente colocar un tanque separador después de la válvula (figura IV-4), recuperando así la mayor parte del hidrógeno del proceso. Esta cantidad corresponde al 7 % del hidrógeno que entra en la corriente 1.

A este nuevo proceso se le volvió a probar la válvula en la corriente 80, pero tampoco tuvo una gran influencia sobre el proceso, tendiendo el proceso por las soluciones encontradas.

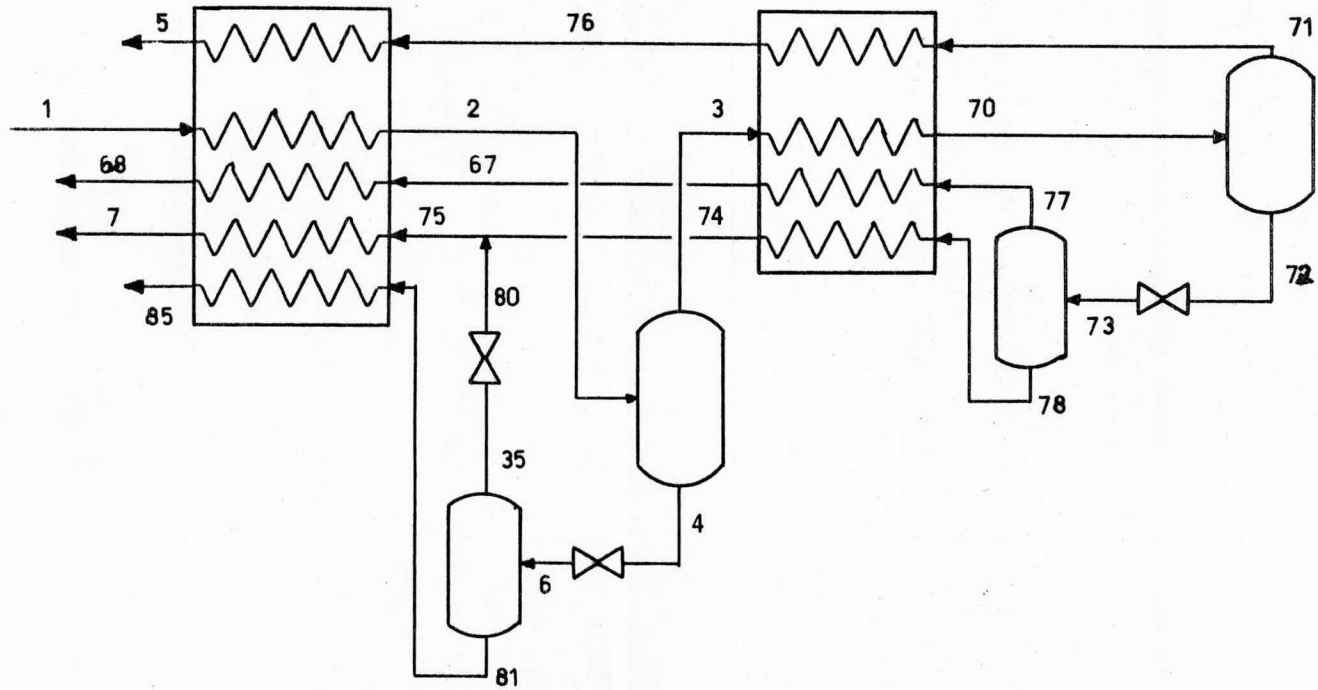


FIG. IV - 4

TABLA IV-4

CORRIENTE 1	35	81	71	72	77	78	75
PRESION (lb/in ²)	150.00	150.00	3581.00	3581.00	110.00	110.00	100.00
TEMPERATURA (°R)	358.73	358.73	242.41	242.41	159.26	159.26	368.06
FLUJO (lb mol)	47.09	63.60	866.63	187.94	72.46	115.47	162.56
POR CIENTO EN MOL							
H ₂	31.59	0.00	80.88	28.40	71.52	1.35	10.11
N ₂	31.00	0.00	14.74	37.71	25.35	45.47	41.28
INERTES	36.60	0.03	4.38	33.20	3.13	52.05	47.57
NH ₃	0.81	99.97	0.00	0.69	0.00	1.13	1.04
T O T A L	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.000
PESO MOLECULAR	17.183	17.035	7.076	18.870	9.639	24.663	22.496

1 corrientes 1, 3, 4 en TABLA IV-3

a eliminarla, ya que la caída de presión de esta válvula era de 20 lb/in².

Además por el poco efecto de la válvula disminuye también, aunque poco, la pureza del hidrógeno, como lo indica la tabla IV-4, ya que se aumenta el nivel de temperatura en el segundo ciclo.

La planta de amoníaco de Salamanca, Gto. separa el amoníaco a 555 °R (35 °C) en el separador primario (FA-673) y esta temperatura fué la utilizada como dato en la alimentación para los sistemas anteriores, por lo que se decidió estudiar la posibilidad de separar el amoníaco a 0 °C. Con esta temperatura en la alimentación disminuye la pureza del hidrógeno en la corriente principal a 76 %, puesto que aumenta el nivel de temperatura en el primer ciclo a 405 °R y en el segundo ciclo a 251 °R, bajando consecuentemente la pureza del hidrógeno que se separa a menor presión en la corriente 73.

Como se va observando, sólo a temperaturas menores a las anteriores la corriente de hidrógeno tendrá una mayor pureza por lo que se pensó la posibilidad de colocar un expansor en una corriente separada de la corriente principal (figura IV-5). No se puede colocar una válvula de expansión puesto que el nivel de temperatura alcanzado y considerando al hidrógeno como si fuese puro, la válvula ocasionaría un ligero enfriamiento comparado con la gran caída de presión que se tiene.

Este proceso tiene una gran ventaja sobre los anteriores debido a que puede arrancar sin refrigeración adicional, ya que el expansor proporciona la refrigeración necesaria con la cual puede iniciarse poco a poco la condensación parcial.

No hay pérdida de la porción separada de la corriente

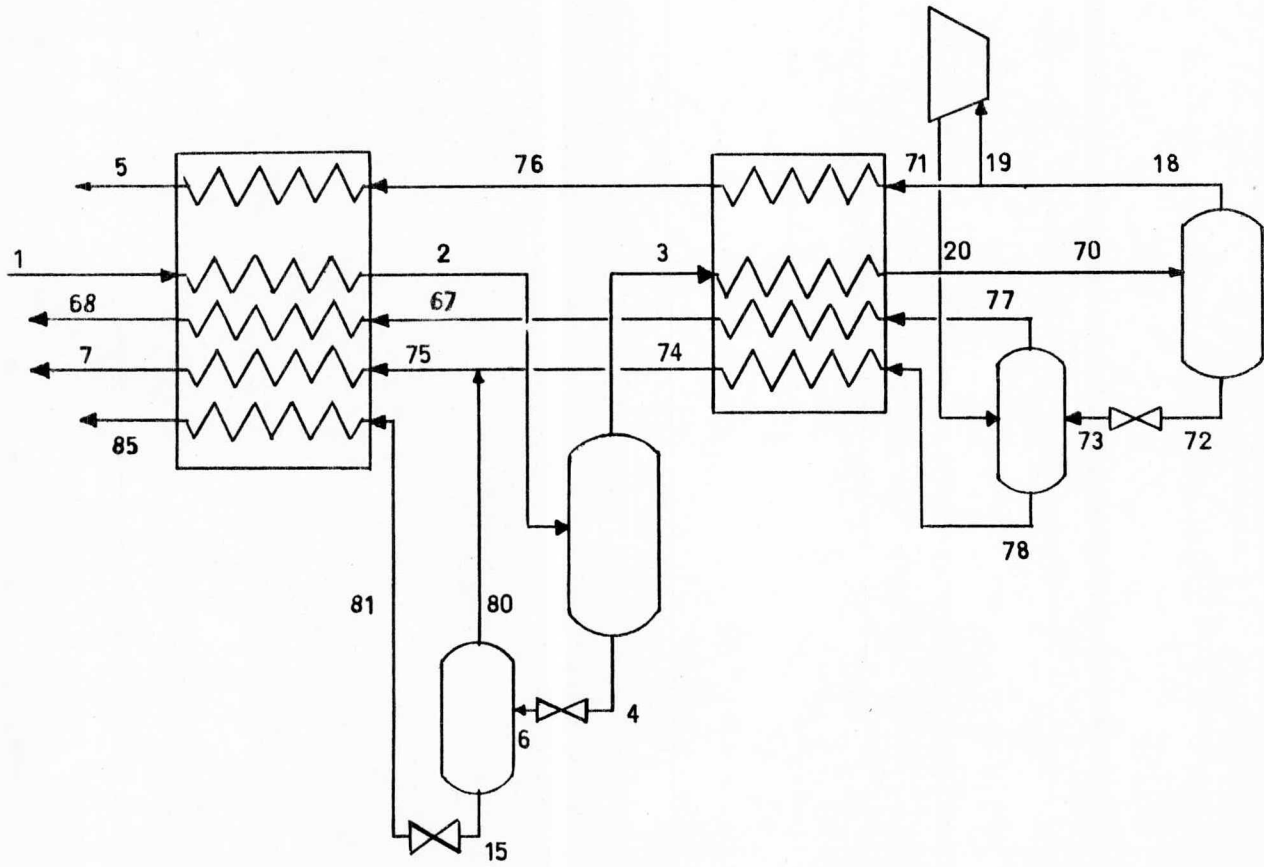


FIG. IV-5

TABLA IV-5

CORRIENTE [↓]	3	4	80	15	18	72	77	78	75
PRESION (lb/in ²) [↑]	3571.00	3591.00	1150.00	1150.00	3561.00	3561.00	1160.00	1160.00	1150.00
TEMPERATURA (°R)	380.47	380.47	362.74	362.74	205.89	205.89	164.57	164.57	367.58
FLUJO (lb mol)	1051.11	113.03	48.91	64.12	654.73	396.38	312.40	280.40	329.31
POR CIENTO EN MOL									
H ₂	71.71	13.64	31.49	0.03	90.69	40.36	91.94	18.14	20.12
N ₂	18.83	13.56	31.32	0.02	7.79	37.04	7.18	49.83	47.08
INERTES	9.46	16.05	36.93	0.11	1.52	22.60	0.88	32.03	32.76
NH ₃	0.00	56.75	0.26	99.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
T O T A L	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
PESO MOLECULAR	9.149	17.127	17.245	17.037	4.513	16.808	4.176	22.269	21.52

↓ corriente 1 en TABLA IV-3

↑ considerando adsorbedores

principal, ya que ésta se mezcla con la corriente expandida 73, y se une con el hidrógeno de esta corriente para separarse posteriormente de la fase líquida.

Este proceso se calculó con diferentes fracciones expandidas de la corriente principal (0.05-0.55), aumentando la presión de la expansión con la fracción expandida, y aumentando igualmente la pureza de la corriente principal. La pureza de la corriente de hidrógeno de menor presión aumenta siempre más rápido que la pureza de la corriente principal.

Un ejemplo de este proceso es el de la tabla IV-5, que corresponde a una fracción expandida de 0.3. En este caso se debería analizar el problema de la solidificación del metano, puesto que en la expansión de la porción de la corriente principal se obtiene una temperatura menor a la de solidificación de éste, aunque es poco probable ya que la fase líquida formada tiene una concentración de metano del 12 %, o sea no es metano puro

La última modificación que se probó fue la de colocar el expansor, no en una porción de la corriente principal, sino en la corriente líquida adquirida en la segunda condensación parcial (figura IV-6), o sea, en la corriente 77 después de ser evaporada completamente en el segundo cambiador, para ser expandida y nuevamente introducida en el cambiador de calor.

Este proceso también dió una pureza del 89 % de H_2 en la corriente principal (tabla IV-6), no pudiéndose recuperar la otra parte del hidrógeno, la que corresponde al 18 % del hidrógeno de la alimentación, por lo que será necesario encontrar una solución tal que se puedan adquirir dos fases, para posteriormente colocar un separador y poder recuperar la mayor parte del hi-

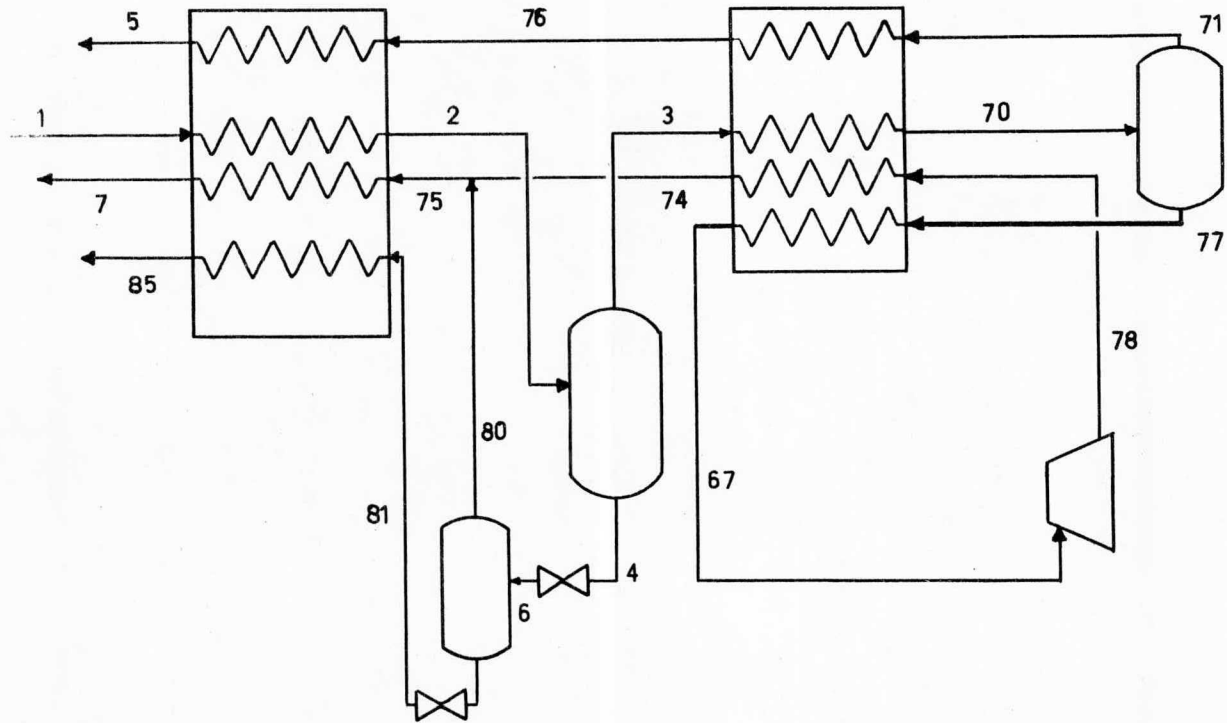


FIG. IV-6

TABLA IV-6

CORRIENTE	1	3	4	80	15	71	77	75
PRESION (lb/in ²)	3601.00	3591.00	3591.00	1300.00	1300.00	3581.00	3581.00	1300.00
TEMPERATURA (°R)	555.00	374.36	374.36	357.12	357.12	212.85	212.85	350.23
FLUJO (lb mol)	1165.27	1048.74	116.53	52.18	64.35	691.74	356.08	408.26
POR CIENTO EN MOL								
H ₂	66.01	71.79	13.94	31.09	0.03	89.24	38.08	37.19
N ₂	18.30	18.76	14.10	31.47	0.02	8.92	37.93	37.10
INERTES	10.09	9.36	16.73	37.23	0.11	1.84	23.99	25.68
NH ₃	5.60	0.09	55.23	0.21	99.84	0.00	0.00	0.03
T O T A L	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
PESO MOLECULAR	9.931	9.126	17.169	17.333	17.037	4.900	17.317	17.319

drógeno presente.

Este proceso tambien tiene la ventaja en el arranque - del anterior, haciendo pasar inicialmente la corriente principal por el expansor para adquirir enfriamiento y poder iniciar poco a poco la condensación parcial requerida, aunque no parece tan - atractivo como el anterior.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se puede concluir que se alcanzó el objetivo del trabajo, proponiendo para la recuperación del hidrógeno un proceso relativamente simple, ya que no requiere de refrigeración adicional para su funcionamiento, con una sólo parte móvil que es el expansor y basado en dos condensaciones parciales que se llevan a cabo en cambiadores de calor, cuyo enfriamiento lo proporcionan básicamente el expansor y la refrigeración obtenida por el efecto Joule-Thomson en válvulas de expansión.

El hidrógeno que lleva la purga se separa principalmente en dos corrientes: la corriente principal en donde se encuentra la mayor parte, con una pureza elevada y sin pérdida considerable de presión; la segunda corriente con un flujo menor, una pureza un poco mayor y con una presión menor a la de la corriente principal. Existe la posibilidad de que estas corrientes se obtengan con una pureza más elevada, expandiendo una parte más grande de la corriente principal.

El amoníaco que lleva la purga se obtiene completamente puro pero en fase de vapor, por lo que será necesario condensarlo para mandarlo a almacenamiento. Esta separación tiene como gran ventaja la eliminación de la sección de recuperación de amoníaco de la planta. Aquí hay que hacer notar que no se analizó el efecto de la recirculación de las corrientes recuperadas sobre las condiciones de operación del ciclo de síntesis.

Comparando el proceso desarrollado en este trabajo con los que fueron analizados en el capítulo III, se puede concluir que el purificador criogénico es un proceso muy interesante ya que elimina el 99 % del metano y el 65 % del argón, dejando un -

gas de síntesis con la relación estequiométrica requerida, conteniendo 0.2 % de argón y sólo trazas de metano, pero como trata la corriente principal y no la purga, ocasiona que las áreas de transferencia de calor sean mucho mayores y por lo tanto hace -- que el equipo sea mas costoso. Por otra parte, Kellog propone un proceso al cual se le pueden hacer modificaciones para aumentar su eficiencia, y éstas nos llevarían al proceso aquí desarrollado.

Con respecto a los otros procesos descritos en el capítulo III, se puede decir que por el aumento de la producción de amoníaco se tiende a utilizar procesos criogénicos, ya que en éstos se puede manejar flujos grandes y son relativamente simples y poco costosos.

El siguiente paso de este trabajo sería la optimización del proceso, partiendo de una de las soluciones y planteando adecuadamente la función objetivo, ya que se deben de tomar en cuenta las restricciones del proceso como son el punto de solidificación del amoníaco y la presión a la que se puede obtener como vapor y así poderlo separar puro.

En el segundo ciclo, la presión de expansión máxima -- que se puede alcanzar con el expansor se debe de calcular de acuerdo a la temperatura de solidificación del metano y esto sería calculando la fugacidad del metano en estado sólido a la temperatura de esta expansión, ya que si esta última es menor a la del metano en la fase líquida, éste solidificaría.

Finalmente, sería necesario analizar la integración -- del proceso a la planta y esto sería sobre la purga, con una corriente un poco mayor a la purga convencional, tomando en cuenta

que esta integración puede hacerse antes o despues del separador primario de amoniaco y que sólo se admiten en el convertidor de síntesis de 1 a 1.5 % de inertes.

APENDICE A

PARAMETROS DE INTERACCION PARA LA ECUACION DE ESTADO DE SOAVE

La simulación del proceso hace uso del simulador de procesos criogénicos "SIPROC", desarrollado por Flores y Barnés (1). Este simulador tiene almacenadas varias ecuaciones de estado, basándose este trabajo en la ecuación de estado de Soave (2):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\gamma}{V(V+b)}$$

en donde a y b son constantes que pueden ser calculadas a partir de propiedades críticas y γ (gama) es una función de la temperatura reducida y del factor acéntrico:

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a = 4.934 bRT_c$$

$$\gamma = 1 + (0.480 + 1.574w - 0.176w^2)(1 - T_r)^{1/2}$$

Extendiendo la aplicación de la ecuación de estado a mezclas multicomponentes, Barnés (3) recomienda las reglas de mezclado:

$$b_m = \sum y_i b_i$$

$$a_m \gamma_m = \left(\sum y_i a_i^{1/2} \gamma_i^{1/2} \right)^2$$

Las mezclas que contienen hidrógeno y helio no siguen la ley de los estados correspondientes por sus efectos cuánticos y, por lo tanto, las ecuaciones de este tipo no predicen con buena exactitud el equilibrio termodinámico. Newton (4), por prueba y error, encontró que cuando la temperatura crítica es expresada

en $^{\circ}\text{K}$ y la presión crítica en atmósferas, añadiendo un factor de 8 a cada una de estas propiedades se obtienen mejores resultados, por lo que para el hidrógeno se utilizó una función arbitraria de temperatura reducida y presión reducida:

$$\text{Tr}(\text{H}_2) = \frac{T}{T_c + 8}$$

$$\text{Pr}(\text{H}_2) = \frac{P}{P_c + 8}$$

Morgen y Childs (5) demostraron que este factor de 8 es variable; disminuyendo a temperaturas reducidas elevadas y aumentando a temperaturas reducidas bajas. Zudkevitch y Joffe (6) utilizan una versión modificada del método de Chueh, Gunn y Prauz---nitz (7) para mezclas que contengan hidrógeno. Este método depende de la masa molecular y de la temperatura:

$$T_c = \frac{T_c^{\circ}}{1 + C_1/MT}$$

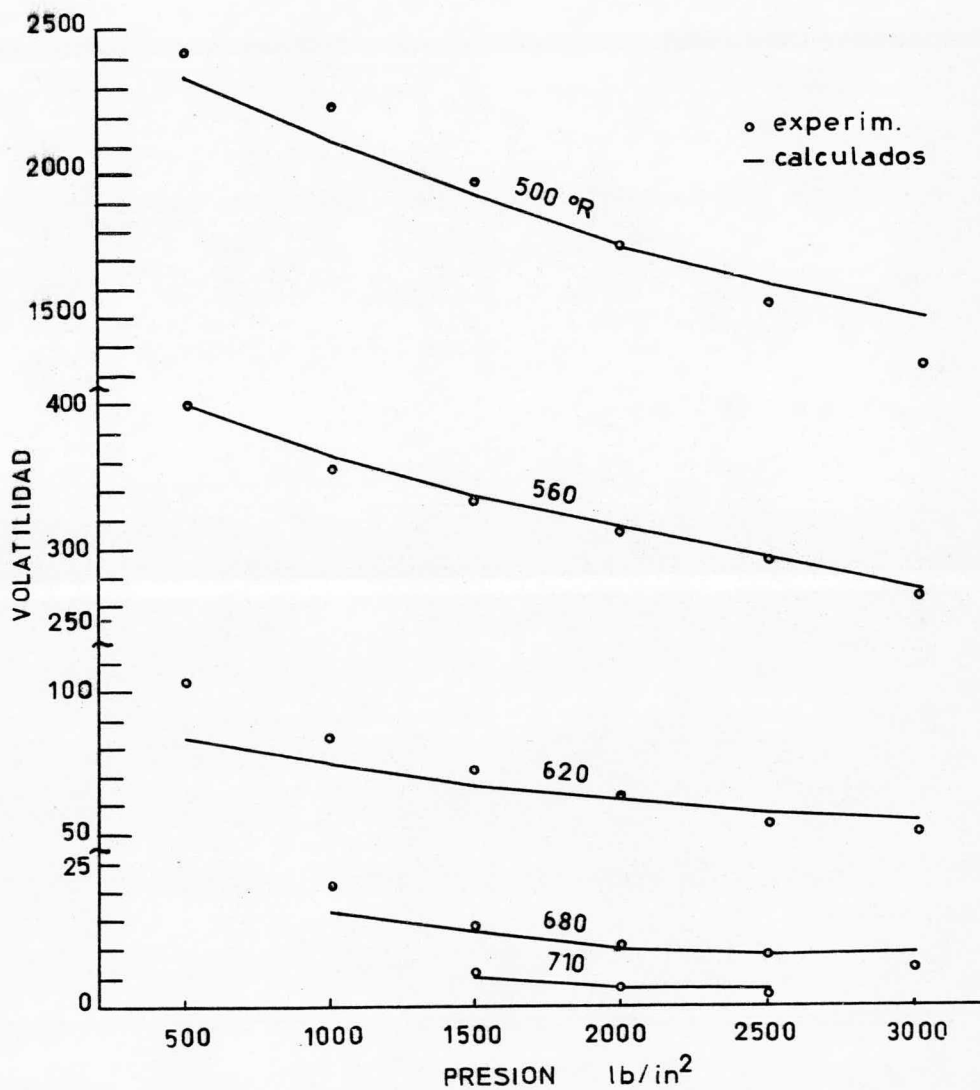
$$P_c = \frac{P_c^{\circ}}{1 + C_2/MT}$$

donde T_c° y P_c° son temperatura crítica y presión crítica clásicas, C_1 es una constante igual a 21.8°K y C_2 otra constante igual a 44.2°K . Sin embargo, por la complicación que introducirían estas funciones en el cálculo de las diversas propiedades termodinámicas, en este trabajo se utilizó la aproximación de Newton.

En la ecuación de estado se hace uso del parámetro de interacción binario, el cual se calculó ajustando los datos experimentales propuestos por Michels, Dumolin y Van Dijk (8) y Reamer y Sage (9). Esto se hizo calculando el equilibrio termodinámico con presión y temperatura conocidos, ajustando los valores del parámetro de interacción hasta que se obtiene un mínimo en la

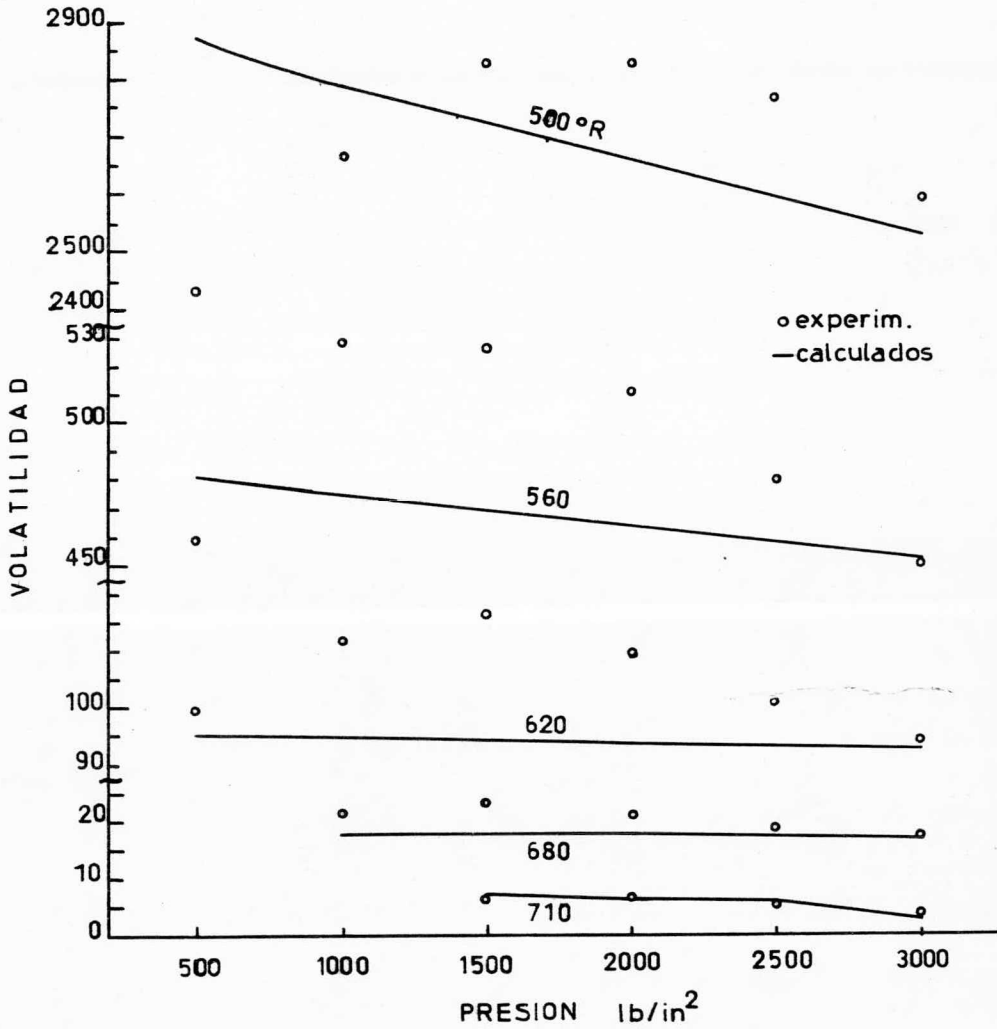
desviación acumulada de la volatilidad relativa en cada uno de -- los sistemas binarios.

En las figuras siguientes se comparan los datos experi- mentales con los resultados predichos por la ecuación de Soave -- con los parámetros de interacción encontrados para los siguientes sistemas: H_2-NH_3 , $A-NH_3$ y N_2-NH_3 . Para el sistema CH_4-NH_3 se uti- lizó un parámetro de interacción parecido al del sistema $A-NH_3$ só- lo por analogía. Los parámetros de interacción para los demás -- sistemas fueron propuestos por Chueh y Prauznitz (7).

SISTEMA N_2-NH_3 

PARAMETRO DE INTERACCION PROPUESTO 0.142 ERROR % PROMEDIO 10.2

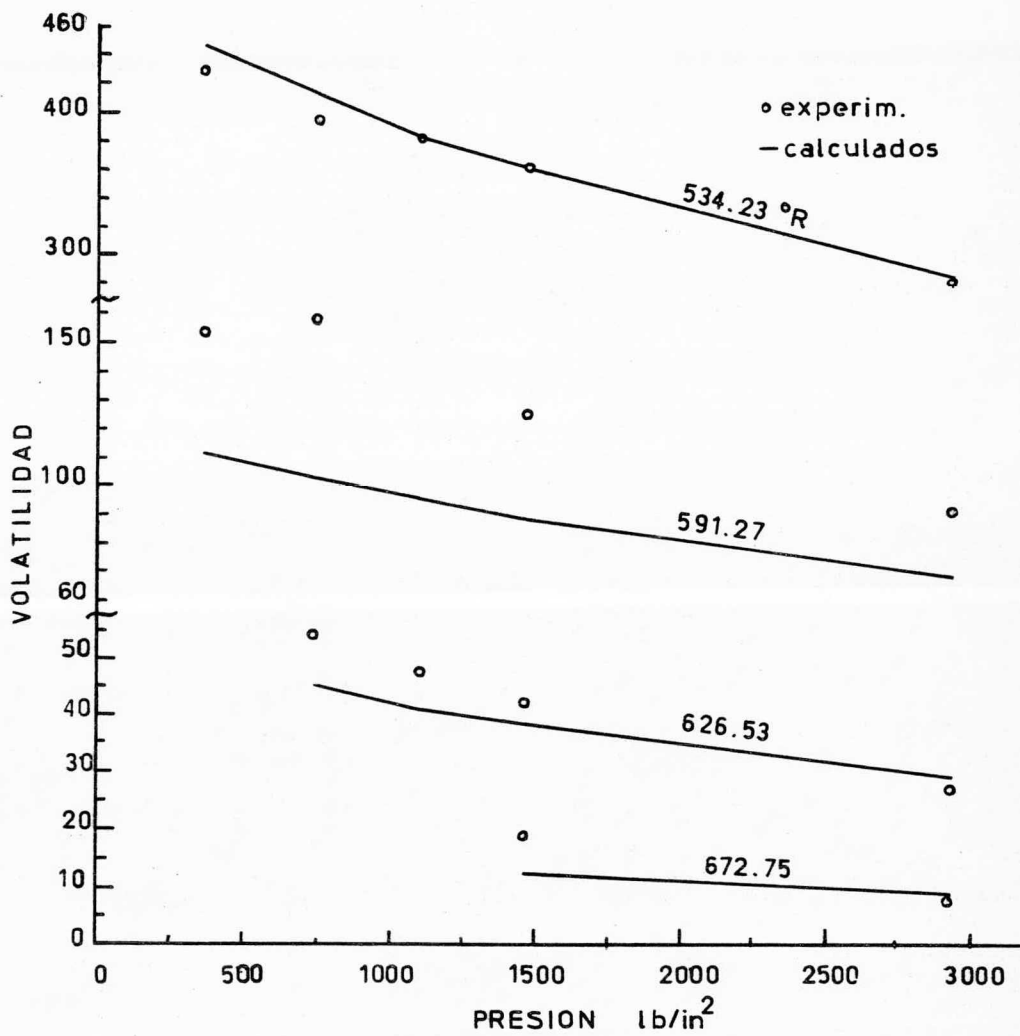
FIG. A-1

SISTEMA H_2-NH_3 

PARAMETRO DE INTERACCION PROPUESTO 0.147

ERROR % PROMEDIO 10.9

FIG. A-2

SISTEMA A-NH₃

PARAMETRO DE INTERACCION PROPUESTO 0.185 ERROR % PROMEDIO 17.2

FIG. A-3

APENDICE B

DESCRIPCION DEL METODO DE SIMULACION EMPLEADO

La simulación de los modelos presentados en el diseño evolutivo se hizo con las "subrutinas" cargadas en el "SIPROC". Este simulador es de estructura variable, lo que nos permite adaptar sus "subrutinas" a nuestros procesos.

S U B R U T I N A

O B J E T I V O

RETIT

Lee los encabezados que se imprimirán en la parte superior de cada hoja de resultados.

INDATA

Lee los datos de componentes y de corrientes necesarios para iniciar el proceso.

REPROP

INDATA hace uso de esta subrutina, la cual lee y escribe las constantes físicas necesarias para la simulación y establece las unidades con las que se llevarán acabo los cálculos.

IGUAL

(IA, IB)

Iguala completamente todas las propiedades de la corriente IA a la corriente IB.

FLASH

(KF, KE, NI, IF, IV, IL)

valor KF

- | | | |
|---|------|-----------|
| 1 | P, T | conocidos |
| 2 | P, R | " |
| 3 | P, H | " |

Calcula diferentes tipos de flash (equilibrio), por medio del algoritmo de Newton-Raphson para funciones no lineales, en función del índice que tome KF

- 4 P,S conocidos
 5 T,R " "
 6 T,H " "
 7 T,S " "

NI número de iteraciones

KE = 1 estimación de composición disponible

KE = 0 " " no disponible

IF, IV e IL corrientes de alimentación, vapor y líquido

EQST

(KC,KE,NI,IF)

IMET:

- 1 Barnés R-K
- 2 Soave,Barnés R-K
- 3 Soave R-K
- 4 Soave R-K con regla de mezclado modificada

KC 0 hace una corrección al comportamiento ideal de las propiedades molares parciales

PKNOWN

(KC,KF,NI,IF)

KF:

- 1 T conocida
- 2 H " "
- 3 S " "

MEZCLA

(NM,IA,IB,IC,ID,PT)

ID corriente de salida

PT presión en el mez--

clador

SEPARA

FLASH hace uso de esta subrutina en la cual se almacenan las ecuaciones de estado, dependiendo del índice que tome IMET, para el cálculo de propiedades.

Calcula las propiedades termodinámicas de una mezcla de multicomponentes; fase, presión y una segunda propiedad.

Lleva acabo el mezclado de varias corrientes, dependiendo del índice NM indicando el número de corrientes IA, IB e IC que entran al mezclador.

Divide una corriente en dos corrientes

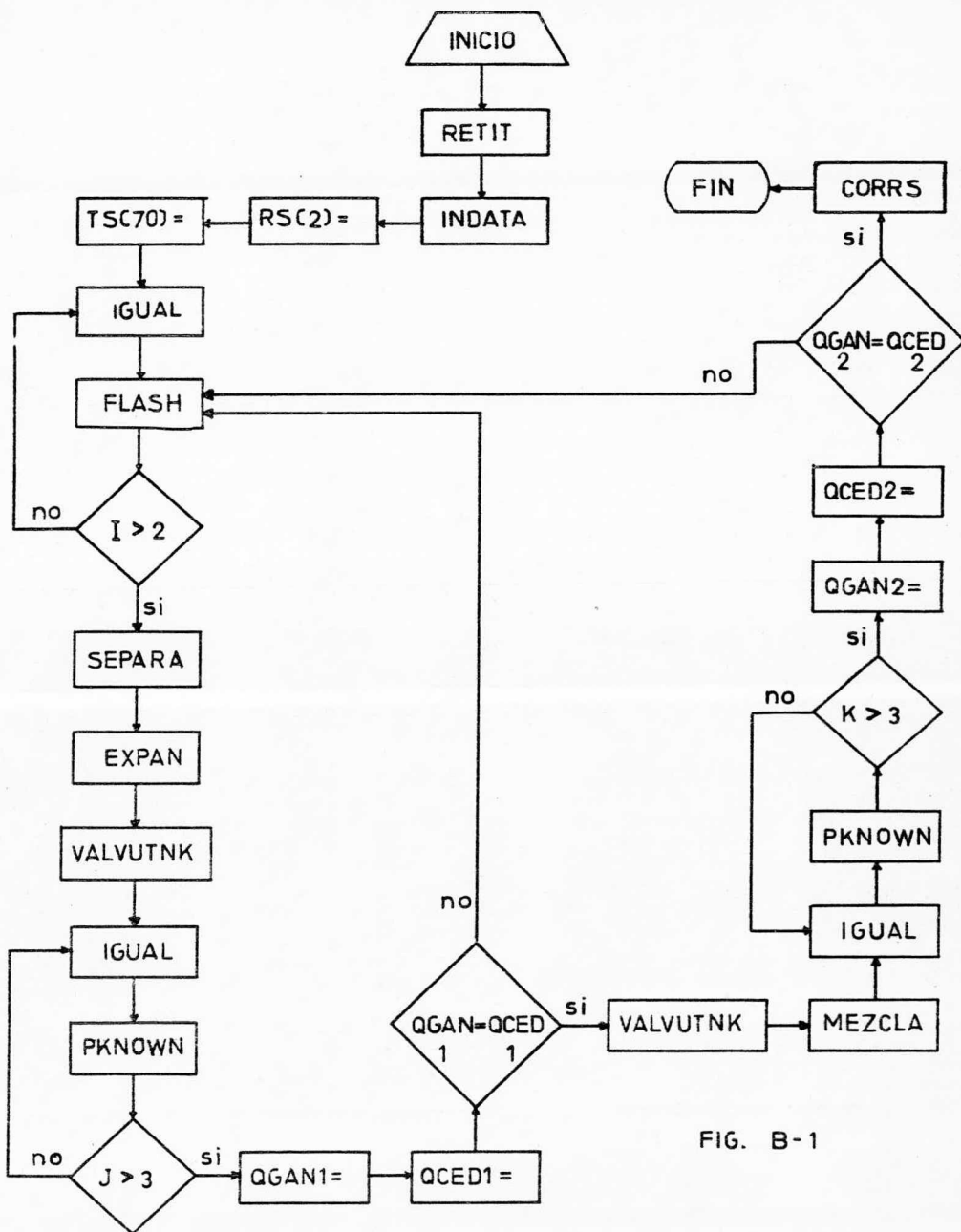


FIG. B-1

(IF, IA, IB, FRAC)

en función de la fracción FRAC que se separe.

EXPAN

(IA, IE, IV, IL, EFA)

Hace el cálculo de una expansión isoen trópica, tomando en cuenta la eficiencia EFA del expansor.

VALVU

(IF, IE, IV, IL)

Hace el cálculo de una expansión isoen tápica, en donde IE es la corriente de salida.

VALVUTNK

(IF, IE, IV, IL, NVA, IF2)

Hace la unión de una válvula con un tanque separador o un mezclador, dependiendo de IF2 (0 no es mezclador).

NVA:

- | | |
|--|--|
| <p>1 una válvula</p> <p>2 la segunda válvula se coloca en la corriente inferior</p> <p>3 la segunda válvula se coloca en la corriente superior</p> <p>4 hay válvulas en las corrientes de salida</p> | <p>Las corrientes de salida también pueden tener válvulas de expansión dependiendo del índice NVA.</p> |
|--|--|

TITULO

Escribe el encabezado de los resultados de la simulación.

CORRS

(II, IF)

Imprime detalladamente las corrientes resultantes de la simulación, no mayor a 4 y de menor a mayor.

Además, el simulador cuenta con el BLOCK DATA en donde se encuentran almacenadas las propiedades necesarias para llevar a cabo la simulación.

La forma de integración de estas subrutinas se encuentra en el diagrama de flujo de la figura B-1, el que corresponde al proceso de la figura IV-5.

Un ejemplo de los resultados obtenidos para ese mismo -
proceso se encuentra en los listados que se presentan a continua-
ción.

PROGRAMA SIMULADOR DE PROCESOS CRIOGENICOS *SIPROC* HOJA VII - 1
 FECHA 19-AGST-77 USUARIO JOSE C. M.

RECUPERACION DE HIDROGENO DE GASES DE PURGA

CORRIENTE		1	2	
PRESION (PSIA)		3601.00		3591.00
TEMPERATURA (GR)		555.00		380.47
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.063328	73.794	0.063328	73.794
N2	0.182965	213.204	0.182965	213.204
AR	0.037638	43.858	0.037638	43.858
H2	0.660049	769.135	0.660049	769.135
NH3	0.056020	65.278	0.056020	65.278
TOTAL	1.000000	1165.270	1.000000	1165.270
PESO MOLECULAR		9.931		9.931
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		3426.950		1556.089
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		7.681		7.734
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		22.123		18.173
F.DE COMPRESIBILIDAD		1.125		1.125
VAPORIZACION		1.000		0.903
CORRIENTE		3	4	
PRESION (PSIA)		3571.00		3591.00
TEMPERATURA (GR)		380.47		380.47
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.056597	59.489	0.126553	14.304
N2	0.188253	197.874	0.135624	15.330
AR	0.038078	40.024	0.033921	3.834
H2	0.717072	753.721	0.136400	15.417
NH3	0.000000	0.000	0.567503	64.146
TOTAL	1.000000	1051.109	1.000000	113.031
PESO MOLECULAR		9.149		17.127
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		2124.544		-3722.804
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		7.737		7.578
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		17.868		20.887
F.DE COMPRESIBILIDAD		1.144		0.000
VAPORIZACION		1.000		0.000

PROGRAMA SIMULADOR DE PROCESOS CRIOGENICOS *SIPROC* HOJA VII - 2
 FECHA 19-AGST-77 USUARIO JOSE C. M.

RECUPERACION DE HIDROGENO DE GASES DE PURGA

CORRIENTE		5	6
PRESION (PSIA)		3541.00	1150.00
TEMPERATURA (GR)		543.00	362.74
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)	
C1	0.004428	2.030	0.126553 14.304
N2	0.077960	35.730	0.135624 15.330
AR	0.010736	4.921	0.033921 3.834
H2	0.906875	415.629	0.136400 15.417
NH3	0.000000	0.000	0.567503 64.146
TOTAL	1.000000	458.309	1.000000 113.031
PESO MOLECULAR		4.513	17.127
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		3289.076	-3722.827
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		6.923	14.471
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		17.120	20.986
F.DE COMPRESIBILIDAD		1.138	0.000
VAPORIZACION		1.000	0.433

CORRIENTE		7	15
PRESION (PSIA)		1140.00	1150.00
TEMPERATURA (GR)		543.00	362.74
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)	
C1	0.216158	71.183	0.000917 0.059
N2	0.470826	155.048	0.000196 0.013
AR	0.111425	36.693	0.000244 0.016
H2	0.201203	66.258	0.000255 0.016
NH3	0.000389	0.128	0.998389 64.018
TOTAL	1.000000	329.311	1.000000 64.121
PESO MOLECULAR		21.523	17.037
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		3512.302	-8125.596
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		7.826	18.477
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		30.807	16.170
F.DE COMPRESIBILIDAD		1.006	0.142
VAPORIZACION		1.000	0.000

PROGRAMA SIMULADOR DE PROCESOS CRIOGENICOS *SIPROC* HOJA VII - 3
 FECHA 19-AGST-77 USUARIO JOSE C. M.

RECUPERACION DE HIDROGENO DE GASES DE PURGA

CORRIENTE	18		19
PRESION (PSIA)	3561.00		3561.00
TEMPERATURA (GR)	205.89		205.89
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)	
C1	0.004428	2.899	0.004428 0.870
N2	0.077960	51.043	0.077960 15.313
AR	0.010736	7.029	0.010736 2.109
H2	0.906875	593.756	0.906875 178.127
NH3	0.000000	0.000	0.000000 0.000
TOTAL	1.000000	654.728	1.000000 196.418
PESO MOLECULAR		4.513	4.513
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		878.955	878.955
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		8.196	8.196
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		10.087	10.087
F.DE COMPRESIBILIDAD		1.180	1.180
VAPORIZACION		1.000	1.000
CORRIENTE	20		27
PRESION (PSIA)	1160.00		1160.00
TEMPERATURA (GR)	157.75		164.57
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)	
C1	0.004428	0.870	0.096931 57.461
N2	0.077960	15.313	0.273526 162.146
AR	0.010736	2.109	0.059218 35.104
H2	0.906875	178.127	0.570326 338.089
NH3	0.000000	0.000	0.000000 0.000
TOTAL	1.000000	196.418	1.000000 592.800
PESO MOLECULAR		4.513	12.734
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		561.214	-302.138
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		8.208	7.437
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		10.602	12.320
F.DE COMPRESIBILIDAD		0.000	0.000
VAPORIZACION		0.969	0.527

PROGRAMA SIMULADOR DE PROCESOS CRIOGENICOS *SIPROC* HOJA VII - 4
 FECHA 19-AGST-77 USUARIO JOSE C. M.

RECUPERACION DE HIDROGENO DE GASES DE PURGA

CORRIENTE	67		68	
PRESION (PSIA)	1150.00		1140.00	
TEMPERATURA (GR)	368.47		543.00	
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.001674	0.523	0.001674	0.523
N2	0.071750	22.415	0.071750	22.415
AR	0.007136	2.229	0.007136	2.229
H2	0.919441	287.232	0.919441	287.232
NH3	0.000000	0.000	0.000000	0.000
TOTAL	1.000000	312.399	1.000000	312.399
PESO MOLECULAR		4.176		4.176
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		2058.671		3213.985
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		6.539		6.718
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		16.608		19.190
F.DE COMPRESIBILIDAD		1.052		1.044
VAPORIZACION		1.000		1.000
CORRIENTE	70		71	
PRESION (PSIA)	3561.00		3561.00	
TEMPERATURA (GR)	205.89		205.89	
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.054597	59.489	0.004428	2.030
N2	0.188253	197.874	0.077960	35.730
AR	0.038078	40.024	0.010736	4.921
H2	0.717072	753.721	0.906875	415.629
NH3	0.000000	0.000	0.000000	0.000
TOTAL	1.000000	1051.109	1.000000	458.309
PESO MOLECULAR		9.149		4.513
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		272.233		878.955
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		7.521		8.196
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		11.083		10.087
F.DE COMPRESIBILIDAD		1.144		1.180
VAPORIZACION		0.623		1.000

PROGRAMA SIMULADOR DE PROCESOS CRIOGENICOS *SIPROC* HOJA VII - 5
 FECHA 19-AGST-77 USUARIO JOSE C. M.

RECUPERACION DE HIDROGENO DE GASES DE PURGA

CORRIENTE	72		73	
PRESION (PSIA)	3561.00		1160.00	
TEMPERATURA (GR)	205.89		167.93	
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.142768	56.591	0.142768	56.591
N2	0.370434	146.833	0.370434	146.833
AR	0.083241	32.995	0.083241	32.995
H2	0.403556	159.962	0.403556	159.962
NH3	0.000000	0.000	0.000000	0.000
TOTAL	1.000000	396.382	1.000000	396.382
PESO MOLECULAR		16.808		16.808
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		-729.927		-729.933
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		6.405		7.153
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		12.727		13.164
F.DE COMPRESIBILIDAD		0.000		0.000
VAPORIZACION		0.000		0.314

CORRIENTE	74		75	
PRESION (PSIA)	1150.00		1150.00	
TEMPERATURA (GR)	368.47		367.58	
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.203058	56.938	0.216158	71.183
N2	0.498326	139.731	0.470826	155.048
AR	0.117242	32.875	0.111425	36.693
H2	0.181374	50.857	0.201203	66.258
NH3	0.000000	0.000	0.000389	0.128
TOTAL	1.000000	280.401	1.000000	329.311
PESO MOLECULAR		22.269		21.523
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		2048.522		2048.614
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		9.446		9.411
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		27.521		27.515
F.DE COMPRESIBILIDAD		0.889		0.891
VAPORIZACION		1.000		1.000

PROGRAMA SIMULADOR DE PROCESOS CRIOGENICOS *SIPROC* HOJA VII - 6
 FECHA 19-AGST-77 USUARIO JOSE C. M.

RECUPERACION DE HIDROGENO DE GASES DE PURGA

CORRIENTE	76		77	
PRESION (PSIA)	3551.00		1160.00	
TEMPERATURA (GR)	368.47		164.57	
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.004428	2.030	0.001674	0.523
N2	0.077960	35.730	0.071750	22.415
AR	0.010736	4.921	0.007136	2.229
H2	0.906875	415.629	0.919441	287.232
NH3	0.000000	0.000	0.000000	0.000
TOTAL	1.000000	458.309	1.000000	312.399
PESO MOLECULAR		4.513		4.176
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		2079.958		670.241
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		6.995		8.101
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		14.426		11.034
F.DE COMPRESIBILIDAD		1.175		0.938
VAPORIZACION		1.000		1.000
CORRIENTE	78		80	
PRESION (PSIA)	1160.00		1150.00	
TEMPERATURA (GR)	164.57		362.74	
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.203058	56.938	0.291260	14.246
N2	0.498326	139.731	0.313169	15.317
AR	0.117242	32.875	0.078071	3.818
H2	0.181374	50.857	0.314883	15.401
NH3	0.000000	0.000	0.002616	0.128
TOTAL	1.000000	280.401	1.000000	48.910
PESO MOLECULAR		22.269		17.245
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		-1385.480		2049.159
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		6.698		9.219
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		13.752		27.300
F.DE COMPRESIBILIDAD		0.000		0.901
VAPORIZACION		0.000		1.000

PROGRAMA SIMULADOR DE PROCESOS CRIOGENICOS *SIPROC* HOJA VII - 7
 FECHA 19-AGST-77 USUARIO JOSE C. M.

RECUPERACION DE HIDROGENO DE GASES DE PURGA

CORRIENTE	81		85	
PRESION (PSIA)	180.00		170.00	
TEMPERATURA (GR)	366.39		543.00	
NOMBRE		FRACCION MOL Y FLUJO (LB M)		
C1	0.000917	0.059	0.000917	0.059
N2	0.000196	0.013	0.000196	0.013
AR	0.000244	0.016	0.000244	0.016
H2	0.000255	0.016	0.000255	0.016
NH3	0.998389	64.018	0.998389	64.018
TOTAL	1.000000	64.121	1.000000	64.121
PESO MOLECULAR		17.037		17.037
ENTALPIA MOLAR (BTU/LB MOL)		-8125.596		4083.477
CAPACIDAD CALORIFICA (BTU/LB MOL GR)		18.575		9.567
ENTROPIA MOLAR (BTU/LB MOL GR)		16.408		40.141
F.DE COMPRESIBILIDAD		0.000		0.904
VAPORIZACION		0.001		1.000

B I B L I O G R A F I A

Capítulo I

- 1.- Robert Noyes, "Ammonia and Synthesis Gas" (1967)

Capítulo II

- 1.- Pedro González, tesis profesional (IPN 1966)
- 2.- Hector López Esteva, tesis profesional (IPN 1967)
- 3.- Hugo Fernando Ramos del C., tesis profesional (IPN 1968)
- 4.- Hugo Luna Azcona, tesis profesional (IPN 1968)
- 5.- Jose Luis Motta H., tesis profesional (UAP 1970)

Capítulo III

- 1.- Bernard J. Grotz, Syngas Purifier cuts Ammonia Costs, Hydrocarbon Processing, Vol. 46, No. 4 abril 1967, pag. 197-202
- 2.- Alan Haslam, Wich Cycle for H_2 recovery?, Hydrocarbon Processing, marzo 1972, pags. 101-104
- 3.- L. m. Lehman, E. H. Van Baush, Cryogenic Purification of Hydrogen, Chem. Eng. Prog., enero 1976, pags. 44-49
- 4.- Alan Haslam, Peter Brook, Harry Isalski, Recycle H_2 in NH_3 - purge gas, Hydrocarbon Processing, enero 1976, pags. 103-106
- 5.- Harmens Alexander, Petrocarbon Developments Limited, Patente Británica 1274504
- 6.- Charlesworth Paul L., Alan Haslam, Patente de EEUU 3433027
- 7.- Charlesworth Paul L., Patente Británica 1057020
- 8.- Carlo G. Alesandrini, Scott Lynn, Development of a process for the removal of argon and methane from ammonia synthesis gas, septiembre 1971
- 9.- Scott Lynn, Carlo G. Alesandrini, Ammonia Synthesis can be - Argon Source, "Ammonia Plant Safety" a Chem. Eng. Prog. Ma--

mual, Vol. 16 1974, págs. 80-84

- 10.- Union Carbide (LINDE) , Engineering Products & Processes, --
Folletos "PSA Hydrogen Plants" y "Advanced Hydrogen purification and upgrading"

Apéndice A

- 1.- Jose Luis Flores, tesis profesional (UNAM 1976)
- 2.- Soave G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation state, Ch. Eng. Sci. vol. 27, 1972 págs. 1197-1203
- 3.- Barnés, F. J., Bazua, E., Ecuaciones de estado en la ingeniería de procesos, Primer Coloquio sobre la Fisicoquímica de --
Flúidos, 1977 págs. 115-129
- 4.- Newton R. H., Activity Coefficients of Gases, Ind. Eng. Chem., vol. 27, marzo 1935, págs. 302-306
- 5.- Morgen R. A., Childs J. H., Empirical Correction for Compressibility Factor Activity Coefficient Curves, Ind. Eng. Chem. vol. 37, julio 1945, págs. 667-671
- 6.- Zudkevitch D., Joffe J., Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation State, AI--
CHE Journal, enero 1970, págs. 112-119
- 7.- Chueh P. L., Prauznitz J. M., Vapor-Liquid equilibria at high pressures. Vapor -phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum-gas mixtures., IECHE Fundamentals, vol. 6 No. 4, nov. 1967, págs. 492-498
- 8.- Michels A., Dumolin y Van Dijk J. Th., Physica, vol. 27 1961, pág. 886
- 9.- Reamer H. H., Sage B. H., J. Chem Eng. Data, 4(2), 152 (1959-a) y 4(4), 303 (1959b).