



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***Optimización de la Sección de Gas de Síntesis de una planta  
de producción de amoníaco***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**OSCAR DAVID LÓPEZ MORALES**



**MÉXICO, D.F.**

**2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

***JURADO ASIGNADO:***

<b><i>PRESIDENTE:</i></b>	<b>Dr. Enrique Rodolfo Bazua Rueda</b>
<b><i>VOCAL:</i></b>	<b>Dr. José Fernando Barragán Aroche</b>
<b><i>SECRETARIO:</i></b>	<b>Dr. Martín Rivera Toledo</b>
<b><i>1er. SUPLENTE:</i></b>	<b>Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira</b>
<b><i>2° SUPLENTE:</i></b>	<b>Dra. Carolina Bermúdez Salguero</b>

***SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:***

***Conjunto E, Edificio de Ingeniería Química, Área de Cubículos,  
Cubículo 3, Facultad de Química, UNAM.***

***Asesor del tema:***

**Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda**

***SUSTENTANTE:***

**Oscar David López Morales**

Capítulo 1 Introducción.....	5
1.1 Breve historia del desarrollo de la síntesis de amoniaco.....	5
1.2 Tipos de materia prima para la fabricación de amoniaco.....	9
1.2.1 Gas natural .....	10
1.3 Amoniaco .....	11
1.3.1 Propiedades físicas.....	11
1.3.2 Propiedades químicas .....	12
1.4 Justificación .....	14
1.5 Objetivos .....	14
1.5.1 Objetivo General .....	14
1.5.2 Objetivos Particulares .....	14
Capítulo 2 Síntesis del amoniaco.....	16
2.1 Preparación del Gas de Síntesis .....	17
2.1.1 Desulfuración .....	18
2.1.2 Proceso de reformación con vapor .....	19
2.1.3 Conversión del monóxido de carbono (mutación).....	23
2.1.4 Purificación del gas de síntesis.....	24
2.2 Compresión .....	27
2.3 Síntesis del amoniaco.....	28
2.4 Recuperación de hidrógeno del gas de purga.....	31
2.5 Modernización de plantas de amoniaco .....	32
2.5.1 Pre-reformador .....	33
2.5.2 Sistema Reformador - Intercambiador .....	34
Capítulo 3 Caso de estudio.....	37
3.1 Modelo termodinámico (Fluid Package) .....	37
3.1.1 La ecuación de estado de Peng – Robinson .....	39
3.1.2 La ecuación de estado de Peng – Robinson y las reglas de mezclado. ....	41
3.2 Etapa 1: Simulación a condiciones de diseño. ....	42
3.2.1 Sección de preparación del gas de síntesis y compresión. ....	43
3.2.2 Circuito de vapor .....	47
3.2.3 Tren de intercambiadores de calor (Parte Gases de Combustión). ....	49

3.2.4 Simulación de puntos clave del proceso. ....	50
3.3 Etapa 2: Simulación a condiciones de operación reales. ....	56
Capítulo 4 Análisis de los resultados de la programación de las simulaciones.....	59
4.1 Ajuste de los acercamientos al equilibrio de los reactores.....	59
4.1.1 Simulación a condiciones de diseño.....	60
4.1.2 Simulación a condiciones de operación reales. ....	64
4.2 Comparación entre la simulación de diseño y la simulación de operación real. ....	69
Capítulo 5 Etapa 3: Integración Energética. Análisis del Punto Pinch.....	76
Capítulo 6 Etapa 4: Implementación de cambios al proceso. ....	87
6.1 Sección de preparación del gas de síntesis y compresión. ....	89
6.1.1 Incorporación del Prerreformador y el Sistema Reformador – Intercambiador. ....	90
6.2 Tren de intercambiadores de calor. ....	93
6.3 Circuito de vapor y Vapor sobrecalentado extra. ....	95
Capítulo 7. Análisis de resultados de los cambios implementados al proceso.....	98
Capítulo 8. Conclusiones .....	101
Anexo 1: Diagrama de la Sección de preparación del gas de síntesis (Etapas 1 y 2) .....	104
Anexo 2: Diagrama de la Sección de preparación del gas de síntesis modificada (Etapa 1) .....	105
Anexo 3: Diagrama de la Sección de preparación del gas de síntesis modificada (Etapas 2).....	106
Anexo 4: Balance de materia .....	107
Anexo 5: Parámetros de interacción binaria $k_{ij}$ .....	115
Bibliografía .....	116

# Capítulo 1 Introducción

## 1.1 Breve historia del desarrollo de la síntesis de amoniaco.

Actualmente, el amoniaco es la materia prima principal en la elaboración de productos de alto consumo entre los que se incluyen fertilizantes, fibras sintéticas, explosivos, refrigerantes, compuestos orgánicos nitrogenados, etc. Sus mayores aplicaciones se ubican entre los sectores agrícola, textiles, plásticos, automotriz, metalurgia, fotografía, papel, farmacéutica y muchos otros.

El amoniaco,  $NH_3$ , se forma por la descomposición natural de material orgánico con contenido de nitrógeno o a través de la actividad volcánica. En la naturaleza se puede encontrar casi exclusivamente formando sales de amoniaco en forma de ion amonio  $NH_4^+$ , las cuales eran conocidas desde los antiguos egipcios. El nombre de *Amoniaco* se deriva de *Sal Ammoniacum*, nombre que los antiguos habitantes del Oasis Ammon (hoy Siwa, Egipto) le daban a estas sales.

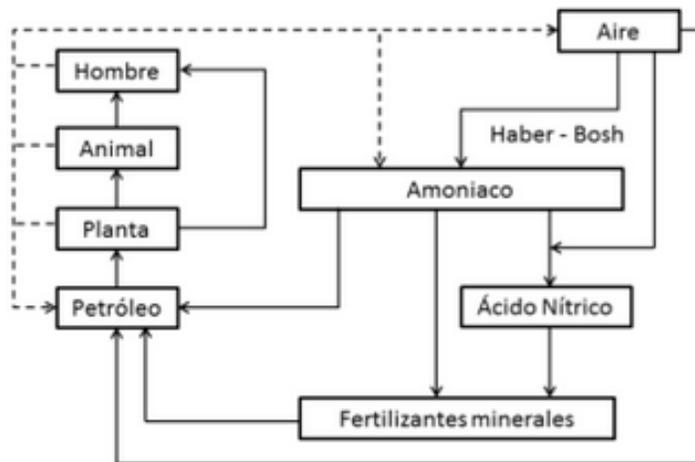


Figura 1. El ciclo del nitrógeno.

Se pueden encontrar en forma de carbonato de amonio, sal que era conocida por los antiguos árabes y que puede ser utilizada como levadura para hornear. También se presentaba en forma de cloruro de amonio, el cual se depositaba en los bordes de las camas de carbón expuestas en llamas como las observadas en Persia antes del 900 A.D. Depósitos similares

se pueden hallar en los volcanes como el Vesubio o Etna, en Italia. Además, es posible obtener amoniaco y sus productos de oxidación a partir del nitrógeno y el vapor de agua a través de descargas eléctricas en la atmósfera, los cuales también se pueden combinar para formar nitrato y nitrito de amonio.

Estas sales de amonio suministran cantidades significativas del nitrógeno necesario para el crecimiento de las plantas al momento de ser depositados en la superficie de la tierra (Figura 1).

En 1774, J. B. Priestley<sup>1</sup> preparó amoniaco puro por primera vez. Diez años después, en 1784, C. L. Berthollet<sup>2</sup> fue el primero en reconocer que el amoniaco estaba compuesto por nitrógeno e hidrógeno pero es hasta 1809 que W. Henry<sup>3</sup> determinó que la relación volumétrica de los elementos era 1:3 correspondiente a la fórmula química  $NH_3$ .

Luego de que Justus von Liebig<sup>4</sup> descubriera la naturaleza y el valor de los fertilizantes minerales en el crecimiento y desarrollo de las plantas en 1840, los compuestos de nitrógeno comenzaron a usarse en cantidades mayores como materia prima para la manufactura de fertilizantes. Es por ello que surge la industria del amoniaco, como una necesidad de desarrollar nuevos métodos de fijación de nitrógeno para luego ser usado en la fabricación de fertilizantes nitrogenados.

A finales del siglo XIX el amoniaco era recuperado de las plantas de horno de coque y fábricas de gas como un subproducto de la destilación destructiva de carbón. También el sulfato de amonio fabricado era usado como fertilizante. Sin embargo, estas fuentes de nitrógeno eran limitadas y las cantidades obtenidas no pudieron satisfacer la demanda de compuestos nitrogenado, por lo que se comenzaron a explotar los depósitos chilenos de nitrato de potasio. La poca capacidad de suministro y la falta de campos de cultivo hicieron necesario el desarrollo de procesos de síntesis de fertilizantes nitrogenados que permitieran solventar la futura demanda alimenticia. Por tal motivo, a inicios del siglo XX, el desarrollo de la síntesis de amoniaco a partir de sus elementos se convierte en un parte aguas en la

---

<sup>1</sup> Científico y filósofo inglés (1732 – 1804) a quien se le atribuye el descubrimiento del oxígeno.

<sup>2</sup> Químico saboyardo (1748 – 1822) que, junto con Lavoisier y otros, publicó *Méthode De Nomenclature Chimique* en 1787.

<sup>3</sup> Químico inglés (1775 – 1836) dedicado fundamentalmente al estudio de los gases y descubridor de la Ley de Henry.

<sup>4</sup> Químico alemán (1803 – 1873) que inventó los fertilizantes a base de nitrógeno.

industria química que permitiría la creación de tres procesos de formación de nitrógeno que servirían de base para el surgimiento de los futuros procesos a altas presiones.

En 1902, el *método del arco eléctrico*, basado en los fenómenos de fulminación de la naturaleza, producía óxido nítrico haciendo reaccionar nitrógeno con oxígeno a altas temperaturas bajo un arco eléctrico. Luego, el óxido nítrico era oxidado con oxígeno del aire para formar dióxido de nitrógeno el cual era absorbido en agua para formar ácido nítrico. Sin embargo, el alto consumo energético ( $600 \text{ GJ/Ton } N_2$ ) limitó su amplia aplicación en la industria.

El *proceso de cianamida de calcio* fue desarrollado por Adolph Frank<sup>5</sup> y Nikodem Caro<sup>6</sup> en 1898 y establecido comercialmente en 1910. El proceso está basado en la formación de cianamida de calcio a través de la reacción del carburo de calcio (recuperado de los hornos de carburo a partir del coque y cal) con nitrógeno (ecuación 1).



Después, la cianamida de calcio es descompuesto con agua para formar amoniaco. El proceso era muy ineficiente, consumiendo  $190 \text{ GJ/Ton } NH_3$ . En 1934, el 11% de la producción mundial de nitrógeno, dos millones de toneladas anuales, se fabricaban por medio de este proceso y continuaron operando después de la Segunda Guerra Mundial.

La *síntesis catalítica de amoniaco* a partir de nitrógeno e hidrógeno comenzó su desarrollo con los estudios del equilibrio químico del amoniaco por Fritz Haber<sup>7</sup> (1900) y los problemas de la síntesis de amoniaco por parte de Friedrich Wilhelm Ostwald<sup>8</sup> y Walther Hermann Nernst<sup>9</sup>. En 1908, Haber diseñó el proceso que serviría como base para la manufactura industrial del amoniaco en el que se describía que la cantidad de amoniaco formado en un solo paso del gas de síntesis a través del catalizador no era de interés comercial, por lo que el amoniaco formado era separado por condensación, mezclado con

---

<sup>5</sup> Ingeniero, químico y empresario alemán (1834 – 1916), conocido por descubrir los usos de la potasa y la creación de su industria.

<sup>6</sup> Empresario y químico industrial (1871 – 1935) conocido por ser coinventor del proceso Frank-Caro.

<sup>7</sup> Químico alemán (1868 – 1934) galardonado con el Premio Nobel de química en 1918 por el desarrollo de la síntesis de amoniaco. También es conocido como el “Padre de la química de guerra” por sus trabajos en el desarrollo del uso del cloro y otros gases venenosos como armas durante la Gran Guerra.

<sup>8</sup> Químico alemán (1853 – 1932) galardonado con el Premio Nobel de química en 1909 por sus trabajos de catálisis, equilibrio químico y velocidad de reacción.

<sup>9</sup> Físico y Químico alemán (1864 – 1941) galardonado con el Premio Nobel de química en 1920 por sus cálculos de la afinidad química, utilizados en la Tercera Ley de la Termodinámica.

una nueva fuente de gas de síntesis y recirculado por medio de un compresor hacia el reactor que contenía el catalizador (Patente alemana DRP 235 421).

Ese mismo año Haber se acercó a BASF (Badische Anilin and Soda Fabrik) para la realización del proceso a nivel industrial, proyecto que corrió a cargo de Carl Bosch<sup>10</sup> y que en septiembre de 1913 comenzaría su producción en Oppau, Alemania con 30 *Ton NH<sub>3</sub>/día*. Entre 1916 y 1917 su capacidad se incrementó a 250 *Ton NH<sub>3</sub>/día* gracias a una serie de expansiones. En 1917 se construyó la segunda planta con una capacidad de 36,000 *Ton NH<sub>3</sub>/año* en Leuna, Alemania. Finalmente más extensiones llegarían a una producción de 240000 *Ton NH<sub>3</sub>/año*, comenzando así la producción a nivel mundial después de la Gran Guerra.

Usando el proceso Bosch – Haber y gas de productores basados en coque y/o del horno de coque como fuente de hidrógeno, se construyeron varias plantas basadas en la licencia de BASF en Inglaterra, Francia, Italia, entre otros a finales de los años 30's. Por tal motivo, las plantas de amoníaco tenían que estar cerca de las plantas de acero. Pero con el progreso de la tecnología la gasificación del carbón comenzó a ser usado como fuente principal de hidrógeno en Europa hasta la década de los 50's.

En Estados Unidos, el proceso de gasificación de carbón fue remplazado por la reformación con vapor de hidrocarburos debido a la existencia de grandes cantidades y los bajos precios del gas natural, lo que permitió aumentar el tamaño de las plantas de producción de amoníaco. En 1953 M. W. Kellogg Company puso en servicio una planta con una capacidad de 165 *ton NH<sub>3</sub>/día* para Shell Chemical. A finales de los años 50's entraron en servicio las primeras plantas con una capacidad de 300 *ton NH<sub>3</sub>/día*.

En 1965 entró en funcionamiento la primera planta de comercialización a gran escala con un solo tren de intercambiadores de calor en la Ciudad de Texas, construida por M. W. Kellogg Company para Amoco con una capacidad original de 600 *ton NH<sub>3</sub>/día*. La filosofía del diseño fue hacer a la planta energéticamente sustentable debido a un alto grado de integración energética. Esto permitió una reducción del consumo de la materia prima y los

---

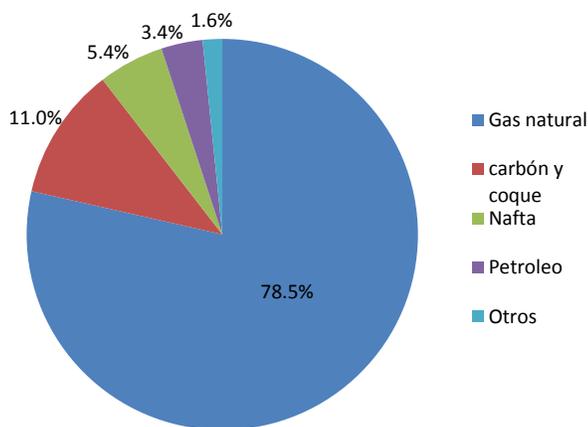
<sup>10</sup> Ingeniero y químico alemán (1874 – 1940) galardonado con el Premio Nobel en 1931 por su contribución a la invención de los procesos químicos a altas presiones.

costos de inversión haciendo posible el aumento de la producción a nivel mundial en los años subsecuentes.

Hasta 1960, la manufactura de fertilizantes estaba dominada por los países desarrollados pero el surgimiento de las plantas alimentadas con gas natural de un solo tren de intercambiadores permitió que los países en desarrollo también comenzaran su producción de fertilizantes. Para 1990, los cuatro principales productores y consumidores de fertilizantes nitrogenados eran la Unión Soviética, China, Estados Unidos e India, pero la creciente competencia y el aumento de los precios de la materia prima obligó a las empresas, y a la ingeniería, a mejorar sus procesos con la intención de hacerlos más eficientes energéticamente. Actualmente, el amoniaco sintético se ha convertido en una materia prima a granel cuya producción actual excede las 150 millones de toneladas anuales.

## ***1.2 Tipos de materia prima para la fabricación de amoniaco.***

Antes de la Segunda Guerra Mundial, la producción de amoniaco era de  $3(10^6)ton/año$ , del cual el 90% se fabricaba a partir de carbón y coque. Para 1960 en los Estados Unidos se fabricaban cerca de  $16(10^6)ton/año$  usando gas natural mientras que en otros países desarrollados la principal materia prima usada era la nafta debido a sus bajos precios.



**Figura 2. Principales materias primas para la producción de amoniaco en 1990.**

Las plantas alimentadas por nafta se hicieron más populares con el desarrollo del proceso de reformación con vapor para nafta de ICI (Imperial Chemical Industries); sin embargo,

muchas de estas plantas tuvieron que cerrar debido al incremento en los precios de la nafta durante la crisis del petróleo de 1973. Finalmente, desde 1975, la principal materia prima utilizada en las nuevas plantas de amoniaco fue el gas natural, con cerca del 78% de la producción mundial de amoniaco en la última década del siglo XX (Figura 2).

Actualmente la cantidad de reservas y los bajos costos de inversión representan una oportunidad para los países en desarrollo que ha permitido que el gas natural se haya convertido en la principal materia prima para la fabricación de amoniaco.

### 1.2.1 Gas natural

Los hidrocarburos pesados tienen mayor valor para la producción petroquímica o para su venta como gas licuado de petróleo (LPG) que el metano. Por esta razón, estos productos son vendidos de manera separada y el término *gas natural* hace referencia a la fracción que contiene mayormente metano con pequeños porcentajes de etano e hidrocarburos pesados.

El gas natural es clasificado como *asociado* y *no asociado*. El gas natural asociado se presenta con el petróleo crudo; es liberado del petróleo cuando la presión es liberada en las plantas de separación de gas y petróleo. Su composición puede variar en función de la presión a la que opere el separador (Tabla 1). Debido a que el metano es el más volátil puede ser liberado a relativamente altas presiones. Aunque también en liberaciones a bajas presiones, primero es liberado el metano y posteriormente los gases menos volátiles (etano, propano y butano) son recolectados de manera separada.

Para la fabricación de amoniaco es preferible utilizar metano que hidrocarburos pesados debido a que todo el carbono contenido en la materia prima es convertido a monóxido y dióxido de carbono, los cuales pueden ser removidos del gas de síntesis. Gracias a la menor relación carbono:hidrógeno en el metano, las unidades de purificación en la sección de preparación del gas de síntesis son menores y menos costosas.

Sin embargo, en los complejos en los que utiliza el amoniaco para fabricar urea, la cantidad de  $CO_2$  contenida en la alimentación de metano puede no ser suficiente. La urea requiere una razón  $CO_2:NH_3$  de 1:2; mientras que en la producción de amoniaco por reformación de metano puro la razón  $CO_2:NH_3$  es de 7:16. En estos casos es recomendable

que el gas natural contenga suficientes hidrocarburos pesados para suministrar el  $CO_2$  suficiente para la fabricación de urea.

Tabla 1. Composición promedio de una muestra representativa de gas natural.

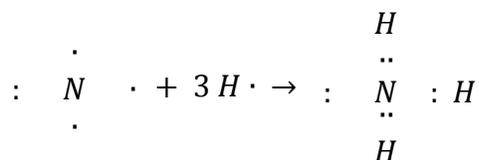
Componente	% v/v	
	En boca del pozo	Entregado por gaseoducto
$CH_4$	75.9	93.3
$N_2$		2
$Ar$		0.4
$CO_2$	7.3	0.01
$H_2S$	8.9	< 5 ppm
$C_2H_6$	3.3	3.3
$C_3H_8$	1.2	0.9
$C_4H_{10}$	0.8	0.2
$C_5H_{12}$	0.5	0.01
$C_6H_{14}$	2.3	

La composición del gas natural asociado y no asociado varía ampliamente. El gas natural de depósitos no asociados puede ser cercano al metano puro. En otros depósitos puede contener altos porcentajes de  $CO_2$  y  $H_2S$ , también pueden contener  $N_2$  y  $He$ . Normalmente el  $CO_2$  y  $H_2S$  son removidos del gas natural para evitar la corrosión de los ductos.

## 1.3 Amoniaco

### 1.3.1 Propiedades físicas

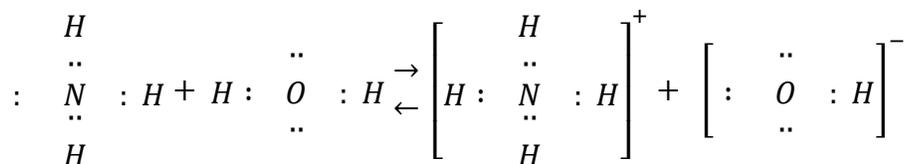
Acorde a su número atómico, el nitrógeno cuenta con 7 electrones de valencia. Un par de electrones corresponden al estado fundamental 1s y los 5 restantes a los 4 orbitales con el número cuántico principal 2. De ellos, un par de electrones corresponden al orbital 2s y los 3 electrones no apareados restantes ocupan los orbitales faltantes  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ . Estos electrones no apareados pueden formar un par electrónico enlazándose con el electrón 1s de 3 átomos de hidrógeno. De este modo se completa el octeto de Lewis



El átomo de nitrógeno se encuentra en la cima de la pirámide sobre la base triangular formada por los tres átomos de hidrógeno. El ángulo formado por átomos de hidrógeno H – H – H es de 60° mientras que el formado por los átomos H – N – H es de 107°. Los enlaces nitrógeno – hidrógeno tienen una contribución iónica debido a la mayor electronegatividad del nitrógeno con respecto al hidrógeno. Debido a la polarización de los enlaces y la asimetría del arreglo molecular, la molécula de amoníaco tiene un momento dipolar de 1.5 Debye.

Debido a que la molécula de amoníaco posee una configuración electrónica similar a la del agua y que los ángulos de sus enlaces son similares (ángulo del enlace del vapor de agua 105° y un momento dipolar de 1.84 Debye), ambos se comportan de manera similar en muchas reacciones. Ambos son diamagnéticos.

La constante dieléctrica es de aproximadamente 15 y mayor que la de muchos gases condensados, por consecuencia, posee la habilidad de disolver muchas sustancias. Además, la molécula de amoníaco con un par de electrones libres puede combinarse con un protón, resultando un tetraedro con el nitrógeno situado en el centro y cada arista ocupada por un hidrógeno; cada uno con un comportamiento idéntico, distribuyendo el exceso de carga positiva entre todos los átomos, incluido el nitrógeno.



### 1.3.2 Propiedades químicas

El complejo iónico  $NH_4^+$  resulta de la adición de un protón de amoníaco. Este ión de amonio es similar a los iones de metales alcalinos en su alcalinidad y en sus atributos para formar sales. El ion de amonio  $NH_4^+$  ha sido aislado solo en la forma de su amalgama, el cual precipita la mayoría de los metales nobles, como el cobre, cadmio y zinc, de sus soluciones. Las soluciones de amonio en amoníaco líquido son azules y usualmente exhibe propiedades similares a las soluciones de amoníaco líquido de sodio y potasio. Las sales de amonio se pueden formar por la reacción con ácidos en soluciones acuosas o en fase gas.

Las soluciones acuosas de amoníaco reaccionan como bases débiles, sin embargo, el equilibrio está fuertemente desplazado hacia el lado del amoníaco libre; lo cual se puede deducir por el valor de la constante de equilibrio a 18 °C,  $K'_{NH_3} = 1.75(10)^{-5}$ . A 18 °C una solución uno normal de amoníaco posee un pH de 11.77.

El amoníaco se oxida con oxígeno, dependiendo de las condiciones, a NO (con un exceso de aire para ajustar una concentración de amoníaco entre 9.5% y 11.5%) o a nitrógeno y agua. En superficies alcalinas como el óxido de calcio (cal viva) o de sodio, las mezclas de aire y amoníaco son oxidadas a 350 °C a nitrito y, posteriormente, nitrato de amonio sin pérdidas. El amoníaco gaseoso reacciona violentamente con óxido de nitrógeno para formar nitrógeno, agua y nitrato y nitrito de amoníaco produciendo una explosión iniciada por ignición.

El amoníaco reacciona con monóxido de carbono, metano o carbón a altas temperaturas y en presencia de materiales con superficie activada para formar cianuro de hidrógeno. Reacciona con  $CO_2$ ,  $SO_3$  y  $P_2O_5$  para formar amidas de ácido carbónico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Iones metálicos pueden reemplazar uno o todos los hidrógenos del átomo de amoníaco para formar amidas, imidas y nitruros. El azufre, fósforo y halógenos pueden ocupar el lugar de los átomos de hidrógeno para formar compuestos halógeno – nitrógeno y haluros de amonio. Además, el amoníaco puede someterse a numerosas reacciones industriales importantes con compuestos orgánicos.

Las reacciones en amoníaco líquido algunas veces proceden en direcciones diferentes de aquellas en agua debido a la diferencia de solubilidad de muchas sales entre el agua y amoníaco.

En el amoníaco líquido, las sales de amonio tienen un comportamiento ácido y las amidas metálicas un comportamiento básico. La reacción de las sales de amonio con las amidas metálicas en el amoníaco líquido es análoga a la neutralización de un ácido con una base en el agua. Los calores de neutralización en amoníaco son también mayores que en el agua.

La habilidad del amoníaco líquido para disolver metales alcalinos y alcalinotérreos ha sido conocida por mucho tiempo; en soluciones concentradas los metales en gran medida permanecen en estado metálico. Estas soluciones permiten la preparación de muchos compuestos que de otra manera serían muy difíciles de obtener.

## **1.4 Justificación**

Actualmente el amoníaco es un producto básico a granel de la industria química cuya producción está fuertemente ligada a la fabricación de fertilizantes. Se estima que el crecimiento de la población mundial hará que la demanda actual de este *commodity* aumente en los próximos años y es necesario que las plantas industriales tengan un consumo energético menor que les permita producir mayores cantidades de producto a menores costos.

En México, Petróleos Mexicanos tiene en operación varias plantas de producción de amoníaco, las cuales fueron modernizadas a principios de este siglo. Adicionalmente, la composición del gas natural que se suministra a estas plantas ha variado sustancialmente con respecto al que se utilizó para su modernización. Por ello, es necesario realizar un estudio de las condiciones actuales de operación y presentar algunas modificaciones al diseño con la finalidad de reducir su consumo de energía.

En este trabajo se analiza la planta mexicana Amoníaco IV ubicada en Cosoleacaque, Veracruz con una capacidad de 450, 000 toneladas anuales.

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Objetivo General**

Demostrar que es posible modificar el diseño de la sección de preparación del gas de síntesis (figura 3) de la planta mexicana Amoníaco IV ubicada en Cosoleacaque, Veracruz para obtener una operación más económica energéticamente.

### **1.5.2 Objetivos Particulares**

1. Reproducir el proceso de preparación del gas de síntesis en el simulador AspenHYSYS Versión 8.2.
2. Establecer los parámetros de operación de los equipos de proceso principales para reproducir los valores obtenidos con los datos de diseño.
3. Establecer los parámetros de operación para reproducir los datos de operación reales de la planta bajo las condiciones de operación reales.

4. Obtener una integración energética que nos permita reducir el consumo de combustible utilizado para calentamiento aplicando la tecnología del Punto Pinch.
5. Evaluar la posibilidad de introducir un pre-reformador o un Sistema Reformador-Intercambiador para la optimización de la planta.

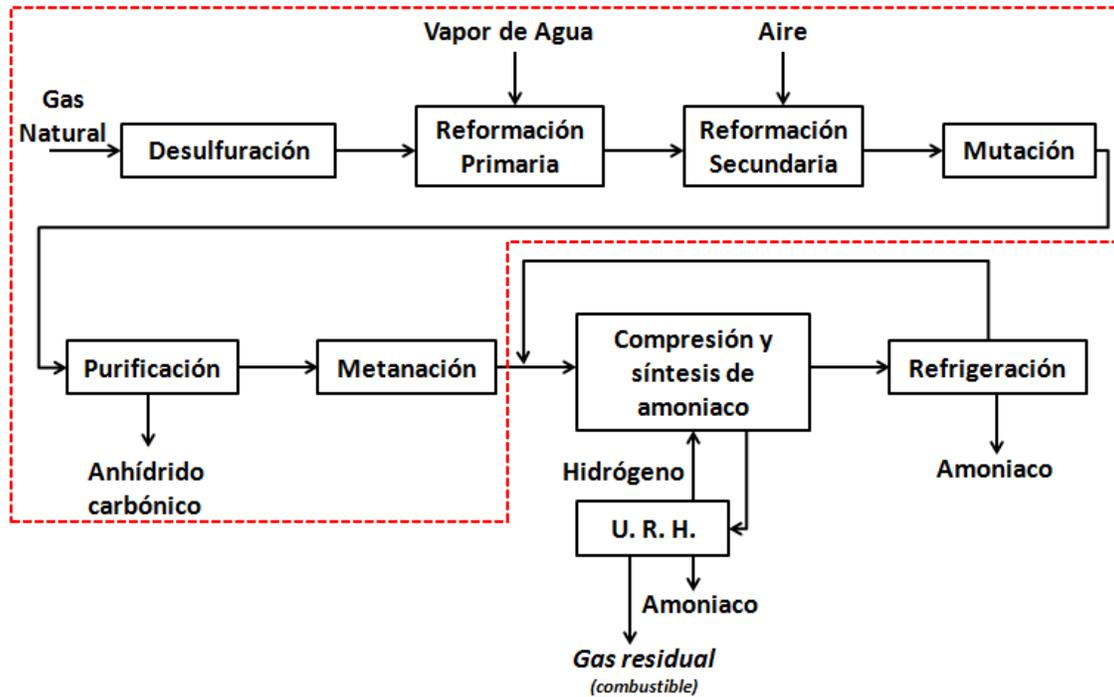


Figura 3. Diagrama de bloques de la planta de producción de amoníaco ubicada en Cosoleacaque, Veracruz.  
La parte indicada entre líneas punteadas corresponde a la sección de estudio del presente proyecto.

## Capítulo 2 Síntesis del amoniaco

El término *síntesis de amoniaco* hace referencia al proceso industrial de producción de amoniaco compuesto por toda la planta (figura 4). En la actualidad, el proceso de desarrollo de mejoras y resolución de problemas de diseño y operación ya no son estudiados de manera aislada; para una apropiada resolución es necesario tomar en cuenta la integración total de la planta.

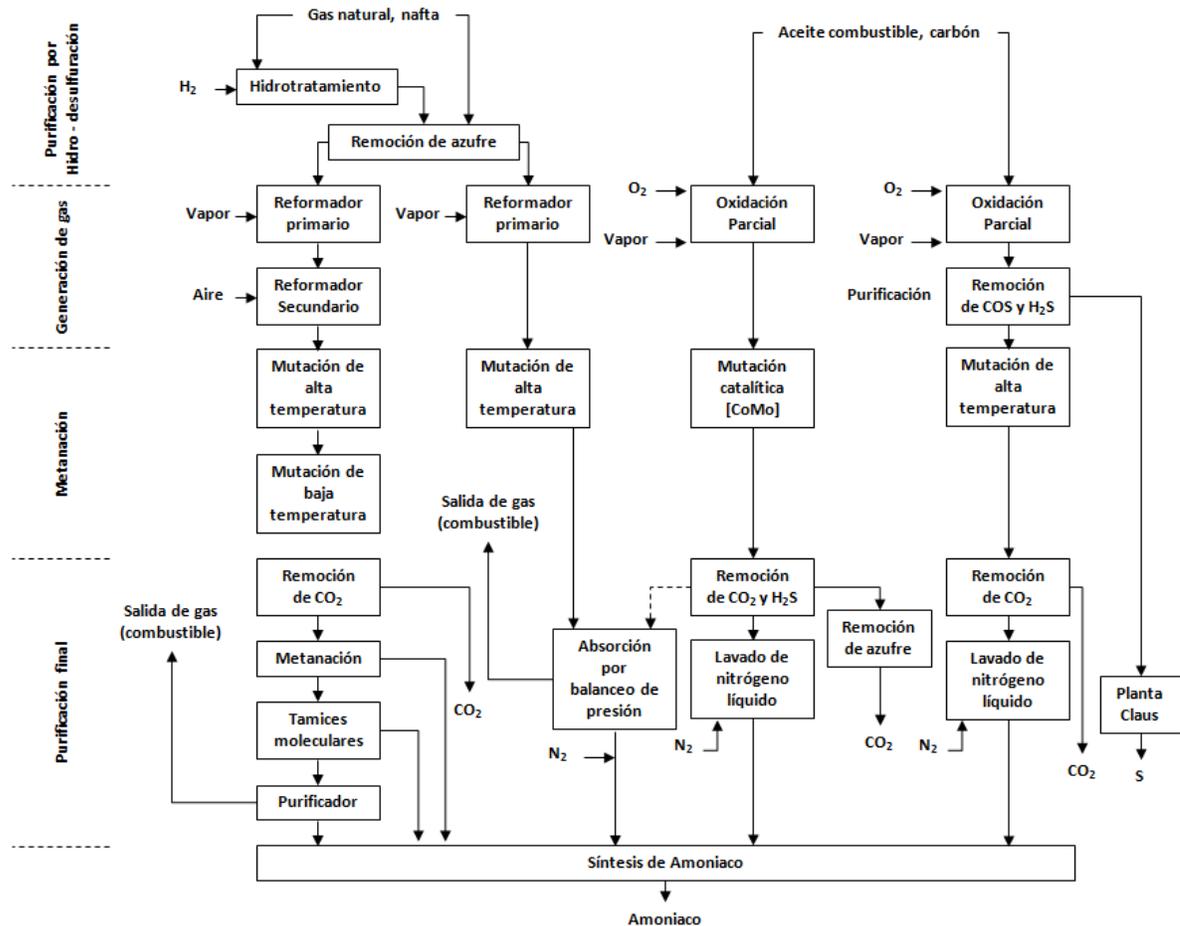


Figura 4. Pasos de los procesos de generación y purificación de gas de síntesis dependiendo la materia prima utilizada.

El proceso completo de la producción industrial de amoniaco puede ser dividido en 4 etapas:

1. Preparación del gas de síntesis.

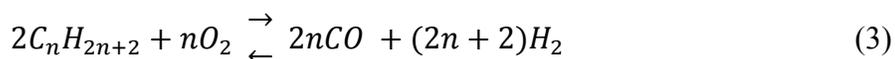
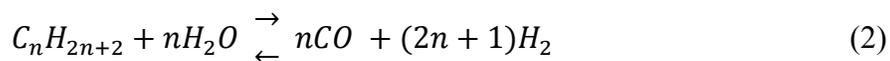
- a. Pre tratamiento y generación del gas de síntesis.
  - b. Conversión del monóxido de carbono (mutación).
  - c. Purificación del gas de síntesis.
2. Compresión.
  3. Síntesis del amoníaco.
  4. Recuperación de hidrógeno del gas de purga.

El proceso de generación del gas de síntesis se puede realizar por dos vías: *el proceso de reformación con vapor* o *el proceso de oxidación parcial* (figura 4). En el presente texto se detallará el proceso de reformación con vapor debido a que el caso de estudio utiliza esta tecnología.

## 2.1 Preparación del Gas de Síntesis

La meta de esta sección es la de preparar una mezcla gaseosa tan pura como sea posible de nitrógeno e hidrógeno con una relación estequiométrica de 1:3 usando como materia prima agua, aire y una fuente de carbono que contenga hidrógeno y nitrógeno. Usualmente el carbono y el hidrógeno son suministrados a partir de una materia prima como tal mientras que las fuentes del nitrógeno y el vapor de agua serán el aire y el agua.

La reacción de hidrocarburos, carbón o coque con agua, oxígeno y aire (o una mezcla de estos) es conocida como gasificación y produce una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Los hidrocarburos ligeros como el gas natural o la nafta (hasta C11) reaccionan con vapor de agua como lo indica la ecuación 2, a este proceso se le conoce como *Reformación con vapor*. Por otra parte, la gasificación de hidrocarburos pesados, coque o carbón se lleva a cabo de acuerdo a la ecuación 3 a altas temperaturas y se denomina *Oxidación parcial*.



Otra reacción al equilibrio adicional que se presenta en el proceso de gasificación es la *reacción de mutación* (ecuación 4). A pesar que la reacción hacia el lado derecho es favorecida por las bajas temperaturas, esta es responsable del contenido inicial de carbono

del gas de síntesis bruto. Para maximizar la producción de hidrógeno esta reacción se lleva a cabo en un paso separado sobre un diferente catalizador a una temperatura menor que la del paso de gasificación. La energía de enlace hidrógeno – oxígeno en el agua es mayor que la energía de enlace hidrógeno – carbono en los hidrocarburos. La entalpía positiva por mol de hidrógeno, por lo tanto, disminuirá a medida que la proporción de hidrógeno aportado por el material de alimentación aumente.



El gas natural consiste principalmente en metano, por lo que es la materia prima más rica en hidrógeno y la mejor energéticamente para la ruta de la reformación con vapor. En la ruta de oxidación parcial se produce menos hidrógeno en el paso de gasificación primario y el gas de síntesis bruto tiene un mayor contenido de CO. La composición del gas de síntesis estará fuertemente influenciada por la materia prima y la tecnología aplicada.

### 2.1.1 Desulfuración

La reacción de reformación debe de llevarse a cabo en un ambiente libre de potenciales “venenos” (compuestos de azufre) que puedan afectar al catalizador. Por esta razón, el azufre es retirado de la alimentación mediante un proceso de hidrodeshulfuración que generalmente se compone de dos partes: las torres de carbono y las cámaras de guarda.

Las torres de carbono contienen un lecho de carbono activado y su función es la de retener por adsorción los compuestos de azufre de bajo punto de ebullición: sulfuros de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y otros disulfuros, mercaptanos y tiofenos.

Durante las cámaras de guarda se llevarán a cabo las reacciones de hidrodeshulfuración de los compuestos de azufre a altas temperaturas catalizadas con un catalizador a base de cobalto y molibdeno (CoMo) para formar ácido sulfhídrico (ecuaciones 5 a 8).



Posteriormente, el ácido sulfhídrico reaccionará con el óxido de zinc contenido en las cámaras de guarda para formar sulfuro de zinc y agua (ecuación 9). Es importante recalcar que el óxido de zinc no es un catalizador sino un reactante, por lo que se irá consumiendo conforme circule el gas natural y será necesario remplazarlo para evitar el envenenamiento por azufre.



### 2.1.2 Proceso de reformación con vapor

El proceso de generación del gas de síntesis estará determinado por la materia prima. El proceso de reformación con vapor es el proceso casi universalmente empleado para el gas natural y la nafta y en el presente texto se describirá este proceso por ser el utilizado en el caso de estudio.

La reacción general para la reformación con vapor de hidrocarburos está representada en la ecuación 2 pero como el metano es el principal componente del gas natural, esta ecuación se puede definir como lo indica la ecuación 10.



Debido al equilibrio, la reacción de mutación (ecuación 4) se lleva a cabo durante la reformación con vapor, por lo que podemos deducir la reacción formal completa como lo indica la ecuación 11.



Las reacciones de reformación requieren de un catalizador y alta temperatura para lograr una buena conversión de los hidrocarburos en hidrógeno. Para lograr la relación estequiométrica hidrógeno/nitrógeno para la síntesis del amoníaco la reacción de reformación se llevará a cabo en dos etapas: el *reformador primario* y el *reformador secundario*.

### 2.1.2.1 Reformador primario

El reformador primario tiene como objetivo principal maximizar la conversión del metano contenido en el gas natural con un mínimo consumo de combustible para prevenir la deposición de carbón en los tubos que contienen el catalizador.

Esta unidad de proceso consiste en 200 a 400 tubos de 10 a 13 m de largo con un diámetro interno de 75 a 140 mm y un espesor de pared de 11 a 18 mm cargados con el catalizador de níquel y colocados en la caja de un horno en la cual el calor necesario para la reacción es transferido por radiación hacia los tubos. El material estándar de los tubos era una aleación de cromo y níquel HK 40, sin embargo han surgido nuevas aleaciones que contienen niobio, titanio o zirconio, las cuales poseen mejores propiedades a altas temperaturas y una mayor resistencia a la ruptura por arrastre.

El calor necesario para las reacciones de reformación es generado por los quemadores normalmente alimentados por un combustible gaseoso. De acuerdo a la disposición de los quemadores, el reformador primario se puede clasificar como encendido superior, encendido lateral, de pared adosada o, aunque menos común, quemadores de encendido de fondo. La caja del horno está conectada a un banco de convección en el cual la energía calorífica de los gases de combustión es usada en diferentes etapas del proceso, entre ellas, el calentamiento del aire alimentado al reformador secundario, el precalentamiento de la alimentación de hidrocarburos y agua, el precalentamiento del aire de combustión y la generación de vapor.

En el horno tubular, los dos elementos más importantes para el desempeño del proceso son la actividad catalítica y la transferencia de calor a través de las paredes de los tubos del reformador. El componente activo del primer reformador catalítico es el níquel, el cual es distribuido finamente sobre el material de soporte como cristales producidos por la reducción del óxido de níquel con un contenido de 15 a 25% de óxido de níquel no reducido. Los materiales de soporte de los catalizadores son  $\alpha$ -alúmina, aluminato de calcio y espinela de alúmina – magnesio. La alúmina es el soporte predominante para el gas natural como materia prima. El aluminato de calcio es todavía utilizado a nivel mundial debido a su alcalinidad natural que ayuda a suprimir la deposición de carbón cuando la materia prima es nafta.

También es importante el efecto del tamaño y la geometría del catalizador puesto que influirá en la transferencia de calor y consecuentemente en su desempeño. La fuerte dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura de la superficie del catalizador

enfatisa la necesidad de una transferencia de energía eficiente sobre el catalizador. Por lo tanto, el principal mecanismo de transferencia de calor desde las paredes internas del tubo al gas es la convección y su eficiencia dependerá del correcto flujo de gas sobre la cama catalítica.

En esta etapa es de vital importancia que el suministro de vapor no falle debido a que en ausencia de éste y a temperatura de reformación, los compuestos de carbono se pueden descomponer espontáneamente para formar carbón e hidrógeno siguiendo las reacciones del cracking del metano, la desproporción del CO y la reducción del CO (ecuaciones 12 a 14).



### 2.1.2.2 Reformador secundario

En esta unidad del proceso se introduce el nitrógeno necesario para la síntesis de amoníaco y la reacción de reformación se completa para conseguir un contenido mínimo de metano en la corriente de salida.

Aire comprimido a la presión de operación es inyectado a través de un dispositivo de mezclado (quemador) a alta velocidad (arriba de los 100 m/s) al efluente caliente del reformador primario, el cual está a una menor velocidad ( alrededor de 15 m/s). La turbulencia resultante de la diferencia de velocidades y densidades de los gases produce el mezclado. Como el gas de proceso está por encima de su temperatura de auto ignición, la ignición ocurre cuando las dos corrientes se mezclan (ecuaciones 4 y 15).



En contraste con el proceso de combustión estándar, el combustible está en exceso del oxidante. Generalmente solo el 20% del gas de proceso es quemado para calentar el restante 80% a la temperatura requerida para la reacción de reformación adiabática en el catalizador (ecuación 10). La actividad del catalizador y las dimensiones de la cama catalítica deben ser suficientes para alcanzar un cercano aproximamiento al equilibrio.

El catalizador del reformador secundario tradicionalmente tiene la forma de un anillo de Rasching y el contenido de níquel es más bajo que en el catalizador del reformador primario (5 a 10%), por lo que, junto con mayores tasas de sinterización, presenta una menor actividad.

### **2.1.2.3 Condiciones de operación**

La reformación con vapor del metano es una reacción endotérmica y procede con un incremento en el volumen siendo *la temperatura, la relación vapor/carbono (V/C) y la presión de reformación* las variables de operación más importantes.

Normalmente el gas natural se encuentra sometido a altas presiones y la reacción de reformación tiende a producir un aumento de volumen, por lo que se pueden obtener importantes ahorros de energía de compresión realizando el proceso en condiciones de altas presiones. Sin embargo, esto es termodinámicamente desfavorable: un aumento de presión reduciría la conversión de metano debido al aumento de volumen generado por la reacción. Para compensar esto, se necesitará una temperatura de operación más elevada, la cual estará limitada por el material del tubo del reformador.

Relaciones V/C más altas tienen un efecto benéfico en la concentración de metano al equilibrio y puede mitigar en cierta medida la influencia negativa del aumento de presión, pero el consumo energético será mayor. A pesar de ello, existen razones adicionales para aplicar una razón V/C más alta. Primero, esto previene la deposición de carbón en el catalizador, lo cual no solo incrementa la caída de presión sino también reduce su actividad catalítica. Como esto puede disminuir la rapidez de reacción, el resultado puede ser un sobrecalentamiento local de los tubos del reformador y una prematura falla de las paredes. Segundo, se provee el vapor necesario para la reacción de mutación. Tercero, reduce el riesgo de la carburación del material del tubo.

Generalmente, el gas alimentado es mezclado con vapor de agua con una razón V/C entre 2.5 y 4.5. Se precalienta y se hace circular por los múltiples tubos del reformador primario a una presión superior a las 4 MPa y una temperatura arriba de 950 °C. Cuando se usa nafta como materia prima la mezcla hidrocarburos – vapor se hace reaccionar a una temperatura entre 400 y 500 °C.

Dependiendo de la presión, la temperatura y la razón V/C, el metano residual del efluente del reformador primario se encuentra entre 7 y 10%. El gas que sale del reformador primario se encuentra a una temperatura de alrededor de 850 °C y es combinado con una corriente de aire precalentada. Tras la auto ignición producida al mezclarse las corrientes la temperatura alcanza los 1200 °C y la reacción de conversión del metano puede ocurrir adiabáticamente hasta obtener en el gas de salida del segundo reformador un porcentaje de metano residual entre 0.2 y 0.3% v/v. Durante el proceso en el segundo reformador la temperatura decrece hasta los 1000 °C.

### **2.1.3 Conversión del monóxido de carbono (mutación)**

Como la síntesis de amoníaco solo necesita nitrógeno e hidrógeno, todos los óxidos de carbono deben de ser removidos del gas de síntesis bruto. Dependiendo de la materia prima utilizada y la tecnología aplicada, el porcentaje de monóxido de carbono se encuentra entre el 10 y el 50% v/v y una cantidad variable de dióxido de carbono. Por medio de la reacción de mutación (ecuación 4), el monóxido de carbono es transformado a dióxido de carbono, el cual es fácilmente removido y adicionalmente produce hidrógeno. La reacción es prácticamente independiente de la presión pero es exotérmica, por lo que se verá favorecida por las bajas temperaturas. De acuerdo a la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de mutación, se pueden identificar dos unidades de operación: *mutador de alta temperatura* y *mutador de baja temperatura*. En la práctica se suele usar ambos tipos, usualmente colocados en serie, primero el mutador de alta y luego el de baja temperatura.

#### **2.1.3.1 Mutador de alta temperatura**

En esta etapa el óxido de hierro (III) ( $Fe_2O_3$ ) es utilizado como catalizador con un contenido del 5 al 10 % de óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ). Durante la operación, el catalizador es reducido a magnetita ( $Fe_3O_4$ ). El catalizador está activo a una temperatura entre 300 y 500 °C. Al final de esta unidad se obtiene un contenido aproximado de CO residual de 3%.

En esta operación es necesario un exceso de vapor no solo por razones termodinámicas, sino también para evitar reacciones indeseadas. La disminución del exceso de vapor puede

reducir la magnetita parcialmente en hierro metálico, lo que genera las condiciones para que se lleve a cabo la reacción de Boudouard (ecuación 16).



Esto resulta en la deposición de carbono dentro de las partículas de catalizador, causando su desintegración. Además, se formará carburo de hierro, el cual sirve como catalizador para la formación de metano e hidrocarburos pesados.

La cantidad mínima de exceso de vapor depende de la relación  $CO/CO_2$ , valores bajos de la relación permiten un exceso de vapor más bajo. En una planta convencional el valor de la razón  $CO/CO_2$  se encuentra entre 1.65 y 2.13 con una relación V/C en el reformador primario de 3:1.

### **2.1.3.2 Mutador de baja temperatura**

El desarrollo de los catalizadores a base de cobre – zinc hicieron posible la operación a temperaturas entre los 200 y 240 °C que permiten alcanzar concentraciones residuales de CO entre los 0.1 y 0.3 % v/v.

El catalizador utilizado en el mutador de baja temperatura consiste de 40 a 55% de óxido de cobre, 20 a 30% de óxido de zinc y balanceado con alúmina. El óxido de cobre es distribuido sobre la superficie del catalizador en forma de finos cristales separados entre ellos por los cristales de óxido de zinc y alúmina. El tamaño de los pellets comerciales del catalizador se encuentra entre los 6.4 x 3.2 mm y 3.5 x 3 mm, con un área superficial entre 60 y 120  $m^2/g$  con un volumen de poro entre los 0.35 y 0.45  $mL/g$ .

### **2.1.4 Purificación del gas de síntesis**

#### **2.1.4.1 Remoción de dióxido de carbono**

En esta etapa, el dióxido de carbono y el monóxido de carbono residual deben de ser removidos porque, además de ser inservibles en las próximas etapas, son venenos para el catalizador utilizado en la sección de síntesis del amoníaco.

El método estándar para la remoción de  $CO_2$  del gas de síntesis es utilizar un solvente capaz de disolver una cantidad de  $CO_2$  a una velocidad suficiente, usualmente a contracorriente en una columna equipada con platos o empaques. El solvente cargado con  $CO_2$  es flasheado en pasos a presión atmosférica y posteriormente es calentado y regenerado en una columna de lavado antes de ser recirculado a la columna de absorción.

Actualmente existe una gran variedad de solventes que se pueden categorizar como solventes físicos y solventes químicos. En los solventes físicos el  $CO_2$  se disuelve sin formar un compuesto químico, con lo que se puede recuperar el solvente por simple flasheo. En los solventes químicos el  $CO_2$  forma un compuesto químico que necesita ser calentado para su descomposición. A bajas presiones parciales del dióxido de carbono, los solventes químicos absorben sustancialmente mayor cantidad de  $CO_2$  que los solventes físico. A altas presiones parciales de dióxido de carbono, los solventes físicos tienen una mejor capacidad que los solventes químicos, alcanzando un valor aproximado a la saturación.

Los solventes químicos son soluciones acuosas de carbonato de potasio o alcanolaminas con un activador adicional para promover la transferencia de masa y, en algunos casos, inhibidores para limitar o prevenir los procesos de corrosión. Aminas primarias y secundarias, como la monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA), exhiben una gran transferencia de masa para el  $CO_2$  pero tiene una demanda energética alta para su regeneración. Por tal razón, las aminas terciarias, como la metildietanolamina con un activador, han comenzado a utilizarse actualmente. Para el caso de los disolventes físicos se usan mezclas de poliglicol éter, N-metil-pirolidona, metanol, carbonato de propileno y sulfolano con aditivos.

#### **2.1.4.2 Sistemas basados en etanolaminas: Proceso MEA**

Algunos compuestos orgánicos del grupo de las etanolaminas, con la fórmula general  $R_nN(C_2H_5OH)_{3-n}$  donde R puede ser un hidrógeno o un grupo alifático, han sido usados exitosamente como soluciones acuosas en la remoción de  $CO_2$ .

La monoetanolamina (MEA) fue introducida en 1943 para la purificación del gas de síntesis de amoníaco y fue utilizado como principal solvente durante mucho tiempo hasta el desarrollo de los procesos de remoción con MDEA y potasa caliente. La principal ventaja

del uso de la solución de MEA fue que se podía alcanzar un realmente bajo contenido de  $CO_2$  residual en el gas tratándolo a través de una muy simple y barata configuración del proceso; sin embargo, la demanda energética para la regeneración de la solución era elevada.

Otra desventaja era que el carbamato formado en la solución era extremadamente corrosivo por lo que en las primeras unidades del proceso no se podían usar soluciones con un contenido de MEA mayor al 20%. Union Carbide <sup>11</sup> introdujo un inhibidor de corrosión conocido como Amine Guard que reducía drásticamente la corrosión y permitió que la concentración de MEA aumentara al 30% resultando en una mayor remoción de  $CO_2$ . Actualmente existen plantas que usan MEA como solventes en el proceso de remoción de  $CO_2$ , pero esta tecnología se está volviendo obsoleta y está siendo remplazada por procesos más eficientes como el Proceso aMDEA.

### 2.1.4.3 Metanación

Una vez eliminado el monóxido de carbono mediante el proceso de mutación y haber removido el dióxido de carbono con el solvente químico es necesario reducir la concentración de  $CO_2$  a menos de 10 ppm, para lo cual se utiliza el proceso de metanación (ecuación 17 y 18). Las ventajas de la simplicidad y los bajos costos son más importantes que la desventaja del consumo de hidrógeno y la producción de inertes adicionales en la composición del gas enviado a la etapa de síntesis.



La reacción se lleva a cabo sobre un catalizador de níquel soportado a presiones entre 25 y 35 bar y una temperatura de 250 – 350 °C. El contenido de níquel en el catalizador usualmente es del 20 a 40% y la intención del soporte es proveer de una matriz en el cual los cristales de níquel puedan ser dispersados y así prevenir la sinterización durante operaciones prolongadas. Los metales preciosos tienen una excelente actividad como catalizadores en la

---

<sup>11</sup> Union Carbide Corporation es una subsidiaria de The Dow Chemical Company. Es una industria que fabrica productos químicos y polímeros fundada en 1898.

metanación a temperaturas bajas (150 a 175 °C), pero bajo las condiciones de operación usadas en las plantas de reformación con vapor los catalizadores de níquel son más eficientes.

Si el monóxido de carbono y el dióxido de carbono se encuentran en altas concentraciones en esta etapa, la reacción de metanación intensamente exotérmica podría superar los 500 °C rápidamente. Un 1% de  $CO_2$  en una operación adiabática eleva la temperatura en 60 °C y un 1% de CO incrementará la temperatura en 74 °C. Por esta razón, es necesario instalar controles y medidas de seguridad para evitar estas altas temperaturas que dañarían el catalizador o podrían superar la temperatura máxima permitida para la operación del equipo. Por otra parte, los catalizadores de níquel no deben de ser expuestos a gases con contenido de CO a temperaturas debajo de 200 °C debido al riesgo de formación de carbonilo de níquel, el cual es extremadamente tóxico.

## ***2.2 Compresión***

Uno de las características más importantes de la integración energética de corriente única de la reformación con vapor de la planta de amoniaco pionera de M. W. Kellogg en 1963 fue el uso de compresores centrífugos para la función de compresión del gas de síntesis y recirculación, aire de proceso, y refrigeración. La ventaja fundamental de estos equipos es los bajos costos de inversión y mantenimiento y su alta rentabilidad.

En la mayoría de los casos los compresores centrífugos de las plantas de amoniaco (figura 5) son impulsados directamente por turbinas de vapor. Esto evita las pérdidas asociadas con la generación y transmisión de energía eléctrica. Estas turbinas son usualmente turbinas de vapor con una sección de condensación.

La eficiencia global de una planta con compresores centrífugos impulsados por vapor es superior al de una planta con compresores alternativos, como los compresores reciprocantes, además de solo requerir una fracción del espacio que ellos necesitan. Actualmente, la etapa de compresión opera con una eficiencia del 75 % con presiones entre los 155 y 180 bar.

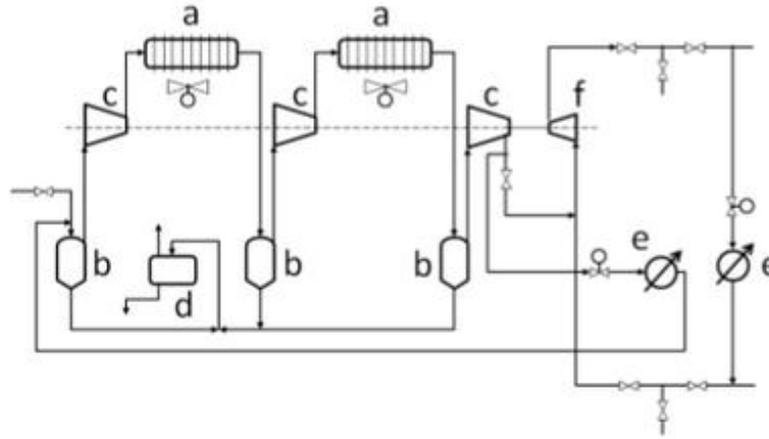


Figura 5. Unidad de compresores centrífugos para la síntesis de amoníaco. a) Enfriadores de aire entre etapas. b) Separadores. c) Etapas de compresión. d) Tambor de purga. e) Enfriadores. f) Compresión de recirculación.

### 2.3 Síntesis del amoníaco

El equilibrio para la reacción de síntesis del amoníaco (ecuación 19) es favorable solo a bajas temperaturas y presiones muy altas. Sin embargo, los catalizadores han permitido condiciones de operación a temperaturas superiores a los 350 °C logrando una conversión del 25 al 35% por paso en un convertidor comercial.



Para lograr conversiones mucho más completas aun, se utiliza el proceso con recirculación de Haber (figura 6). En este sistema el amoníaco formado es removido y el gas que no ha sido convertido es complementado con gas de síntesis fresco y la mezcla se alimenta nuevamente al convertidor.

Usualmente con solo enfriar la mezcla de gas por debajo del punto de rocío del amoníaco y retirando el líquido condensado se puede recuperar todo el amoníaco del gas antes de ser recirculado. El gas que finalmente será recirculado contiene pequeñas cantidades de componentes inertes, como metano y argón, las cuales se mantienen dentro de los niveles deseados mediante una purga de gas.

Si el gas de síntesis está totalmente libre de venenos para el catalizador como el agua y el dióxido de carbono, éste puede ser alimentado directamente al convertidor de síntesis (figura 6 A). Al salir del convertidor, el amoníaco es condensado por enfriamiento y el gas resultante

es realimentado al compresor de recirculación. Este arreglo representa el arreglo más favorable desde el punto de vista energético además de brindar la máxima conversión a amoniaco.

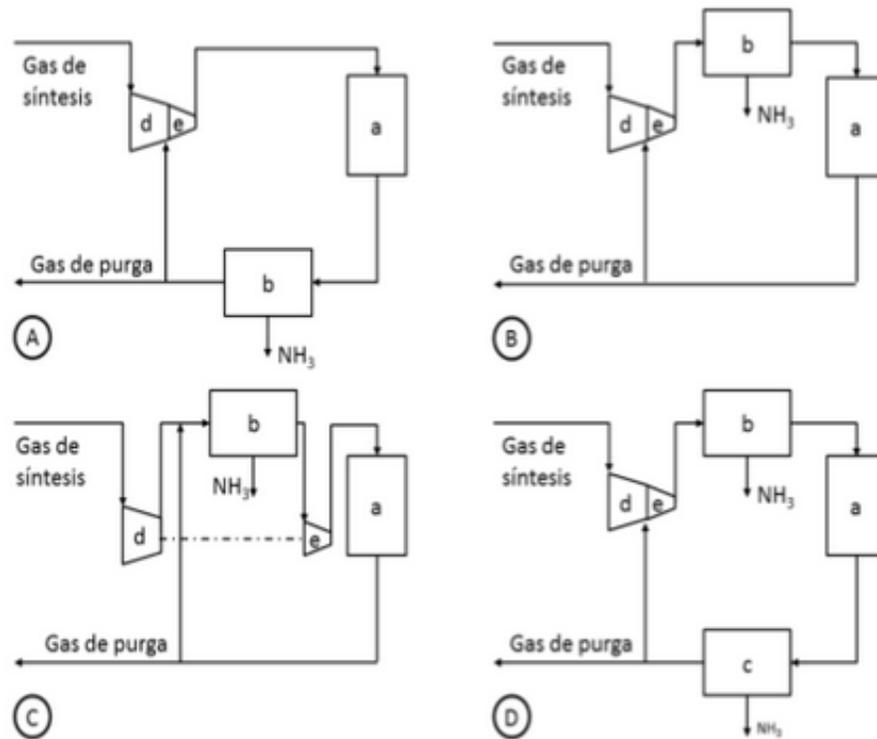


Figura 6. Diagramas de flujo es que máticos de lazos típicos de síntesis de amoniaco.

A) Lazo de síntesis para gas de síntesis seco y puro. B) Recuperación del producto después de la compresión de recirculación. C) Recuperación de producto antes de la compresión de recirculación. D) Dos etapas de condensación de producto.

a) Convertidor de amoniaco con intercambiadores de calor; b) Recuperación de amoniaco por enfriamiento y condensación. c) Recuperación de amoniaco por condensación a temperatura ambiente. d) Compresor del gas de síntesis. e) Compresor de recirculación.

Cuando el gas contiene agua o dióxido de carbono, estos pueden ser completamente absorbidos por el amoniaco condensado. Esto requiere que la etapa de condensación esté completa o parcialmente ubicada entre el suministro del gas de síntesis y el convertidor (figura 6 B). La desventaja de este arreglo es que la concentración de amoniaco se reduce por la dilución y a la entrada del convertidor se tendrá una mayor concentración de amoniaco.

Otra desventaja es que el amoniaco producido debe de ser comprimido junto con el gas de recirculación en el compresor de recirculación.

Para reducir los gastos de energía frecuentemente se usa el compresor de cuatro pasos (figura 6 C). Con esta configuración es posible enfriar el gas de síntesis utilizando agua de enfriamiento o aire inmediatamente antes del mezclado del gas de síntesis y por lo tanto se reducen los gastos energéticos en la refrigeración.

Aplicar una división a la corriente en el paso de enfriamiento para la condensación del amoniaco ofrece ventajas cuando el gas recirculado es comprimido junto con el gas de síntesis (figura 6 D). Esto se aplica especialmente a presiones de síntesis cerca de los 250 bar. A estas presiones se puede recuperar por licuefacción una gran porción del amoniaco formado por enfriamiento con agua de enfriamiento o aire.

La parte esencial del sistema de síntesis consiste en uno o más convertidores en los que se llevará a cabo la transformación del gas de síntesis en amoniaco y en los cuales se deberán de controlar una serie de variables con una gran influencia en su desempeño. De entre ellas, la variable principal que afecta el diseño del circuito de síntesis es la presión seleccionada. Con las altas presiones se incrementan la formación de amoniaco porque favorecen el equilibrio de la reacción hacia los productos. Además, reduce el flujo de gas recirculado y las cantidades de catalizador son menores. Conforme la presión parcial de amoniaco a la salida del convertidor aumenta, la licuefacción del amoniaco se hace más sencilla y una mayor cantidad del calor de condensación se puede remover por enfriamiento con agua o aire, y una menor cantidad de refrigerante en caso de ser necesario. El 20 a 30% de las caídas de presión en el circuito de síntesis se debe a las camas catalíticas, por lo que se recomienda que el tamaño de las partículas del catalizar se encuentre entre el 1.5 y los 15 mm.

El desempeño de los convertidores también se puede ver afectado por el incremento de los gases inertes en el gas de síntesis. El gas de síntesis normalmente contiene grandes cantidades de hidrógeno y nitrógeno, pero también puede contener cantidades pequeñas de metano (de la generación del gas de síntesis), argón (contenido en el aire alimentado al proceso) y helio (del gas natural). Para mantener el nivel adecuado de estos gases inertes en el circuito de síntesis, estos son retirados mediante una corriente de purga. Debido a que a través de esta corriente de purga se pierde una cierta cantidad del costoso gas de síntesis, es necesario una correcta evaluación económica para determinar el nivel apropiado de inertes.

Usualmente, el porcentaje de inertes contenido en el gas de síntesis es menor al 15% v/v, pero en algunas plantas con un convertidor de gas de purga suplementario este porcentaje puede ser de hasta el 30%.

La relación  $H_2/N_2$  también influirá de manera determinante en el desempeño del convertidor. La conversión óptima a altas velocidades espaciales se encuentra a una relación  $H_2/N_2 = 2$ , mientras que a bajas velocidades este valor es de 3. Otra variable de gran importancia es la temperatura debido a que la velocidad de reacción es muy sensible a los cambios de temperatura. Para mantener una máxima velocidad de reacción, la temperatura debe decrecer conforme la concentración en el gas aumenta.

Una parte fundamental del circuito de síntesis es la separación del amoníaco del efluente de los convertidores. Actualmente, la mayoría de las plantas comerciales realizan la separación del amoníaco por condensación. Cuando las presiones de operación son altas, el enfriamiento con agua o aire es suficiente para una separación satisfactoria del amoníaco. En el caso de presiones bajas se requerirán temperaturas por debajo de la ambiente para obtener una adecuada separación.

Las unidades de refrigeración por absorción también han sido usadas para este propósito usando como fluido de operación mezclas de amoníaco – agua. El proceso Haber – Bosch original usaba la absorción por agua, lo que permitía obtener cantidades muy bajas de amoníaco residual en el gas a recircular. Sin embargo, el vapor de agua remanente en el gas afectaba de manera desfavorable la vida útil del catalizador del convertidor. Por esta razón fue necesario incluir un paso de secado y absorción de agua. Para estas unidades se han usado secadores de mallas moleculares para reducir el contenido de agua y amoníaco en el gas hasta niveles aceptables y posteriormente procesarlo en la caja fría.

## ***2.4 Recuperación de hidrógeno del gas de purga***

El gas de purga utilizado como combustible contiene un 60% v/v de hidrógeno y, en vista de la necesidad del ahorro energético como prioridad de una planta, la recuperación del hidrógeno permite realimentarlo al proceso de síntesis reduciendo de esa manera la energía total requerida por tonelada de amoníaco producida y aumentando la capacidad de producción de la planta.

Uno de los procesos más utilizados actualmente es el proceso de recuperación por unidades criogénicas. Para este proceso es necesario que como primer paso sea removido el amoníaco del gas de purga sea por condensación o por lavado con agua. Posteriormente, las mallas moleculares eliminarán las trazas de amoníaco en el gas residual. El gas de purga libre de amoníaco y seco es posteriormente ingresado a la caja fría donde se bajará la temperatura hasta los  $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$  para separar por condensación metano, argón, nitrógeno y helio y obtener un gas rico en hidrógeno.

Finalmente, el gas rico en hidrógeno es calentado y realimentado al proceso de síntesis. Por este proceso es posible recuperar entre el 90 y el 95% del hidrógeno. El gas residual obtenido, una vez que se recupero el hidrógeno, será usado como combustible en el reformador primario.

## ***2.5 Modernización de plantas de amoníaco***

El amoníaco es uno de los productos químicos a granel con mayor producción y su fabricación requiere una energía total entre 35 a 50  $\text{GJ}/\text{ton NH}_3$  dependiendo de la materia prima usada y el proceso adoptado. La recuperación de una relativamente pequeña cantidad de calor puede representar un ahorro energético considerable además de ser ecológicamente favorable debido a la disminución de gases de efecto invernadero y otros subproductos de la combustión. Es por ello que la modernización de los sistemas de ahorro de energía en las plantas existentes y futuras se ha convertido en un punto esencial en los últimos años.

Un mejor manejo de la energía puede ser logrado por dos maneras: pagando menos por unidad de energía (cogeneración de calor y energía mecánica) o reduciendo el consumo de energía por unidad de producto (integración energética de la planta). Para ello se han desarrollado muchos avances tecnológicos que van desde el rediseño de la planta hasta el uso de nuevos equipos y mejores catalizadores.

En las siguientes secciones se presentan algunas de las propuestas tecnológicas que se han propuesto para reducir el consumo energético de las plantas de amoníaco y mejorar su desempeño.

### 2.5.1 Pre-reformador

Los combustibles líquidos normalmente engloban un amplio contenido de compuestos orgánicos que requieren de altas temperaturas y bajas velocidades espaciales para su reformación. Sin embargo, el uso de un pre-reformador (figura 7) puede ayudar a convertir estos hidrocarburos en una mezcla gaseosa de moléculas más pequeñas antes de ingresar al reformador primario, lo que reduce las altas temperaturas requeridas por estos equipos. En el pre-reformador, los hidrocarburos pesados son convertidos en una mezcla de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarburos ligeros mediante una serie de reacciones representadas en las ecuaciones 2, 4, 17 y 18.

Además de la conversión de los hidrocarburos pesados, el uso de un pre-reformador presenta una gran serie de ventajas:

1. Las trazas de azufre pueden ser eliminadas antes de ingresar al reformador gracias a sus menores temperaturas de operación, lo que favorece la deposición del azufre en el catalizador a base de Ni. Esto permite extender la vida útil del catalizador del reformador.
2. La probabilidad de la formación de carbón en el reformador disminuye. Esto permite que el reformador opere a una menor relación V/C.
3. Permite una mayor flexibilidad en la composición de la corriente alimentada, desde gas natural hasta nafta con aromáticos pesados.
4. El pre-reformador permite una mayor temperatura de la alimentación al reformador primario, lo que permite reducir el tamaño del segundo reformador.
5. La temperatura de alimentación del pre-reformador puede bajar hasta los 400 °C (tabla 2).

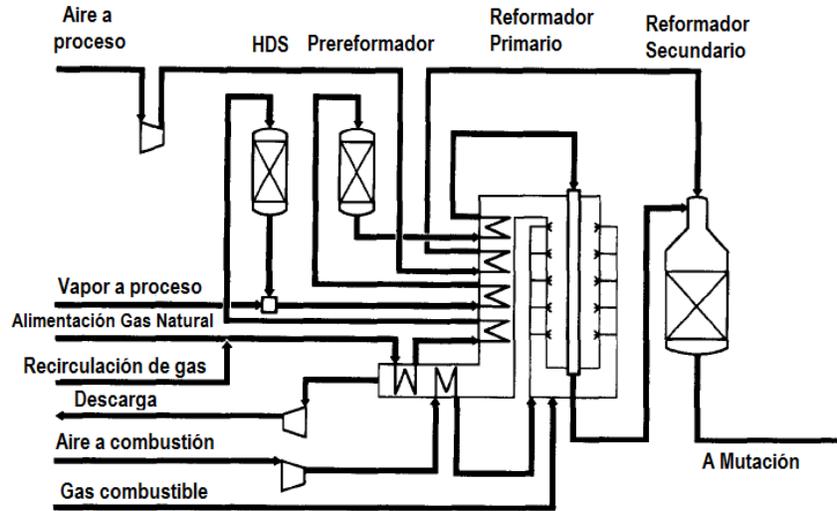


Figura 7. Proceso de general de preparación de gas de síntesis con un pre-reformador adiabático en una planta de amoníaco. Applied Catalysis A: General 138: 285 - 309, 1996.

Tabla 2. Condiciones típicas de operación de un prerreformador adiabático.

Producto	Alimentación	V/C	Temperatura de ingreso [°C]
Hidrógeno	Nafta	2.5 - 4.0	450 - 500
Hidrógeno	Gas licuado	2.5 - 3.5	450 - 500
Hidrógeno	Gas de escape de refinería	3.5 - 5.0	350 - 500
Amoniaco	Gas natural	2.8 - 3.2	400 - 550
Amoniaco	Nafta	2.8 - 3.5	450 - 500
Mezcla CO/H <sub>2</sub>	Gas natural	0.3 - 2.0	350 - 550
Mezcla CO/H <sub>2</sub>	Nafta	1.0 - 2.0	450 - 500
Mezcla CO/H <sub>2</sub>	Gas licuado	1.0 - 2.0	450 - 500
Metanol	Gas natural	1.5 - 2.5	400 - 550
Gas doméstico	Nafta	1.5 - 2.0	430 - 480

Los catalizadores típicos para los equipos de pre-reformación son a base de Ni (arriba del 25%). Aunque actualmente se han desarrollados nuevos catalizadores con contenidos de metales preciosos como platino o rodio soportado en alúmina. Además, existen múltiples configuraciones de la cama catalítica, lo que ayuda a mejorar el desempeño del pre-reformador.

### 2.5.2 Sistema Reformador - Intercambiador

El sistema de reformador-intercambiador (SRI) es muy similar a un intercambiador de calor, la única diferencia es que el catalizador está revistiendo el lado por donde circula la

corriente fría (alimentación de combustible) para permitir que la reacción de reformación se lleve a cabo.

SRI es uno de los tantos nombres que se le dan a este tipo de equipo. El nombre suele variar de acuerdo al proveedor del modelo, algunos de los cuales son reformador de vapor convectivo, reformador de intercambio de calor, reformador compacto, reformador de convección, reformador tipo intercambiador de calor, reformador intercambiador de calor y reformador de vapor calentado con gas.

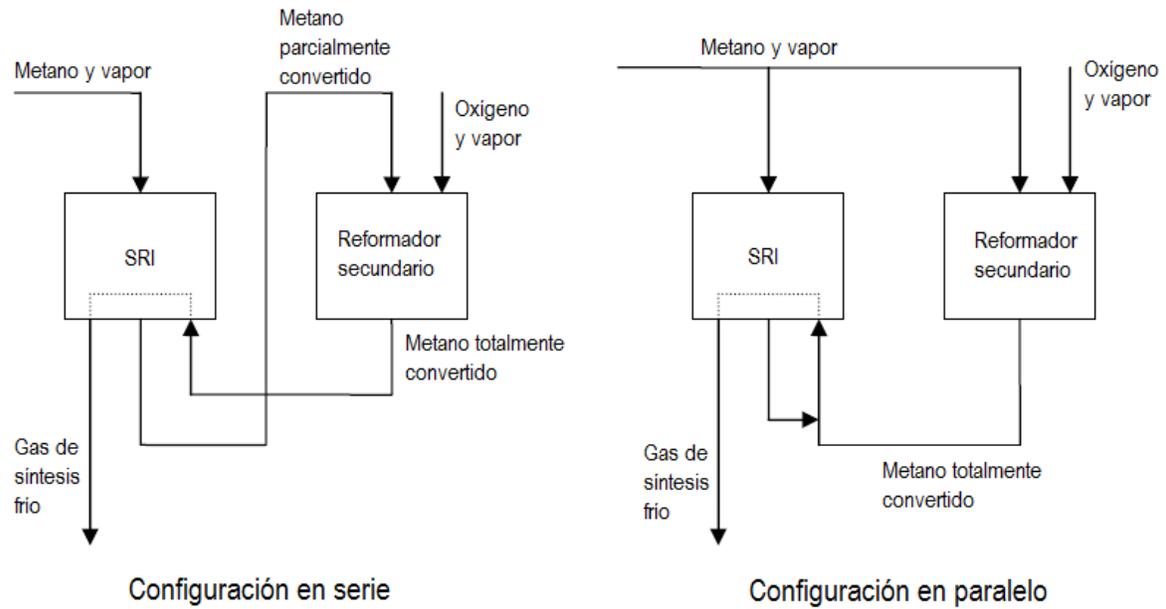
El SRI es una alternativa compacta al reformador convencional calentado con fuego directo y ha sido comercializado para la producción de hidrógeno y amoníaco a gran escala donde el consumo de vapor es grande. El medio de calentamiento del equipo puede ser el efluente del reformador secundario o los gases de chimenea de la combustión del gas natural y puede operar junto al reformador secundario sustituyendo al reformador primario.

Ésta es una manera muy eficiente de aprovechar el exceso de calor interno del reformador secundario en las altamente endotérmicas reacciones del reformador primario. Aumentando la eficiencia energética es posible aumentar la capacidad de la planta y reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. Otras ventajas que presenta este equipo en comparación con un reformador primario convencional son:

1. El menor tamaño del equipo.
2. Menores costos de inversión, lo que puede influir en posibles expansiones de la planta.
3. La reducción de utilidades como el vapor y agua de enfriamiento.
4. La unidad completa puede ser a la planta de proceso para su instalación.
5. La integración del SRI puede hacerse con varias configuraciones (figura 8): en serie, paralelo o una combinación de ambas. La alimentación del metano sería convertida parcialmente en el SRI mientras la conversión completa se llevaría a cabo en el reformador secundario.

Algunas de las configuraciones que utilizan este equipo han sido desarrolladas por empresas importantes como KBR (KBR KAAPplus, KRES), ICI (ICI LCA), Kellogg, Chiyoda Corporation (Chiyoda process) y Haldor Topsoe. La configuración KRES, una de la más modernas, consiste en dividir la corriente de gas natural alimentada es dos corrientes una vez han pasado la etapa de desulfuración para después ser alimentadas a un SRI y un

reformador auto-térmico (reformador secundario) que operan en paralelo. Esta configuración se encuentre operando en plantas de Kitimat, Canadá desde 1994 y de Liaohe, China desde 2003.



**Figura 8. Configuraciones en serie y paralelo de la combinación de un Sistema Reformador-Intercambiador y un Reformador Autotérmico.**

## Capítulo 3 Caso de estudio

El estudio realizado en este proyecto tiene como objetivo evaluar la viabilidad de implementar algunos cambios al diseño de la sección de preparación del gas de síntesis (figura 3) de la planta mexicana Amoniaco IV ubicada en Cosoleacaque, Veracruz, con una producción estimada de 55 ton/h de amoniaco y alimentada con gas natural, para que su operación sea energéticamente más económica. En la figura 9 se aprecia el diagrama elaborado para el desarrollo de este proyecto.

En el proyecto se utilizaron los programas *AspenHYSYS Versión 8.2* y *Aspen Energy Analyzer* para simular la sección de preparación del gas de síntesis y reproducir los datos de diseño y datos reales de operación proporcionados por la misma planta que comprenden del 21 al 29 de junio de 2010. Para ello el proyecto se dividió en 4 etapas que facilitaron su desarrollo:

- Etapa 1: Simulación y análisis a condiciones de diseño.
- Etapa 2: simulación y análisis a condiciones de operación reales.
- Etapa 3: Integración energética. Análisis del Punto Pinch.
- Etapa 4: Implementación de cambios al proceso.

Durante las etapas 1 y 2 se programaron las simulaciones de la planta empleando los datos de diseño y de operación reales respectivamente. En la etapa 3 se aplicó la tecnología del Punto Pinch a ambos casos para buscar una integración energética que redujera el consumo energético. Finalmente en la etapa 4, a partir de los resultados de la etapa anterior, se aplicaron cambios a ambos procesos y se analizó la incorporación de un pre-reformador y un Sistema Reformador-Intercambiador.

### **3.1 Modelo termodinámico (Fluid Package)**

A temperatura y presión ambientes se puede suponer que muchos gases se comportan como un gas ideal. Sin embargo, el comportamiento de algunos gases en condiciones normales y el de la mayoría de los gases a altas presiones se aparta del comportamiento descrito por la ley de los gases ideales, por lo que necesitamos alguna forma de calcular las propiedades PVT de este tipo de gases, conocidos como gases reales.

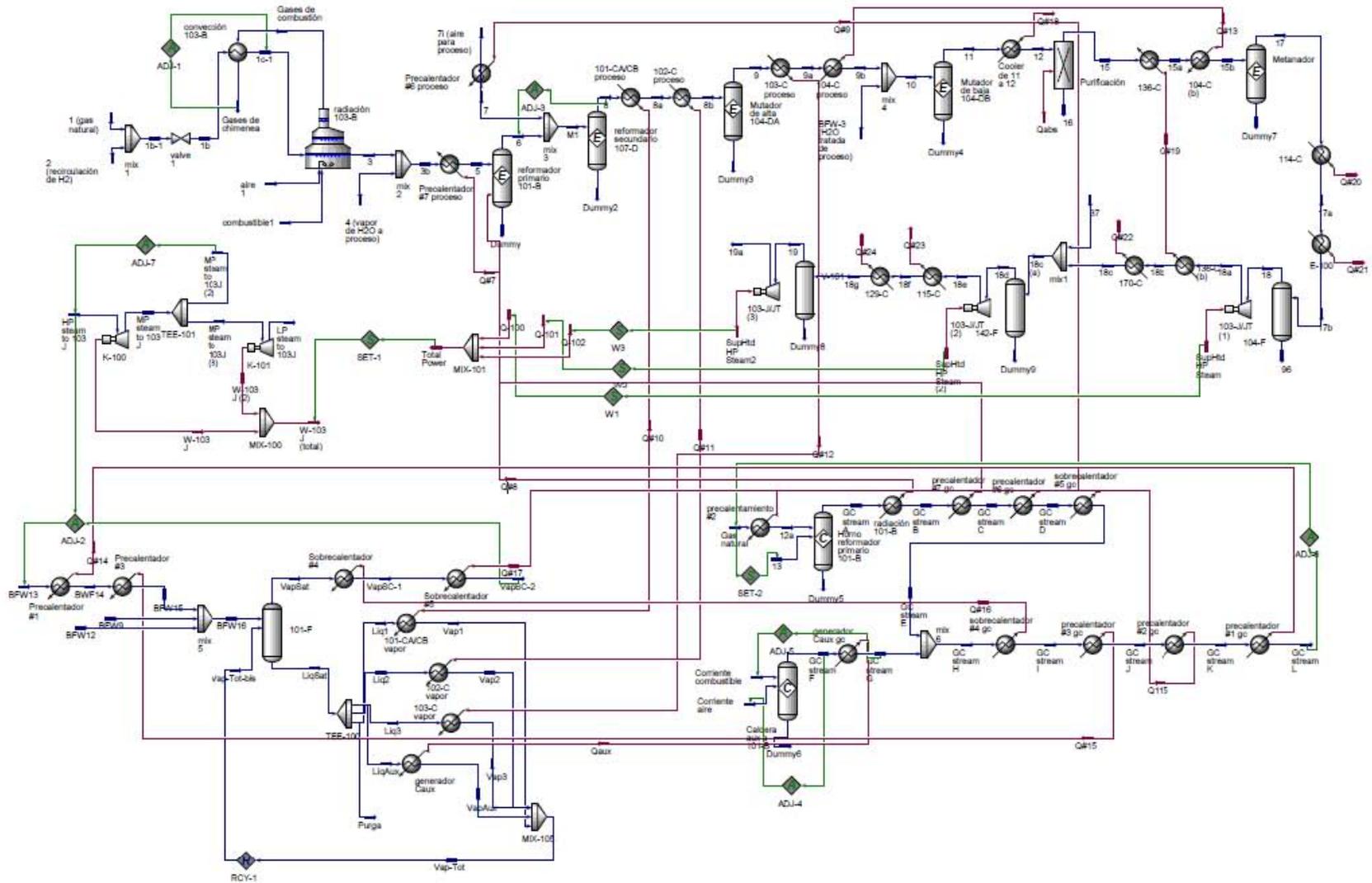


Figura 9. Diagrama de proceso programado en el simulador Aspen HYSYS para las etapas 1 y 2. Se observan la sección de preparación de gas de síntesis, el circuito de vapor, el tren de calentamiento y la sección de compresión.

Debido a la composición de los flujos manejados en el proyecto, así como el rango de presiones y temperaturas, se decidió manejar dos paquetes termodinámicos: Peng-Robinson EOS y NBS Steam. Para la simulación del proceso principal y el tren de intercambiadores se seleccionó el paquete termodinámico Peng-Robinson EOS. Este paquete permite escoger la ecuación HYSYS Peng-Robinson, similar a la ecuación de Peng-Robinson original con algunas mejoras que permiten extender el rango de aplicación de la ecuación y mejorar los resultados EVL calculados para sistemas complejos. Este paquete también cuenta con una modificación a la temperatura y presión críticas y el factor acéntrico del hidrógeno, la cual le permite al programa obtener resultados de entalpía más cercanos a los datos experimentales para los sistemas que contienen hidrógeno.

Para la sección de vapor y las turbinas del proceso de compresión se eligió el paquete NBS 1984 Steam Tables (National Building Specification Steam), el cual contiene rutinas para calcular propiedades físicas del agua en función de la temperatura, presión y densidad y ha reportado buenos resultados, incluso cerca del Punto Crítico.

### **3.1.1 La ecuación de estado de Peng – Robinson**

Las ecuaciones de estado son una forma de predecir el comportamiento PVT de los gases y para que sean efectivas deben de representar los datos experimentales con razonable precisión. Las ecuaciones de estado cúbicas son lo suficientemente general como para aplicarse a líquidos tanto como a gases y vapores y no son tan complejas para presentar dificultades numéricas al ser aplicadas.

Ecuaciones polinomiales, como la de SRK y Peng-Robinson<sup>12</sup>, han reportado una excelente exactitud para muchos componentes en un amplio intervalo de condiciones. La ecuación de estado de Peng-Robinson es ampliamente usada para el cálculo de propiedades de componentes puros y mezclas multicomponentes incluyendo el cálculo EVL a bajas y

---

<sup>12</sup> El Dr. Ding-Yu Peng, profesor de ingeniería química y biológica en la Universidad de Saskatchewan, y el Dr. Donald Baker Robinson (1922 – 1998), profesor de la Universidad de Alberta, desarrollaron en 1976 la ecuación que lleva sus nombres. Originalmente fue desarrollada para representar razonablemente el comportamiento volumétrico de los hidrocarburos en la gasolina.

altas presiones, además de que permite representar razonablemente el comportamiento de los hidrocarburos.

La ecuación de Peng – Robinson se diferencia de la ecuación SRK porque utiliza una diferente expresión para el denominador del término de atracción además de diferentes formas funcionales para los parámetros a y b. Esta ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a\alpha}{\hat{V}(\hat{V} + b) + b(\hat{V} - b)} \quad (20)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y  $\hat{V}$  es el volumen específico. Los parámetros a y b para los componentes puros para la ecuación de Peng – Robinson se expresan de las siguientes maneras:

$$a = 0.45724 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (21)$$

$$b = 0.07780 \left( \frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (22)$$

Donde R es la constante universal de los gases,  $T_c$  es la temperatura crítica y  $P_c$  la presión crítica.

El parámetro  $\alpha$  fue introducido por primera vez en la ecuación de Redlich – Kwong<sup>13</sup> como  $\alpha = T^{-0.5}$  y ha evolucionado hasta complejas funciones de la temperatura reducida y el factor acéntrico. Este parámetro ha permitido obtener una mejor aproximación a los datos experimentales, siendo el primero en introducirlo como función del factor acéntrico G. Soave<sup>14</sup> y modificada ligeramente por Peng y Robinson para su ecuación como:

$$\alpha = [1 + \lambda(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (23)$$

Donde:

$$\lambda = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (24)$$

---

<sup>13</sup> Ecuación de estado de Redlich – Kwong (1949):  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}$ .

<sup>14</sup> El ingeniero químico italiano Giorgio Soave publicó en la revista *Chemical Engineering Science* No. 27 de 1972 su artículo *Equilibrium constants from a modified Redlich – Kwong equation of state* donde dio a conocer la modificación realizada al parámetro  $\alpha$  y la ecuación que posteriormente sería conocida como ecuación de estado Soave – Redlich – Kwong (SRK):  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}$ .

Siendo  $\omega$  el factor acéntrico de Pitzer <sup>15</sup> que se define como:

$$\omega = -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r=0.7} \quad (25)$$

Al resolver la ecuación PR en su forma cúbica (ecuación 26), al igual que todas las ecuaciones de estado cúbicas, se obtendrán 3 raíces que, dependiendo de si la temperatura es menor, igual o mayor a la temperatura crítica, podrán tener significado físico una o dos de ellas; solamente en el punto crítico las tres de ellas son iguales y tienen significado físico.

$$\hat{V}^3 - \frac{RT}{P} \hat{V}^2 - \left( b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{\sqrt{TP}} \right) \hat{V} - \frac{ab}{\sqrt{TP}} = 0 \quad (26)$$

Actualmente, para poder resolver las ecuaciones cúbicas de estado se suele utilizar la solución analítica en lugar de utilizar técnicas iterativas. Estas técnicas analíticas o numéricas ya están integradas en alguna función del software elegido.

### 3.1.2 La ecuación de estado de Peng – Robinson y las reglas de mezclado.

Los parámetros  $a$  y  $b$  se expresan como funciones de las propiedades críticas y el factor acéntrico para los componentes puros, mientras que para las mezclas estos parámetros también dependen de la concentración. Esta dependencia se expresa a través de las llamadas *reglas de mezclado*.

La mayoría de las aplicaciones de la ecuación de PR para el cálculo de propiedades de mezclas y de equilibrio entre fases consideraban el uso de las clásicas reglas de mezclado de van der Waals expresadas en las ecuaciones 27 y 28:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (27)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (28)$$

Donde se emplea la media geométrica para expresar el parámetro de fuerza  $a_{ij}$  y la media aritmética para el parámetro de volumen  $b_{ij}$  (ecuaciones 29 y 30).

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (29)$$

---

<sup>15</sup> Físico y químico teórico estadounidense (1914 – 1997) considerado como uno de los fisicoquímicos más influyentes de su época.

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (30)$$

Para mejorar la correlación de las predicciones de la ecuación de PR con los datos de equilibrio entre fases se introdujo en el parámetro de fuerza  $a$  un parámetro de interacción,  $k_{ij}$  (ecuación 31). El *parámetro de interacción binario*  $k_{ij}$  ( $k_{ij} = k_{ji}$ ) es un parámetro empírico y específico de la interacción entre los componentes i-j, evaluado a partir de datos experimentales de PVT y usualmente dependiente de la temperatura.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (31)$$

El parámetro de interacción binaria  $k_{ij}$  tiene una gran influencia en los valores obtenidos empleando la ecuación de PR, razón por la cual no debe de ser ignorado ya que, además de mantener la forma cuadrática de la regla de mezclado, su uso ha podido combinar la simplicidad y exactitud requerida para poder describir el comportamiento de las mezclas simples, polares y a presiones altas. En el anexo 5 se presentan los valores de los parámetros  $k_{ij}$  empleados durante este proyecto, obtenidos de la base de datos del simulador AspenHYSYS.

### **3.2 Etapa 1: Simulación a condiciones de diseño.**

El objetivo de la primera etapa del proyecto consiste en reproducir los *datos de diseño* de la planta empleando el simulador *AspenHYSYS Versión 8.2*.

El proceso analizado durante la realización de proyecto comprende la sección de preparación del gas de síntesis y los primeros 3 pasos del compresor de la sección de compresión de la planta de producción de amoníaco (figura 9), incluyendo el circuito de vapor, el tren de intercambiadores de calor y las turbinas que brindan la potencia necesaria para la operación de los compresores.

### 3.2.1 Sección de preparación del gas de síntesis y compresión.

Al proceso se alimentan una corriente de Gas Natural [*1 (gas natural)*]<sup>16</sup> con un flujo de 1504.1 kmol/h a 25 °C y 5006 kPa con la composición que se indica en tabla 3, y una corriente de recirculación rica en hidrógeno [*2 (Recirculación de H<sub>2</sub>)*] con un flujo de 40.01 kmol/h a 121.1 °C y 4855 kPa con la composición indicada en la tabla 4. Ambas corrientes se mezclan [*mix 1*] y la corriente resultante [*1a*] pasa a través de una válvula [*valve 1*] para reducir la presión hasta 4150 kPa.

Después de la válvula, la mezcla [*1b*] es calentada con el Horno 103-B [*convección 103-B y radiación 103-B*] hasta 375 °C con una caída de presión de 130 kPa. El horno 103-B es alimentado con una corriente de aire [*aire 1*] y otra de gas natural combustible [*combustible 1*] en relación estequiométrica con las composiciones indicadas en las tablas 3 y 5 respectivamente.

Tabla 3. Composición del gas natural alimentado a proceso (Etapa 1).

Especie	% Molar
Nitrógeno	1.18
Metano	87.35
Dióxido de carbono	0.04
Etano	9.82
Propano	1.39
i-Butano	0.05
n-Butano	0.12
i-Pentano	0.03
n-Pentano	0.02

<sup>16</sup> Nomenclatura empleada en la simulación del proceso.

**Tabla 4. Composición de la corriente de recirculación rica en hidrógeno (Etapa 1).**

Especie	% Molar
Hidrógeno	73.25
Nitrógeno	25.56
Metano	0.61
Argón	0.31
Agua	0.27

**Tabla 5. Composición del aire alimentado a proceso (Etapa 1).**

Especie	% Molar
Nitrógeno	75.27
Metano	0.91
Dióxido de carbono	0.03
Etano	20.24
Propano	3.55

La corriente caliente [3] se mezcla [*mix 2*] con una corriente de vapor de agua [4 (*vapor de H<sub>2</sub>O a proceso*)] de 5395.3 kmol/h a 380.6 °C y 4137 kPa. La mezcla [3*b*] se calienta mediante un intercambiador de calor [*Pre calentador #7 proceso*] hasta 490 °C con una caída de presión de 489 kPa [5] y se alimenta al *Reformador Primario 101-B*. Las reacciones de este equipo son demasiado endotérmicas y el calor necesario será suministrado por un intercambiador de calor [*radiación 101-B*]. El efluente del reformador 101-B [6] saldrá a 818.3 °C y 3344 kPa<sup>17</sup>.

Una corriente de aire [7*i* (*aire para proceso*)] con un flujo de 2614.83 kmol/h a 3406 kPa y 213.3 °C con la composición indicada en la tabla 5 se calienta mediante un intercambiador de calor [*Pre calentador #6 proceso*] hasta 500 °C con una caída de presión de 62 kPa. El aire caliente [7] se mezcla [*mix 3*] con el efluente del reformador 101-B y la mezcla [*MI*] se alimenta al *Reformador Secundario 107-D*. El equipo es un reactor adiabático, por lo que la

---

<sup>17</sup> Durante la programación de éste y los demás reactores de la sección de preparación se modificaron los acercamientos al equilibrio para mejorar los cálculos hechos por el programa y ajustarlos a los datos reales. El análisis de este punto se realizó en el capítulo 4.

energía necesaria para que se lleven a cabo las reacciones en el reformador secundario es proporcionada por la reacción del hidrógeno con el oxígeno presentes en la mezcla alimentada. El fluente del segundo reformador [8], con muy bajo contenido de hidrocarburos, saldrá a 1027.1 °C y 3276 kPa y se enfriará utilizando dos intercambiadores de calor [101-CA/CB proceso y 102-C proceso] hasta 355 °C y 3179 kPa. El calor removido del efluente del segundo reformador servirá para producir vapor saturado [Vap 1 y Vap 2] a 316 °C y 10690 kPa.

El efluente frío [8b] se alimenta al *Mutador de Alta 104-DA* donde se reducirá la concentración de monóxido de carbono. El fluente del Mutador 104-DA [9], a 428 °C y 3131 kPa, se enfriará utilizando nuevamente dos intercambiadores de calor con una caída de presión de 62 kPa. El primer intercambiador [103-C proceso] enfriará el efluente hasta 325 °C y el calor removido servirá para producir vapor saturado [Vap 3]. El segundo intercambiador [104-C proceso] enfriará el efluente hasta 227.2 °C y el calor removido servirá para calentar la corriente que se alimentará al *Metanador* [15b]. La corriente fría [9b] se mezcla [mix 4] con una corriente de agua [BFW-3 ( $H_2O$  tratada de proceso)] y la mezcla [10] es alimentada al *Mutador de Baja 104 DB* para continuar con la conversión del monóxido de carbono en dióxido de carbono.

El efluente del Mutador de Baja [11] sale a 228.1 °C y 3020 kPa y se enfriará mediante un intercambiador de calor [Cooler de 11 a 12] hasta 125.6 °C con una caída de presión de 176 kPa. El efluente frío [12] se introduce a un proceso de purificación en el que se extraerá dióxido de carbono y agua contenidos en la corriente. Este proceso es representado en la simulación mediante un *component splitter* [Purificación] que permitirá obtener dos efluentes: una corriente residual [16] con un flujo de 5074 kmol/h que posee el 96.7% del agua y el 99.7% del dióxido de carbono contenidos en la corriente alimentada y una corriente [15] de 7535 kmol/h rica en hidrógeno con un muy bajo contenido de agua (1.6%) y  $CO_2$  (0.1%). El efluente rico en hidrógeno, a 77 °C y 2844 kPa, se calienta a través de dos intercambiadores de calor [136-C y 104-C (b)] hasta 272.9 °C y 2744 kPa y se alimenta al *Metanador*, donde se convertirá todo el monóxido y dióxido de carbono restante en metano y agua.

El efluente del Metanador [17], a 300.6 °C y 2744 kPa, ingresará a la sección de compresión. Como primer paso la corriente se enfriará pasando a través de dos

intercambiadores de calor [114-C y 115-C] hasta 49.65 °C y una presión de 2416 kPa. Esta corriente [17b] se alimenta a un tanque flash [104-F] que la divide en dos corrientes: una líquida [96] compuesta casi en su totalidad de agua, y otra gaseosa [18] compuesta mayormente por hidrógeno y nitrógeno. La corriente líquida será enviada a un proceso de separación en otra etapa de la planta (fuera de los límites de este proyecto) mientras que la corriente gaseosa ingresa a la primera etapa del Compresor de Gas de Síntesis 103-J/JT [103-J/JT (1)], el cual eleva su presión hasta 4600 kPa y una temperatura de 137.5 °C.

La corriente que sale del primer compresor [18a] nuevamente se enfría haciéndola pasar por dos intercambiadores de calor [136-C (b) y 170-C] hasta los 36.58 °C con una caída de presión de 100 kPa. La corriente fría [18c] se mezcla [mix 7] con la corriente proveniente de la recuperación de hidrógeno del lazo de síntesis [37] (tabla 6) que se encuentra a 47.60 °C y 6531 kPa con un flujo molar de 14 kmol/h. La mezcla [18c (a)] se alimenta a un nuevo tanque flash [142-F] donde se separa el agua presente en una nueva corriente líquida [Purga 2] y el gas de síntesis en una corriente gaseosa [18d].

**Tabla 6. Composición de la corriente de recuperación de hidrógeno alimentada a la etapa de compresión (Etapa 1).**

<b>Especie</b>	<b>% Molar</b>
<b>Hidrógeno</b>	90.81
<b>Nitrógeno</b>	7.80
<b>Metano</b>	0.38
<b>Argón</b>	1.01

La corriente gaseosa, a 36.59 °C y 4500 kPa, ingresa a la segunda etapa del Compresor de Gas de Síntesis [103-J/JT (2)] donde se eleva su presión a 9646 kPa y su temperatura a 138.7 °C. La corriente que sale del segundo compresor [18e] se enfría una vez más a través de dos intercambiadores de calor [116-C y 129-C] hasta 9.38 °C y 9546 kPa [18g], y se alimenta a un tercer tanque flash [V-101] donde se separan el resto del agua presente [Purga 3] y el gas de síntesis [19]. La corriente de gas de síntesis se alimenta a la tercera etapa del Compresor de Gas de Síntesis [103-J/JT (3)] donde se eleva su presión a 15490 kPa y su

temperatura a 66.58 °C. La corriente que sale de la tercera etapa de compresión [19a] será el Gas de Síntesis que se alimentará al Circuito de Síntesis de Amoniacio<sup>18</sup> (Tabla 7).

**Tabla 7. Composición del Gas de Síntesis que se alimentará al Circuito de Síntesis de Amoniacio (Etapa 1).**

Especie	% Molar
Hidrógeno	73.45
Nitrógeno	25.60
Metano	0.62
Argón	0.30
Agua	0.03

La potencia necesaria para el Compresor de Gas de Síntesis se proveerá por medio de dos turbinas. El vapor a alta presión [*HP steam a 103 J*] generado en el circuito de vapor con un flujo de 16901.45 kmol/h a 485 °C y 10398 kPa ingresará a la primera turbina [*K-100*] donde reducirá su presión a 4142 kPa [*MP steam a 103 J*]. El vapor a media presión de la primera turbina se dividirá en dos corrientes, la primera [*MP steam a 103 J (2)*] de 15072.35 kmol/h y la segunda [*MP steam a 103 J (3)*] de 1829.10 kmol/h. La corriente más pequeña de vapor a media presión ingresará a la segunda turbina [*K-101*] y se expandirá hasta 16.8 kPa y 56.35 °C para generar vapor a baja presión [*LP steam a 103 J*] que será utilizado en otras etapas del proceso al igual que la corriente más grande de vapor a media presión.

### 3.2.2 Circuito de vapor

El circuito de vapor (figura 10) tiene como objetivo producir vapor sobrecalentado para ser utilizado en compresores y turbinas, además de producir el vapor que será alimentado al proceso.

---

<sup>18</sup> Esta etapa, al igual que el cuarto paso del Compresión de Gas de Síntesis, no se incluye en la “Sección de preparación del gas de síntesis y compresión” por estar fuera de los límites del proyecto.

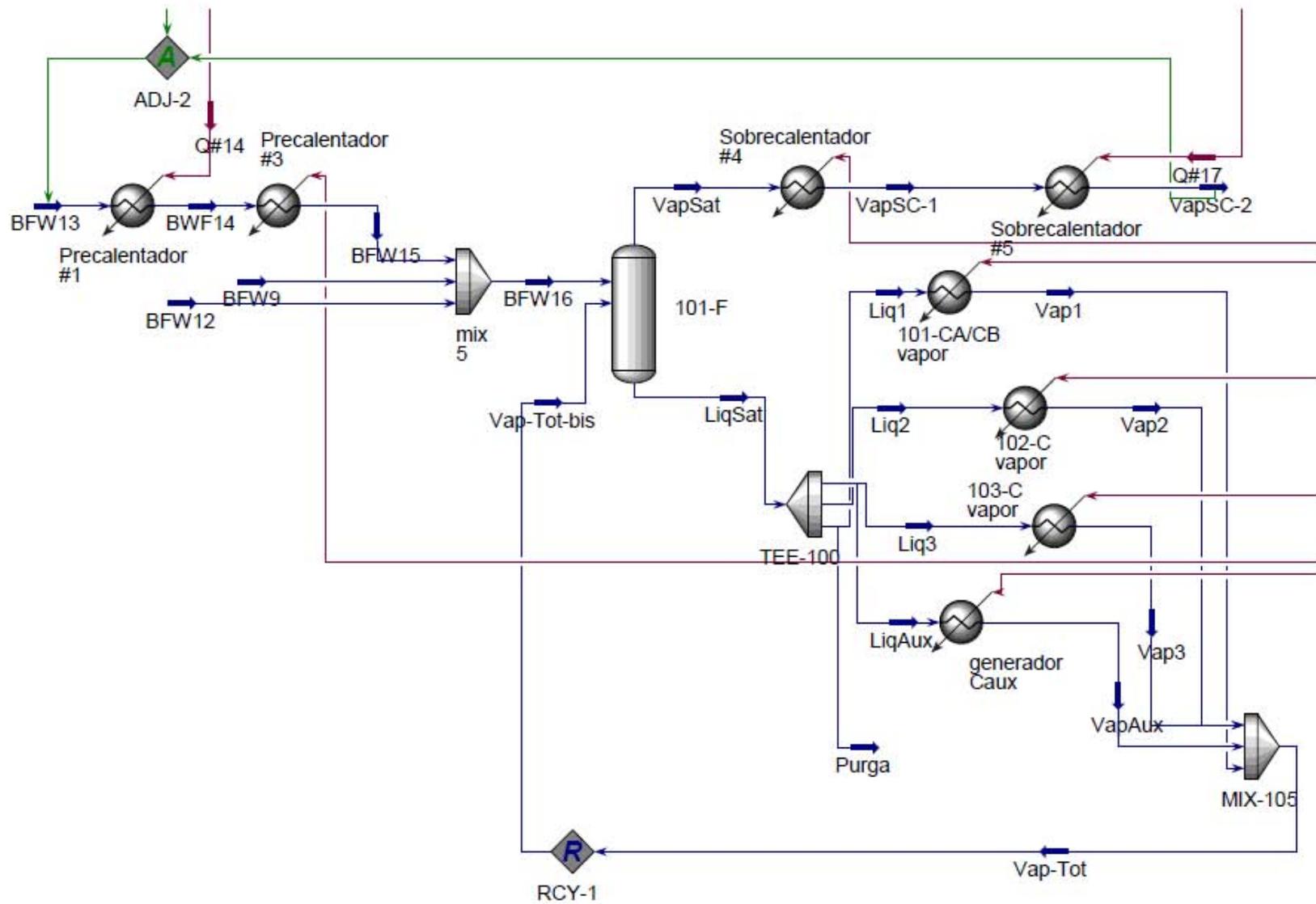


Figura 10. Diagrama del circuito de vapor programado en el simulador Aspen HYSYS para las etapas 1 y 2.

El circuito de vapor es alimentado por tres corrientes de agua. La primera [BFW12] con un flujo de 10450.85 kmol/h a 313.9 °C y 10693 kPa, la segunda [BFW9] con un flujo de 1895.2 kmol/h a 296.4 °C y 10742 kPa, y la tercera [BFW13] con un flujo de 4902.22 kmol/h a 128 °C y 10791 kPa que será precalentada mediante dos intercambiadores de calor con gases de combustión [Precalentador #1 y Precalentador #3] hasta 305 °C con una caída de presión de 98 kPa [BFW15]. Las tres corrientes de alimentación se mezclan [mix 5] y la mezcla [BFW16] con un flujo total de 17248.27 kmol/h a 309.6 y 106.9 será alimentada, junto con una corriente de recirculación [Vap-Tot-bis], a un separador adiabático donde se separan en una corriente de líquido saturado [LiqSat] y otra de vapor saturado [VapSat] ambas a 316 °C y 10693 kPa.

La corriente de líquido saturado, con un flujo molar de 17783.38 kmol/h, se divide en 5 corrientes, 4 de las cuales [Liq1, Liq2, Liq3 y LiqAux] ingresan al circuito de vapor y la restante [Purga] es corriente líquida de purga. Tres de las corrientes de líquido saturado [Liq1, Liq2, Liq3] se calentarán individualmente con tres intercambiadores de calor que enfrían algunas corrientes de proceso [101-CA/CB vapor, 102-C vapor y 103-C vapor respectivamente] y la cuarta corriente [LiqAux] será calentada a través de un intercambiador de calor con gases de combustión para formar vapor saturado [Vap1, Vap2, Vap3 y VapAux]. Las cuatro corrientes se mezclan nuevamente [mix 105] y la mezcla [Vap-Tot] se recircula al tanque adiabático con un flujo total de 17436.48 kmol/h a 316°C y 10693 kPa.

La corriente de vapor saturado con un flujo molar de 16901.47 kmol/h se sobrecalienta a través de dos intercambiadores de calor con gases de combustión [Sobrecalentador #4 y Sobrecalentador #5] para producir vapor sobrecalentado a 485 °C y 10398 kPa [VapSC-2], el cual servirá para impulsar las turbinas del Compresor de Gas de Síntesis.

### **3.2.3 Tren de intercambiadores de calor (Parte Gases de Combustión).**

El tren de intercambiadores de calor (figura 11) está conformado por el *Horno del Reformador Primario 101-B*, la *Caldera Auxiliar a 101-B* y 8 intercambiadores de calor conectados en serie a diferentes partes del proceso y uno más conectado al circuito de vapor. Esta sección será la principal encargada de suministrar energía a todas las etapas de la planta que lo requieran: el calentamiento de corrientes, la generación de vapor o calor de reacción.

El Horno del Reformador Primario 101-B es alimentado por una corriente de aire [*13 (Aire)*] con un flujo de 9332.75 kmol/h a 32 °C y 101 kPa y una corriente de gas natural [*Gas Natural*] de 789.3 kmol/h a 25 °C y 5006 kPa que será previamente calentada [*Precaentador #2*] a 200 °C. Los gases de combustión generados [*GC A*], con un flujo de 10174.59 kmol/h a 1867 °C y 101 kPa, ingresarán a los primeros 4 intercambiadores del tren de intercambiadores [*Radiación 101-B, Precaentador #7 gc, Precaentador #6 gc, Sobrecalentador #5 gc*] y se enfriarán hasta 704 °C [*GC E*].

La *Caldera Auxiliar* se alimenta con una corriente de aire [*Corriente aire*] de 1069.23 kmol/h y otra de gas natural [*Corriente combustible*] de 92.35 kmol/h, ambas a las mismas condiciones de las corrientes respectivas del horno. Los gases de combustión generados [*GC F*], con un flujo molar de 1167.73 kmol/h a 1880 °C y 101 kPa, intercambiarán calor con el circuito de vapor [*Generador Caux gc*] hasta enfriarse a 650 °C [*GC G*] y se mezclarán [*mix 6*] después del cuarto intercambiador de calor para incorporarse al tren de intercambiadores.

La mezcla [*GC H*], con un flujo molar de 11342.32 kmol/h a 698 °C, ingresará a los últimos 4 intercambiadores de calor [*Sobrecalentador #4 gc, Precaentador #3 gc, Precaentador #2 gc y Precaentador #1 gc*] para finalmente salir a 200 °C.

### **3.2.4 Simulación de puntos clave del proceso.**

Aspen HYSYS es un ambiente de modelado de procesos intuitivo y fácil de usar que permite la optimización de los diseños programados. Sin embargo, existen algunos puntos de interés dentro de la programación del proceso que debido a la falta de datos o a la naturaleza de los mismos podrían causar problemas de convergencia al modificar alguno de los datos originales. Por esta razón, en esta sección se describe como se utilizaron algunas de las herramientas que ofrece el simulador para resolver los posibles problemas que pudieran surgir por las futuras modificaciones durante el proyecto.

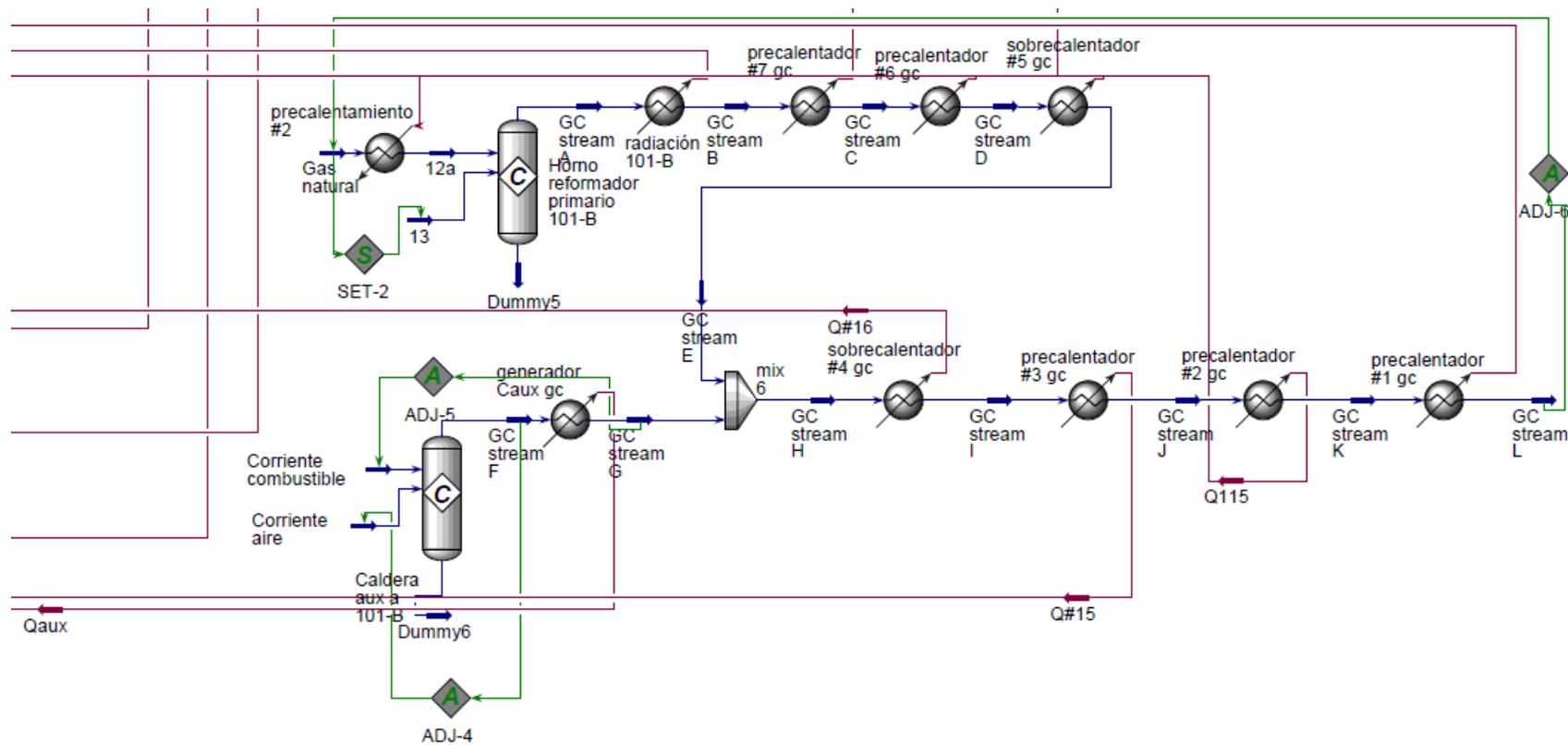


Figura 11. Diagrama del tren de intercambiadores de calor programado en el simulador Aspen HYSYS para las etapas 1 y 2.

### 3.2.4.1 Horno 103-B

El equipo real del quemador a fuego directo cuenta con dos secciones de intercambio de calor: una por radiación y una por convección. Sin embargo, el simulador no cuenta con una herramienta que permita simular de manera conjunta ambas secciones del equipo, por lo que el Horno 103-B se separó en dos partes para su programación (figura 12).

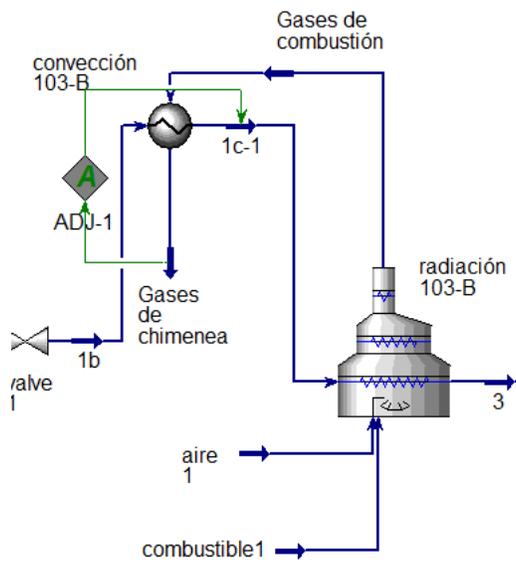


Figura 12. Diagrama de la programación realizada del Horno 103-B en el simulador Aspen HYSYS para las etapas 1 y 2.

Como primer paso se utilizó un Heat Exchanger<sup>19</sup> [*Convección 103-B*] para simular la zona de convección. Por el lado de los tubos se ingresa la corriente  $1b$ <sup>20</sup> y sale la corriente intermedia  $1c-1$  a la misma presión de la corriente 3 (4020 kPa) y una temperatura supuesta entre  $1b$  (21.88 °C) y 3 (375 °C). Por el lado de la coraza ingresan los *Gases de combustión* provenientes de la sección de radiación del equipo y salen los *Gases de chimenea*.

Para la sección de radiación se utilizó un Fired Heater [*Radiación 103-B*]. La corriente  $1c-1$  entra al equipo y sale 3. Se alimentan como combustibles las corrientes *Aire 1* y *Combustible 1* con las mismas condiciones y composición que las corrientes  $7i$  y  $1$

<sup>19</sup> Se trabajó con la versión en inglés del simulador Aspen HYSYS por lo que se hará referencia a sus herramientas de simulación en inglés para facilitar su identificación en el programa.

<sup>20</sup> Nomenclatura empleada en la simulación del proceso.

respectivamente y como producto de la combustión sale la corriente *Gases de chimenea* a 700 °C.

En esta etapa es necesario conseguir que los *Gases de chimenea* salgan a una temperatura de 250 °C, para lo cual es necesario calcular la temperatura adecuada de la corriente *Ic-1*. Para ello se utilizó la herramienta *Adjust*, la cual de manera iterativa ajusta la temperatura de *Ic-1* hasta alcanzar el valor objetivo de la temperatura de los *Gases de chimenea*.

### 3.2.4.2 Contenido de metano de la corriente 8

Uno de los puntos importantes del proceso es reducir el contenido de metano durante la preparación del gas de síntesis para obtener la mínima concentración de este gas en el efluente del reformador secundario. El flujo molar de diseño del metano en el efluente del segundo reformador es de 16.04 kmol/h y es necesario que la temperatura de la corriente de proceso [6] sea de 818.3 °C antes de mezclarse con la corriente de vapor 7 a 500 °C. Con el propósito de mantener constante el flujo de metano en la salida del proceso de reformación al realizar futuros cambios se utilizó un *Adjust* para ajustar la temperatura de la corriente de proceso [6] en caso de ser necesario (figura 13).

The image shows a software interface for configuring an 'Adjust' block. At the top, the 'Adjust Name' is 'ADJ-8'. Below this, there are three main sections: 'Adjusted Variable', 'Target Variable', and 'Target Value'.  
1. 'Adjusted Variable': Object is '6', Variable is 'Temperature'.  
2. 'Target Variable': Object is '8', Variable is 'Master Comp Molar Flow (Methane)'.  
3. 'Target Value': Source is 'User Supplied' (selected), and the 'Specified Target Value' is '16.0400 kgmole/h'.

**Figura 13. Programación del Adjust utilizado para regular la concentración de metano a la salida del Reformador Secundario.**

### 3.2.4.3 Horno del Reformador Primario 101-B

Para simular el Horno del Reformador primario 101-B se utilizó un *Conversion Reactor* al que se alimenta como combustibles una corriente de gas natural [*Gas natural*] y una de aire [*I3 (aire)*] con la composición y condiciones de las corrientes 1 y 7i respectivamente, en una relación aire/GN de 11.824, para obtener como efluente la corriente de gases de combustión [*GC A*] que ingresará a al tren de intercambiadores de calor.

En este punto es importante suministrar la cantidad de combustible necesario para que los gases de combustión alcancen los 200 °C a la salida del tren de intercambiadores [*GC L*], para ello se utilizó un *Adjust* que ajustara el flujo molar de la corriente de gas natural alimentada al horno con el fin de que los gases de combustión alcanzarán dicha temperatura. Además, para mantener la relación aire/GN en 11.824, se utilizó un *Set* que ajuste el flujo molar de la alimentación de aire en la misma relación que la corriente de gas natural cambie. Con esta relación se logra tener un exceso de 15% del aire necesario para la combustión.

### 3.2.4.4 Caldera Auxiliar a 101-B

La Caldera Auxiliar a 101-B se simuló empleando un *Conversion Reactor* al que se alimentó una corriente de gas natural [Corriente combustible] de 92.35 kmol/h y otra de aire [Corriente aire] de 1069 kmol/h, con la composición y condiciones de las corrientes 1 y 7i respectivamente. El efluente que se obtiene será enfriado para generar vapor saturado antes de ser incorporado al tren de intercambiadores de calor.

La temperatura de los gases de combustión después de ser enfriados debe alcanzar los 650 °C, por lo cual se usó un *Adjust* que ajustara el flujo molar de la alimentación del gas natural alimentado a la caldera auxiliar en caso de que el flujo de líquido saturo a calentar cambiara. Además, se utilizó un segundo *Adjust* que regulara el flujo molar de la corriente de aire alimentada de tal manera que la fracción molar del oxígeno en el efluente de la caldera se mantuviera en 1.33 % ante cualquier cambio.

### 3.2.4.5 Turbinas del sistema de compresión.

El sistema de turbinas programado consta de dos equipos, simulados por dos *Expander*, que suministrarán la potencia requerida por las etapas del sistema de compresión del gas de síntesis. El primer equipo [*K-100*] es alimentado con la corriente de vapor de alta presión [*HP steam a 103 J*] obtenido del circuito de vapor para obtener vapor de media presión [*MP steam a 103 J*] que será dividido en dos corrientes: una de ellas será enviada a otras etapas del proceso [*MP steam a 103 J (2)*] con un flujo constante de 271'530 kg/h y la otra [*MP steam a 103 J (3)*] será alimentada a la segunda turbina [*K-101*] para producir el resto de la potencia requerida y obtener vapor de baja presión [*LP steam de 103 J*].

Para que la suma de las potencias de ambas turbinas fuera la misma que la requerida por los compresores, primero se agregó una *Energy stream* por compresor [*W1, W2, W3*] y se utilizaron tres *Set*, uno por corriente, los cuales permiten igualar el valor de la corriente de energía con la potencia de un compresor (*W1* con *SupHtd HP steam de 103-J/JT (1)*, *W2* con *SupHtd HP steam2 de 103-J/JT (2)*, *W3* con *SupHtd HP3 steam de 103-J/JT (3)*). Las 3 corrientes de energía se sumaron con un *Mix* [*MIX-101*] para obtener la potencia total requerida [*Total Power*].

Por el lado de las turbinas, las corrientes de energía de las turbinas [*W-103J* y *W-103J (2)*] se sumaron mediante un *Mix* [*MIX-100*] y la suma [*W-103J (total)*] se igualó con la potencia total requerida mediante un *Set*, el cual ajusta la potencia requerida por cada turbina y, por consecuencia, la cantidad de vapor requerido en la segunda turbina.

El vapor suministrado a la segunda turbina es una fracción del vapor alimentado a la primera, por lo que para poder suministrar el vapor necesario para producir la potencia ajustada se utilizó un *Adjust* que regula la fracción del flujo del vapor de alta presión alimentado para mantener constante el vapor de media presión enviado a proceso y, de esta manera, alimentar el flujo de vapor deseado al segundo equipo.

### 3.2.4.6 Circuito de vapor

Para los límites de esta programación, el vapor sobrecalentado producido por el circuito de vapor solo será el necesario para alimentar las turbinas de la etapa de compresión. Esto se logró igualando el flujo del vapor sobrecalentado producido [*VapSC-2*] con el flujo del vapor

de alta presión alimentado a la primera turbina del sistema de compresión [*HP steam a 103 J*] empujando un *Adjust* que regula el flujo de agua alimentado al circuito vapor [*BFW13*].

También es importante recalcar que esta sección cuenta con la única recirculación presente en la simulación, la cual comienza con el efluente líquido del tanque separador 101-F y termina con la corriente de vapor saturado que se alimenta nuevamente al tanque separador. Esta recirculación no se puede programar de manera automática cerrando el circuito con una corriente, es necesario hacer uso de la técnica de la Corriente de corte, la cual se introduce mediante la herramienta *Recycle*. La corriente elegida para utilizar esta técnica fue el vapor saturado total que se recircula. Una vez que las corrientes de vapor saturado [*Vap1*, *Vap2*, *Vap3* y *VapAux*] se mezclan [*Vap-Tot*], la corriente se ingresa al *Recycle* y sale la corriente de vapor saturado [*Vap-Tot-bis*] que se alimentará al tanque cerrando así el circuito. La herramienta será la encargada de realizar el balance de materia correspondiente para permitir que el proceso opere en estado estacionario.

En el capítulo 4 se efectuará el análisis de los resultados de la simulación con los datos obtenidos del diseño de la planta.

### ***3.3 Etapa 2: Simulación a condiciones de operación reales.***

La segunda etapa del proyecto tiene como objetivo reproducir los datos reales de operación sustituyendo en la simulación de la etapa anterior algunos datos proporcionados por la planta y ajustando algunas condiciones de operación. Para ello fue necesario reemplazar los flujos, presiones, temperaturas y composiciones de las corrientes por los valores reportados por la planta del 21 al 29 de junio de 2010 (tablas 8 a 12). También fue necesario ajustar las diferencias de temperaturas de acercamiento al equilibrio de todos los reactores de la sección de preparación del gas de síntesis.

El análisis de todos los resultados obtenidos al implementar estas modificaciones se presenta en el cuarto capítulo.

**Tabla 8. Composición del gas natural alimentado a proceso (Etapa 2).**

Especie	% Molar
Nitrógeno	7.46
Metano	84.86
Dióxido de carbono	0.04
Etano	7.38
Propano	0.23
i-Butano	0.01
n-Butano	0.02
i-Pentano	0.00
n-Pentano	0.00

**Tabla 9. Composición de la corriente de recirculación rica en hidrógeno (Etapa 2).**

Especie	% Molar
Hidrógeno	88.99
Nitrógeno	9.65
Metano	0.46
Argón	0.91

**Tabla 10. Composición del aire alimentado a proceso (Etapa 2).**

Especie	% Molar
Nitrógeno	75.27
Metano	0.91
Dióxido de carbono	0.03
Etano	20.24
Propano	3.55

**Tabla 11. Flujos molares promedio de las corrientes alimentadas al proceso del 21 al 29 de junio de 2010 (Etapa 2).**

Corriente	Nombre	Unidades	Promedio
1	Gas Natural	kmol/h	1532.28
2	Recirculación de hidrógeno	kmol/h	20.39
4	Vapor a proceso	kmol/h	5431.69
7i	Aire a proceso	kmol/h	2210.00

**Tabla 12. Promedio de las condiciones de operación reales del 21 al 29 de junio de 2010 (Etapa 2).**

<b>Corriente</b>	<b>Nombre</b>	<b>Temperatura[°C]</b>	<b>Presión[bar]</b>
<b>1</b>	Gas natural	27.19	47.38
<b>3</b>	Gas natural a la salida del Horno 103-B	365.88	-
<b>4</b>	Vapor a proceso	367.75	41.16
<b>5</b>	Alimentación al Reformador Primario 101-B	494.81	-
<b>6</b>	Salida del Reformador Primario 101-B	798.65	-
<b>7i</b>	Aire a proceso	206.11	-
<b>7</b>	Aire caliente a proceso	471.96	-
<b>8b</b>	Alimentación al Mutador de Alta	-	27.44
<b>15</b>	Salida Gaseosa del proceso de purificación	72.59	-
<b>17<sup>a</sup></b>	Salida del intercambiador 114-C	191.43	-
<b>17b</b>	Alimentación al Tanque separador 104-F	49.64	24.16
<b>18c</b>	Salida del Enfriador 170-C	36.58	-
<b>18e</b>	Salida de la Segunda Etapa de Compresión	-	96.46
<b>18f</b>	Salida del Enfriador 116-C	50.16	-
<b>18g</b>	Salida del Intercambiador 129-C	9.38	-
<b>19<sup>a</sup></b>	Gas de Síntesis	-	154.86

## Capítulo 4 Análisis de los resultados de la programación de las simulaciones.

### 4.1 Ajuste de los acercamientos al equilibrio de los reactores.

Bajo ciertas condiciones de proceso una reacción al equilibrio puede no alcanzarlo. Por esta razón, el set de reacción al equilibrio de Aspen HYSYS, localizada en la programación de los reactores usados, usa dos tipos de métodos para simular este tipo de situaciones: Temperatura de acercamiento al equilibrio y Fracción de acercamiento al equilibrio (figura 14).

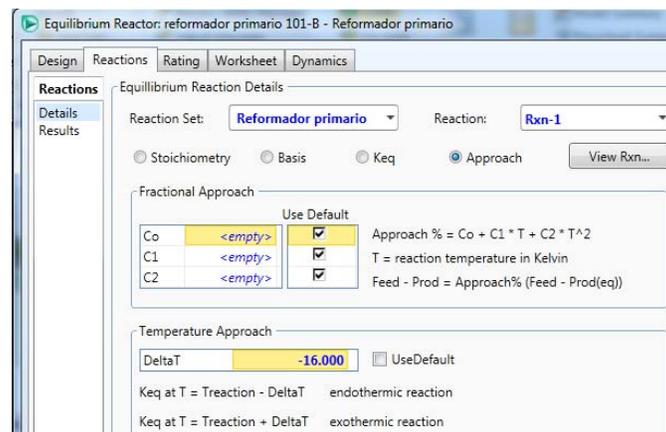


Figura 14. Vista de la herramienta *Equilibrium Reactor* donde se observan los dos métodos de acercamiento al equilibrio.

Para el método de la temperatura de acercamiento al equilibrio, el simulador tomará en cuenta el calor de reacción de acuerdo a las ecuaciones enlistadas. Se puede especificar una temperatura de acercamiento al equilibrio que se adicionará a la temperatura del sistema para calcular las constantes de equilibrio. Si no se especifica ninguna temperatura de acercamiento, el simulador usará el valor base de 0. La dirección de la desviación del no equilibrio dependerá de si la reacción es endotérmica o exotérmica.

El método de la fracción de acercamiento al equilibrio es una alternativa al método anterior y se define de acuerdo a la ecuación 32.

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = (\%_{\text{acercamiento}})(\text{Entrada} - \text{Salida})_{\text{equilibrio}} \quad (32)$$

Esta ecuación indica que la extensión “real” de la reacción al equilibrio (*Entrada – Salida*) es solo un porcentaje ( $\%_{acercamiento}$ ) de la extensión “teórica” de la reacción al equilibrio ( $(Entrada - Salida)_{equilibrio}$ ). Para este simulador, el porcentaje de acercamiento es un valor limitado entre 0 y 100%.

#### 4.1.1 Simulación a condiciones de diseño.

Para la simulación a condiciones de diseño se modificaron los acercamientos al equilibrio de las dos reacciones más significativas (Ecuaciones 4 y 10) en el *Reformador Primario 101-B* y el *Reformador Secundario 107-D* para ajustar la composición de los efluentes a los valores de diseño. Las figuras 15 y 16 presenta el comportamiento observado por las diferencias entre la composición ajustada menos la composición real del metano e hidrógeno, los componentes de mayor interés en los efluentes.

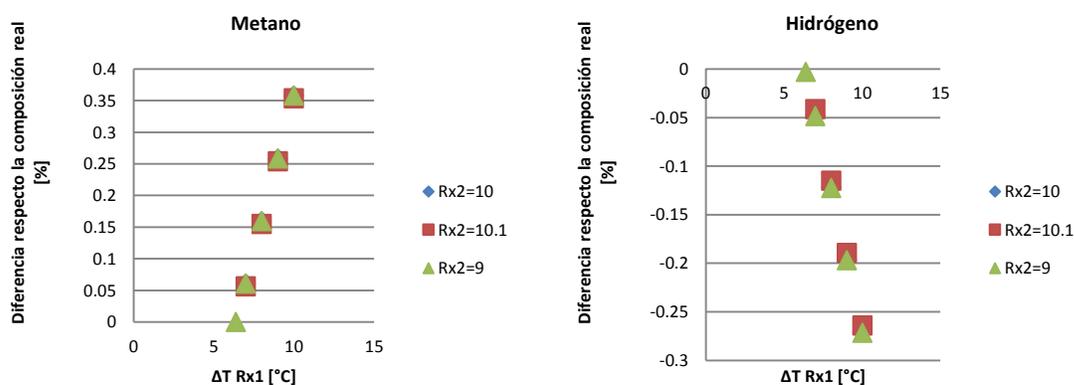


Figura 15. Comportamiento de la diferencia de la composición real menos la composición ajustada del Reformador Primario 101-B de la etapa 1. Rx1=Ecuación 10, Rx2=Ecuación 4.

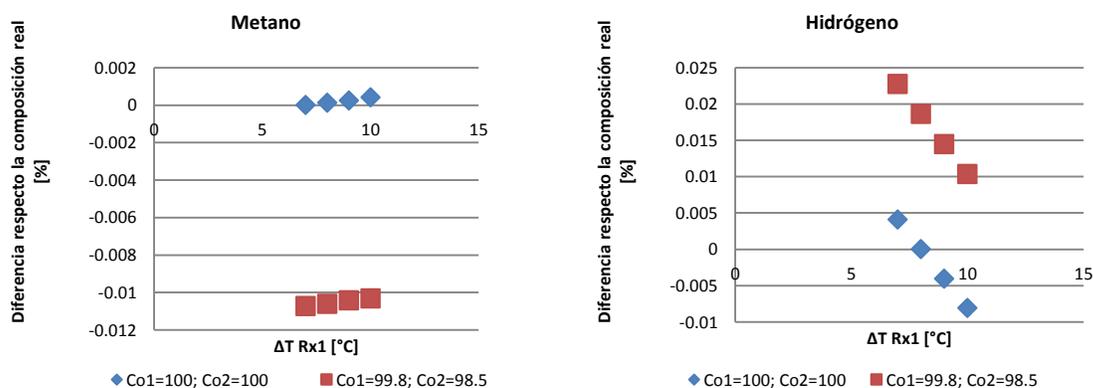


Figura 16. Comportamiento de la diferencia de la composición real menos la composición ajustada del Reformador Secundario 107-D de la etapa 1. Rx1=Ecuación 10, Rx2=Ecuación 4.

En el Reformador Primario 101-B se decidió utilizar el método de la temperatura de acercamiento al equilibrio. En la figura 15 se presentan las modificaciones con los mejores resultados obtenidos. Se puede observar que para ambos compuestos la diferencia de la composición respecto a los valores de diseño varía ligeramente al modificar la diferencia de temperatura para la reacción dada por la ecuación 4. Sin embargo, se observa una mayor influencia al modificar la temperatura de acercamiento de la reacción dada por la ecuación 10. Los valores más cercanos a los datos de diseño se obtienen al modificar el acercamiento de la reacción dada por la ecuación 10 en  $-6.38\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la reacción dada por la ecuación 4 (tabla 13).

**Tabla 13. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Reformador Primario 101-B de la etapa 1. Rx1=Ecuación 10, Rx2=Ecuación 4.**

$\Delta T\text{ Rx1= } -6.38$		$\Delta T\text{ Rx2= } -9.00$	
% Base seca			
Componente	Real	Ajustada	Diferencia
Hidrógeno	68.58	68.58	0.00
Nitrógeno	0.51	0.51	0.00
Metano	10.36	10.36	0.00
CO	10.44	10.44	0.00
CO <sub>2</sub>	10.11	10.11	0.00
Diferencia total			<b>0.00</b>

En el Reformador Secundario 107-D también se empleó el método de la temperatura de acercamiento al equilibrio en ambas reacciones (ecuaciones 4 y 10). Se puede observar que al aumentar las diferencias de temperatura los resultados son más parecidos a los valores de diseño, sin embargo, la diferencia disminuye mínimamente de 0.012% a 0.01% (figura 16). Por esta razón también se empleó el método de fracción de acercamiento al equilibrio modificando el porcentaje de acercamiento (ecuación 32) de las dos reacciones. Empleando conjuntamente ambos métodos se puede conseguir una diferencia mínima respecto de los valores de diseño, los cuales se alcanzan con una diferencia de temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la reacción dada por la ecuación 10 y  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la reacción dada por la ecuación 4, con un

porcentaje de acercamiento de 99.8% para la ecuación 10 y 98.5% para la ecuación 4 (tabla 14).

**Tabla 14. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Reformador Secundario 107-D de la etapa 1. Rx1=Ecuación 10, Rx2=Ecuación 4.**

% Base seca			
Componente	Real	Ajustada	Diferencia
Hidrógeno	55.19	55.19	0.00
Nitrógeno	23.48	23.48	0.00
Metano	0.2	0.20	0.00
CO	13.54	13.54	0.00
CO <sub>2</sub>	7.3	7.31	0.01
Diferencia total			<b>0.01</b>

Para el resto de los reactores de la sección de preparación del gas de síntesis de esta primera etapa no fue necesario implementar ninguna modificación de acercamiento debido a que los resultados calculados por el simulador se ajustan correctamente a los valores de diseño con variaciones mínimas no mayores al 0.02% (tablas 15 a 18).

**Tabla 15. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Mutador de Alta 104-DA de la etapa 1.**

% Base seca			
Componente	Real	Ajustada	Diferencia
Hidrógeno	59.34	59.34	0.00
Nitrógeno	21.31	21.31	0.00
Metano	0.18	0.18	0.00
CO	3.04	3.04	0.00
CO <sub>2</sub>	15.87	15.88	0.01
Diferencia total			<b>0.01</b>

**Tabla 16. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Mutador de Baja 104-DB de la etapa 1.**

<b>% Base seca</b>			
<b>Componente</b>	<b>Real</b>	<b>Ajustada</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	60.44	60.43	-0.01
<b>Nitrógeno</b>	20.74	20.74	0.00
<b>Metano</b>	0.18	0.18	0.00
<b>CO</b>	0.26	0.27	0.01
<b>CO<sub>2</sub></b>	18.15	18.14	-0.01
<b>Diferencia total</b>			<b>-0.02</b>

**Tabla 17. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Metanador de la etapa 1.**

<b>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 2.87</b>			
<b>% Base seca</b>			
<b>Componente</b>	<b>Real</b>	<b>Ajustada</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	73.45	73.43	-0.02
<b>Nitrógeno</b>	25.63	25.64	0.01
<b>Metano</b>	0.61	0.62	0.01
<b>Argón</b>	0.31	0.30	-0.01
<b>Diferencia total</b>			<b>0.00</b>

**Tabla 18. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada de la corriente 18 alimentada a la etapa de compresión.**

<b>Vapor (4)= 5395.3 kmol/h</b>			
<b>% Base seca</b>			
<b>Componente</b>	<b>Real</b>	<b>Ajustada</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	73.45	73.43	-0.02
<b>Nitrógeno</b>	25.63	25.64	0.01
<b>Metano</b>	0.61	0.62	0.01
<b>Argón</b>	0.31	0.30	-0.01
<b>Diferencia total</b>			<b>0.00</b>

### 4.1.2 Simulación a condiciones de operación reales

Del mismo modo que en la simulación a condiciones de diseño, para la simulación a condiciones de operación reales se modificaron las reacciones descritas por las ecuaciones 4 y 10 en el *Reformador Primario 101-B* y el *Reformador Secundario 107-D* para igualar en lo más posible la composición de los efluentes de ambos equipos con la composición reportada por la planta.

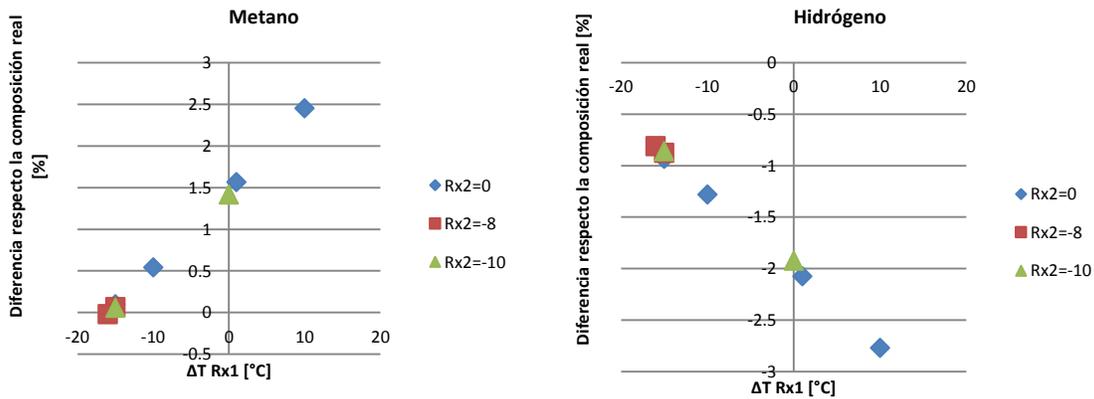


Figura 17. Comportamiento de la diferencia de la composición real menos la composición ajustada del Reformador Primario 101-B de la etapa 1. Rx1=Ecuación 10, Rx2=Ecuación 4.

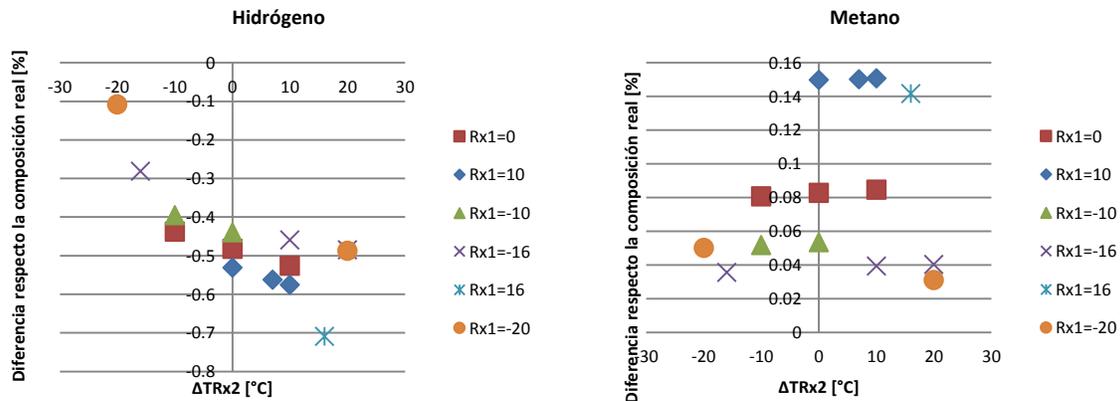


Figura 18. Comportamiento de la diferencia de la composición real menos la composición ajustada del Reformador Secundario 107-D de la etapa 1. Rx1=Ecuación 10, Rx2=Ecuación 4.

En las figuras 17 y 18 se representa el comportamiento observado de las diferencias de la composición ajustada menos la composición real del metano y el hidrógeno empleando

únicamente el método de la temperatura de acercamiento al equilibrio. Se puede observar que al aumentar la diferencia la temperatura de acercamiento, la diferencia entre los valores calculados y los datos proporcionados para el hidrógeno aumenta mientras que para el metano disminuyen; por esta razón se ajustó la temperatura de acercamiento para obtener la menor variación posible en ambos casos. Los valores ajustados que ofrecieron los mejores resultados son  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la reacción dada por la ecuación 10 y  $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la reacción dada por la ecuación 4 en el Reformador Primario y  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la reacción dada por la ecuación 10 y  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la reacción dada por la ecuación 4 en el Reformador Secundario (tablas 19 y 20).

**Tabla 19. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Reformador Primario 101-B de la etapa 2. Rx1=Ecuación 10, Rx2=Ecuación 4.**

$\Delta T\text{ Rx1= } -16.00$		$\Delta T\text{ Rx2= } -6.50$	
% Base seca			
Componente	Real	Ajustada	Diferencia
Hidrógeno	70.01	69.19	-0.82
Nitrógeno	2.06	2.16	0.10
Metano	8.49	8.48	-0.01
CO	9.48	9.49	0.01
CO <sub>2</sub>	9.95	10.67	0.72
Diferencia total			<b>0.00</b>

**Tabla 20. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Reformador Secundario 107-D de la etapa 2. Rx1=Ecuación 10, Rx2=Ecuación 4.**

$\Delta T\text{ Rx1= } -16.00$		$\Delta T\text{ Rx2= } -20$	
% Base seca			
Componente	Real	Ajustada	Diferencia
Hidrógeno	56.69	56.36	-0.33
Nitrógeno	22.54	22.80	0.26
Metano	0.14	0.18	0.04
CO	13.31	12.39	-0.92
CO <sub>2</sub>	7.31	8.01	0.70
Diferencia total			<b>-0.25</b>

Para la simulación de la etapa 2 fue necesario hacer la misma modificación en el *Mutador de Alta 104-DA* y el *Mutador de Baja 104-DB* para la reacción descrita por la ecuación 4 y poniendo atención a la concentración de N<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> en los efluentes. En estos dos equipos se buscó principalmente que la concentración de CO<sub>2</sub> fuera la más cercana a la real (Figura 19). Se puede observar que en ambos reactores la variación de la concentración de CO<sub>2</sub> respecto a los valores reales disminuye al aumentar la diferencia de la temperatura de acercamiento, siendo más notorio este comportamiento en el Mutador de Alta. De esta manera, los mejores resultados de la concentración de CO<sub>2</sub>, y también de N<sub>2</sub> y CO, se obtuvieron con una diferencia de temperaturas de 17.23 °C para el Mutador de Alta y de -17.41 °C para el Mutador de Baja (tabla 21 y 22).

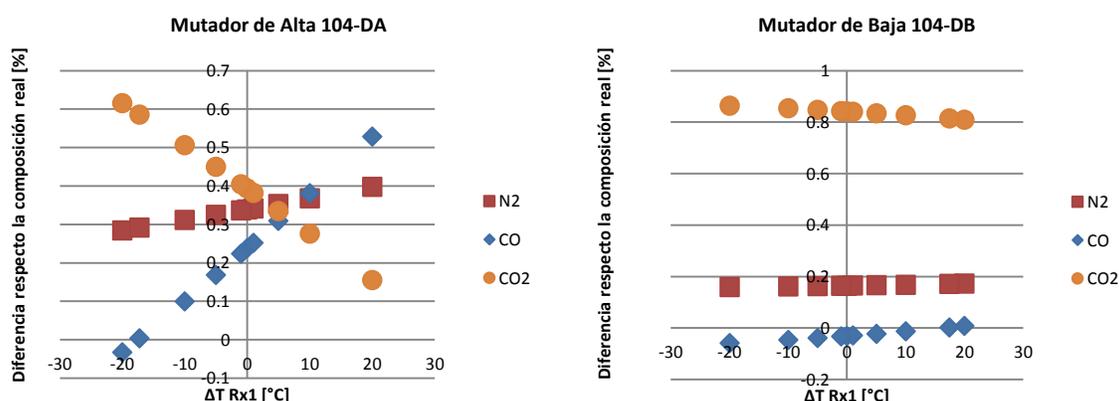


Figura 19. Comportamiento de la diferencia de la composición real menos la composición ajustada del Mutador de Alta 104-DA y el Mutador de Baja 104-DB. Rx1= Ecuación 4.

Tabla 21. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Mutador de Alta 104-DA. Rx1= Ecuación 4.

<b>ΔT Rx1= 17.41</b>			
<b>% Base seca</b>			
<b>Componente</b>	<b>Real</b>	<b>Ajustada</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	61.69	60.36	-1.33
<b>Nitrógeno</b>	20.19	20.71	0.52
<b>Metano</b>	0.14	0.16	0.02
<b>CO</b>	2.10	2.10	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	15.89	16.44	0.55
<b>Diferencia total</b>			<b>-0.24</b>

**Tabla 22. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Mutador de Baja 104-DB.**

**Rx1= Ecuación 4.**

<b><math>\Delta T \text{ Rx1} = -17.23</math></b>			
% Base seca			
Componente	Real	Ajustada	Diferencia
Hidrógeno	62.55	61.11	-1.44
Nitrógeno	19.92	20.31	0.39
Metano	0.14	0.16	0.02
CO	0.15	0.15	0.00
CO <sub>2</sub>	17.24	18.03	0.79
Diferencia total			<b>-0.24</b>

Para el caso del *Metanador*, la aproximación de la composición del efluente calculada por HYSYS es satisfactoria, pero con la intención de obtener una mejor aproximación y una relación H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> cercana a 3, se modificó el flujo del aire alimentado a proceso [7i (aire para proceso)], la cual es la principal fuente del nitrógeno alimentado, a 2240 kmol/h (tabla 23) alcanzando una relación H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2.94.

**Tabla 23. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada del efluente del Metanador.**

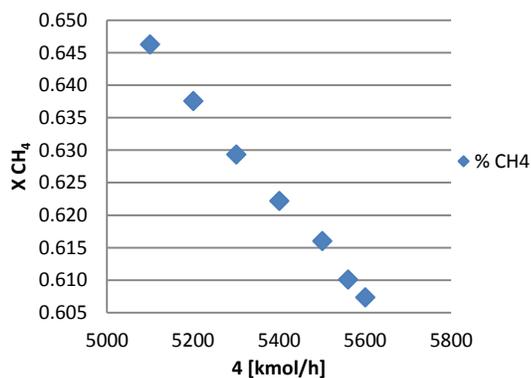
<b>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 2.94</b>			
% Base seca			
Componente	Real	Ajustada	Diferencia
Hidrógeno	74.26	74.29	0.03
Nitrógeno	24.97	24.98	0.01
Metano	0.51	0.45	-0.06
Argón	0.25	0.28	0.03
Diferencia total			<b>0.01</b>

Finalmente, el porcentaje de metano presente en el gas [18] que será alimentado al proceso de compresión antes de ser enviado al proceso de síntesis de amoníaco debe de contener el menor porcentaje de metano posible debido a que es un compuesto que no participa en la reacción y sería desperdiciado en el proceso. Para ello se modificó el flujo de

vapor de agua a proceso [4] para ajustar la fracción molar en fase seca del metano al valor reportado por la planta,  $X_{CH_4} = 0.61$  (tabla 24). En la figura 20 se aprecia el comportamiento de la fracción molar en base seca del metano en la corriente 18; se puede notar que la fracción molar disminuye al aumentar el flujo de vapor de agua alimentado, pero este cambio no se puede hacer de manera indefinida con el objetivo de reducir la fracción molar a 0 debido a que un aumento excesivo de vapor resultaría en una mayor demanda energética.

**Tabla 24. Diferencia entre la composición real y la composición ajustada de la corriente 18 alimentada a la etapa de compresión.**

Vapor (4)= 4735 kmol/h			
% Base seca			
Componente	Real	Ajustada	Diferencia
Hidrógeno	73.45	73.89	0.44
Nitrógeno	25.63	25.15	-0.48
Metano	0.61	0.68	0.07
Argón	0.31	0.28	-0.03
Diferencia total			<b>0.00</b>



**Figura 20. Comportamiento de la fracción molar de metano en base seca al variar el flujo de vapor alimentado al proceso.**

Con el procedimiento descrito anteriormente fue posible ajustar la simulación a los datos reales de operación de la planta, por lo tanto, se puede afirmar que contamos con una simulación que reproduce satisfactoriamente las condiciones de operación reales de la planta.

## 4.2 Comparación entre la simulación de diseño y la simulación de operación real

Una vez finalizada la construcción de las simulaciones se realizó una comparación entre los datos proporcionados y los obtenidos con el simulador para los puntos de mayor interés (Reformador Primario, Reformador Secundario, Mutador de Alta, Mutador de Baja y Metanador) con el objetivo de comprobar que ambos sean equivalentes (tablas 25 a 34).

**Tabla 25. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Reformador Primario 101-B en fracción molar base seca. Etapa 1.**

Componente	Datos diseño	Simulación	Diferencia
Hidrógeno	68.58	68.58	0.00
Nitrógeno	0.51	0.51	0.00
Metano	10.36	10.36	0.00
Argón	0.002	0.00	0.00
Monóxido de carbono	10.44	10.44	0.00
Dióxido de carbono	10.11	10.11	0.00

**Tabla 26. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Reformador Secundario 103-B en fracción molar base seca. Etapa 1.**

Componente	Datos diseño	Simulación	Diferencia
Hidrógeno	55.20	55.19	0.00
Nitrógeno	23.48	23.48	0.00
Metano	0.20	0.20	0.00
Argón	0.28	0.28	0.00
Monóxido de carbono	13.54	13.54	0.00
Dióxido de carbono	7.30	7.31	0.01

**Tabla 27. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Mutador de Alta 104-DA en fracción molar base seca. Etapa 1.**

<b>Componente</b>	<b>Datos diseño</b>	<b>Simulación</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	59.34	59.34	0.00
<b>Nitrógeno</b>	21.31	21.31	0.00
<b>Metano</b>	0.18	0.18	0.00
<b>Argón</b>	0.25	0.25	0.00
<b>Monóxido de carbono</b>	3.04	3.04	0.00
<b>Dióxido de carbono</b>	15.87	15.87	0.00

**Tabla 28. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Mutador de Baja 104-DB en fracción molar base seca. Etapa 1.**

<b>Componente</b>	<b>Datos diseño</b>	<b>Simulación</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	60.43	60.43	0.00
<b>Nitrógeno</b>	20.74	20.74	0.00
<b>Metano</b>	0.18	0.18	0.00
<b>Argón</b>	0.25	0.25	0.00
<b>Monóxido de carbono</b>	0.26	0.27	0.01
<b>Dióxido de carbono</b>	18.15	18.14	-0.01

**Tabla 29. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Metanador en fracción molar base seca. Etapa 1.**

<b>Componente</b>	<b>Datos diseño</b>	<b>Simulación</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	73.45	73.43	-0.02
<b>Nitrógeno</b>	25.62	25.64	0.01
<b>Metano</b>	0.61	0.62	0.01
<b>Argón</b>	0.31	0.30	-0.01

**Tabla 30. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Reformador Primario 101-B en fracción molar base seca. Etapa 2.**

<b>Componente</b>	<b>Datos diseño</b>	<b>Simulación</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	70.01	67.68	-2.33
<b>Nitrógeno</b>	2.06	2.27	0.21
<b>Metano</b>	8.49	10.15	1.66
<b>Argón</b>	0.00	0.00	0.00
<b>Monóxido de carbono</b>	9.48	9.83	0.35
<b>Dióxido de carbono</b>	9.95	10.06	0.11

**Tabla 31. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Reformador Secundario 103-B en fracción molar base seca. Etapa 2.**

<b>Componente</b>	<b>Datos diseño</b>	<b>Simulación</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	56.69	55.96	-0.73
<b>Nitrógeno</b>	22.54	23.01	0.47
<b>Metano</b>	0.14	0.29	0.15
<b>Argón</b>	0.00	0.26	0.26
<b>Monóxido de carbono</b>	13.31	12.96	-0.36
<b>Dióxido de carbono</b>	7.31	7.52	0.21

**Tabla 32. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Mutador de Alta 104-DA en fracción molar base seca. Etapa 2.**

<b>Componente</b>	<b>Datos diseño</b>	<b>Simulación</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	61.69	60.04	-1.66
<b>Nitrógeno</b>	20.19	20.88	0.68
<b>Metano</b>	0.14	0.27	0.12
<b>Argón</b>	0.00	0.24	0.24
<b>Monóxido de carbono</b>	2.10	2.50	0.40
<b>Dióxido de carbono</b>	15.87	16.08	0.21

**Tabla 33. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Mutador de Baja 104-DB en fracción molar base seca. Etapa 2.**

<b>Componente</b>	<b>Datos diseño</b>	<b>Simulación</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	62.55	60.92	-1.63
<b>Nitrógeno</b>	19.92	20.41	0.49
<b>Metano</b>	0.14	0.26	0.12
<b>Argón</b>	0.00	0.23	0.23
<b>Monóxido de carbono</b>	0.15	0.24	0.09
<b>Dióxido de carbono</b>	17.24	17.94	0.69

**Tabla 34. Comparación de los datos de diseño y los obtenidos con el simulador para la composición del efluente del Metanador en fracción molar base seca. Etapa 2.**

<b>Componente</b>	<b>Datos diseño</b>	<b>Simulación</b>	<b>Diferencia</b>
<b>Hidrógeno</b>	74.26	74.01	-0.25
<b>Nitrógeno</b>	24.97	25.19	0.22
<b>Metano</b>	0.51	0.69	0.18
<b>Argón</b>	0.25	0.28	0.03

En las tablas 25 a la 29 se observa que la simulación a condiciones de diseño puede reproducir los datos de diseño con una gran exactitud presentando diferencias mínimas (del 0.01%) en el Reformador Secundario, el Mutador de Baja y el Metanador. Sin embargo, en la simulación a condiciones de operación, los datos obtenidos (tablas 30 a la 34) presentan diferencias ligeramente mayores (hasta del 2%) en los cinco equipos. Debido a que los datos proporcionados para la etapa 2 son mediciones reales promedio de planta, las variaciones observadas entre el simulador y los datos de operación se pueden atribuir a posibles errores de medición, una mala calibración de los equipos utilizados o variaciones en la composición de algunas de las corrientes alimentadas, por lo que se consideró que la simulación se ajusta correctamente al comportamiento real de la planta y era adecuada para continuar con el desarrollo del proyecto.

Satisfechos con la operación de las simulaciones programadas se realizó una comparación entre ellas (tabla 35) para observar las diferencias iniciales que hay entre los datos de diseño (Etapa 1) y los datos de operación (Etapa 2). Como primer punto se observa que el consumo de gas natural para la operación es ligeramente mayor (1.9 %) mientras que el del hidrógeno recirculado es tan solo la mitad del estimado por el diseño (51.0 %). Esta menor demanda de hidrógeno recirculado se debe a que en la corriente de hidrógeno recirculado en la operación real contiene un mayor porcentaje de hidrógeno y un menor contenido de nitrógeno (tablas 4 y 9) por lo que, junto con el hidrógeno que se producirá durante el proceso de reformación, es más fácil alcanzar el valor de  $H_2/N_2$  deseado.

**Tabla 35. Comparación de los datos de diseño contra los datos de operación obtenidos con el simulador para la para las etapas 1 y 2.**

<b>Características</b>	<b>Datos Diseño (Etapa 1)</b>	<b>Datos Operación (Etapa 2)</b>	<b>Relación Operación/Diseño</b>
<b>Alimentación Gas Natural [kmol/h]</b>	1504.10	1532.00	1.019
<b>Hidrógeno recirculado [kmol/h]</b>	40.01	20.39	0.510
<b>Combustible (Horno 103-B) [kmol/h]</b>	34.51	35.02	1.015
<b>Combustible (Horno 101-B) [kmol/h]</b>	789.31	786.03	0.996
<b>Combustible (Caldera Auxiliar) [kmol/h]</b>	92.35	178.26	1.930
<b>Combustible (Total) [kmol/h]</b>	916.16	999.31	1.091
<b>Aire (Horno 103-B) [kmol/h]</b>	407.96	374.77	0.919
<b>Aire (Horno 101-B) [kmol/h]</b>	9332.75	8410.49	0.901
<b>Aire (Caldera Auxiliar) [kmol/h]</b>	1069.23	1907.41	1.784
<b>Aire (Total) [kmol/h]</b>	10809.95	10692.66	0.989
<b>Vapor de agua a proceso [kmol/h]</b>	5395.30	4735.20	0.878
<b>Aire a proceso [kmol/h]</b>	2614.83	2240.00	0.857
<b>Gas de síntesis [kmol/h]</b>	7339.66	6778.74	0.924

<b>Vapor sobrecalentado generado [kmol/h]</b>	16901.47	16506.16	0.977
<b>Relación H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	2.87	2.943	1.026
<b>Relación V/C</b>	3.12	3.04	0.974
<b>Hidrógeno disponible en el Gas de Síntesis [kmol/h]</b>	5390.90	5009.68	0.929
<b>Producción máxima de NH<sub>3</sub> [kmol/h]</b>	3593.94	3339.79	0.929
<b>Producción real de NH<sub>3</sub> [kmol/h]</b>	3528.07	3278.58	0.929
<b>Producción real de NH<sub>3</sub> [ton/h]</b>	60.07	55.82	0.929
<b>Combustible [kJ/h]</b>	-7.81E+08	-7.91E+08	1.014
<b>Consumo energético por ton de NH<sub>3</sub> [kJ/ton NH<sub>3</sub>]</b>	-1.30E+07	-1.42E+07	1.091

Otro punto que resalta es que la relación V/C de diseño es ligeramente mayor que la operación (2.6 %), el cual es un dato proporcionado para la etapa 2 que se buscó imitar mediante el ajuste de vapor alimentado. La razón de esta pequeña diferencia es la de asegurar que no se forme carbón en los procesos aunque el calentamiento sea ligeramente mayor. En ambos casos el vapor de agua es suficiente para mantener el porcentaje de metano en el efluente de los equipos de reformación entre los intervalos promedios, además de ser suficiente para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono en los equipos de mutación.

En este proyecto se generó el vapor necesario para la operación de los generadores que producirán la potencia requerida por los compresores del gas de síntesis desde la corriente 18 a 19a. Ambas simulaciones producen una cantidad similar de vapor sobrecalentado (solo 2.3 % de diferencia) debido a que en ambos casos la producción de gas de síntesis es muy similar, siendo menor en la etapa 2 por solo 7.6 %, y las condiciones a la salida de la sección de compresión son las mismas.

Esta misma relación entre el gas de síntesis se mantiene en la cantidad estimada de toneladas de amoníaco producidas (92.9 %) gracias a que la cantidad de hidrógeno y nitrógeno presente en ambas corrientes enviadas a la sección de síntesis es similar. Sin

embargo, el consumo total de combustible en la etapa 2 es 9.1 % mayor debido a que al modificar las temperaturas de aproximación al equilibrio la cantidad de calor disponible en el efluente del *Reformador Secundario*, que es utilizado para generar vapor saturado en el *Circuito de vapor*, es menor haciendo indispensable que se emplee la *Caldera Auxiliar* para calentar una mayor fracción de agua, elevando así el consumo total de gas natural. Esto trae como consecuencia que el consumo energético por tonelada de amoníaco sea mayor en la etapa 2, haciendo a la producción de amoníaco energéticamente más costosa.

## Capítulo 5 Etapa 3: Integración Energética. Análisis del Punto Pinch

En los años recientes, muchos avances se han realizado utilizando el Análisis *Pinch*, lo que ha permitido a los ingenieros de proceso tener una percepción de las interacciones térmicas entre los procesos químicos y la importancia de los sistemas que los rodean. Existen tres tipos de métodos de los Procesos de Integración: el que usa diagramas gráficos y conceptos termodinámicos, el que usa modelos matemáticos y una subsecuente optimización y la que usa reglas heurísticas de economía y diseño. La Tecnología *Pinch* es del primer tipo y es una metodología que aplica la primera y segunda ley de la termodinámica. Además de que un análisis de exergía ayuda a identificar las ineficiencias en el proceso.

La Tecnología *Pinch* fue introducida por Linnhoff y Vredeveld a partir del concepto de que es posible establecer un diseño con el mínimo número de intercambiadores de calor y la mínima área de transferencia sin comprometer la estructura de la red de intercambiadores de calor. Posteriormente, Linnhoff y Flower construyeron y propusieron la representación *mesa del problema* para los datos de temperatura y entalpía e introdujeron la idea de establecer una diferencia de temperaturas mínima para un problema dado, al cual se le daría el nombre de *pellizco (pinch)*.

En este método, el análisis de la primera ley es utilizado para evaluar el sistema termodinámica respecto a la conservación de energía y posteriormente el análisis de exergía permite determinar la irreversibilidad del sistema. El Análisis *Pinch* es una aproximación termodinámica a la integración energética basada en representaciones gráficas simples y robustas, las cuales incluyen el diagrama DFP, las curvas compuestas (CCs) y la Gran Curva Compuesta.

La aplicación de estas técnicas ha permitido a los ingenieros tener el conocimiento suficiente del consumo global de utilidades y ha permitido la optimización de este consumo mediante la mejora de la configuración de las redes de intercambio energético. Para una comprensión más profunda de esta tecnología se puede consultar el capítulo 8 del libro *Conceptual Design of Chemical Processes* de James M. Douglas.

La tercera etapa del proyecto tenía como finalidad aplicar la tecnología del Punto *Pinch* para realizar una integración energética que nos permitiera reducir el consumo de gas natural

utilizado como combustible en las dos etapas anteriores, lo que se traduciría como una reducción del consumo energético. Además, se pretendía comprobar la posibilidad de que al efectuar la integración energética el efluente caliente del reformador secundario sea usado para calentar la corriente alimentada al reformador primario, tecnología utilizada en el SRI.

Para hacer el análisis del Punto Pinch se utilizó el programa Aspen Energy Analyzer, por lo que como primer paso fue necesario realizar algunas modificaciones en las simulaciones originales de las etapas 1 y 2 con la intención de que el programa solo reconociera las corrientes de energía en las que se tenía interés que participaran en la integración energética (figura 21).

Las modificaciones hechas a las simulaciones son exactamente las mismas e implican la eliminación del Circuito de Vapor, las turbinas del Sistema de Compresión y el Tren de Intercambiadores de Calor, quedando solamente la parte del proceso que va desde las corrientes de gas natural e hidrógeno alimentadas hasta la corriente de gas de síntesis que se enviará a la síntesis de amoníaco. Debido a que todas las temperaturas de las corrientes que salen de un intercambiador son conocidas y fueron programadas, la carga térmica que se necesita suministrar o retirar en cada intercambiador fue calculada por el simulador por lo que las secciones eliminadas no afectaron en el desempeño de la simulación.

Debido a que *Aspen Energy Analyzer* no puede reconocer el intercambio de energía realizado en el *Fired Heater* como una corriente de energía, no le es posible incorporarla en sus posibles diseños de integración energética. Para que el programa la pudiera reconocer con la intención de que, en caso de ser posible, el calor suministrado por el Horno 103-B no fuese suministrado por la combustión de gas natural sino por un intercambiador proceso-proceso, el último cambio que se hizo fue remplazar la simulación que se había hecho del Horno 103-B por un *Heater [E-101]*.

Una vez hechas las modificaciones a la simulación se comenzó a programar el Caso Base en el programa *Aspen Energy Analyzer* seleccionando la opción *Data Transfer From Aspen HYSYS* y eligiendo las simulaciones modificadas previamente guardadas. Como primer paso se seleccionaron los servicios de calentamiento y enfriamiento que se podrían utilizar en el análisis y se modificaron sus temperaturas de entrada y de salida de acuerdo a los datos del diseño (tabla 36).

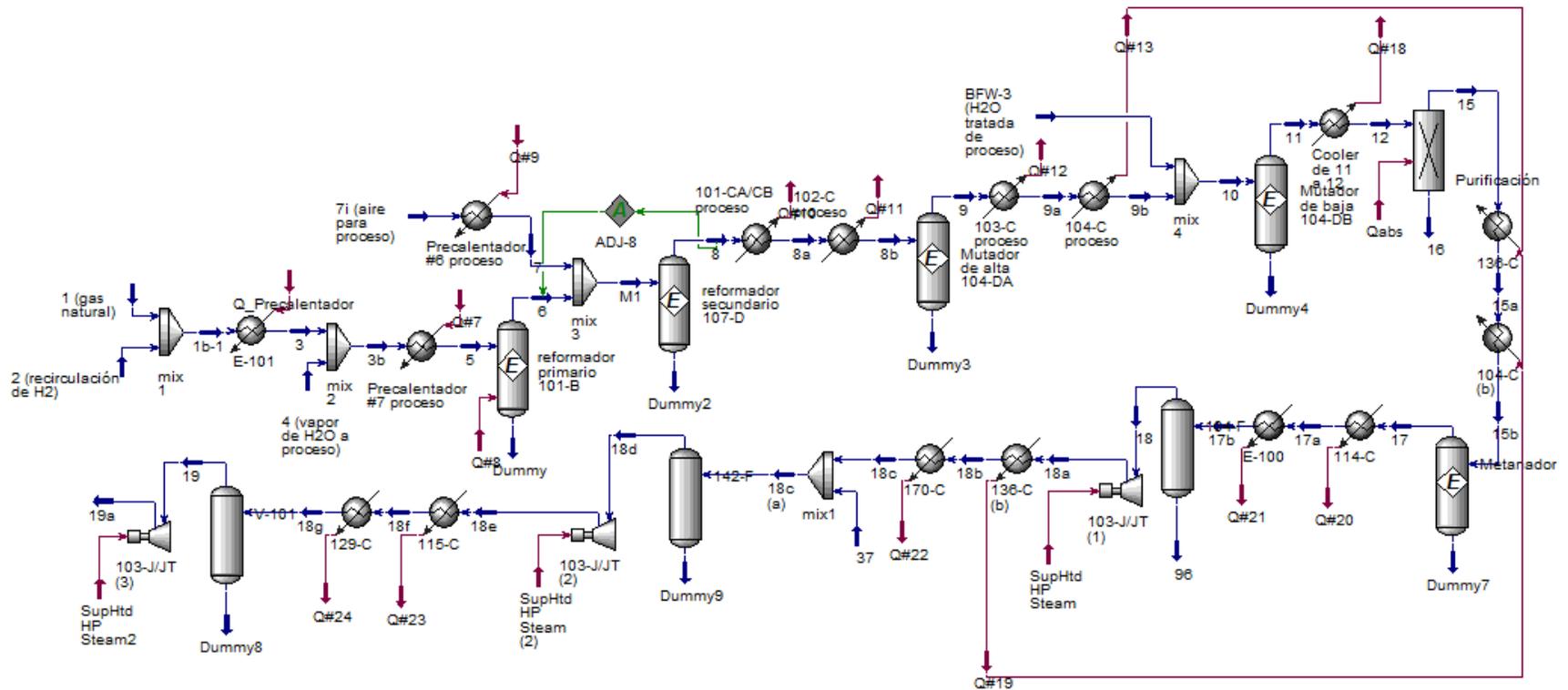


Figura 21. Adaptación de las simulaciones de las etapas 1 y 2 para poder realizar la integración energética empleando el programa Aspen Energy Analyzer.

**Tabla 36. Utilidades usadas en la simulación de la integración energética.**

Utilidad	Temperatura entrada [°C]	Temperatura Salida [°C]
Generación de vapor de media	316	317
Generación de vapor de alta	128	250
Agua de enfriamiento	20	25
Refrigerante	-25	-24
Fired heat	1800	300

El programa puede reconocer a los *Heater* y *Cooler* de la simulación en *Aspen HYSYS* y, dependiendo del rango de temperaturas dado a las utilidades en el paso anterior, puede asignarle un servicio a aquellas corrientes que lo requieran.

El segundo paso consistió en verificar que los servicios asignados a los equipos que lo requerían coincidieran con las de la simulación original (etapas 1 y 2). El último paso de la programación del Caso Base es indicar los datos económicos a utilizar para la simulación, sin embargo un análisis económico queda fuera de los límites del proyecto, por lo que para finalizar la programación se utilizaron los datos económicos predeterminados en el programa.

Al finalizar la programación se obtuvo una representación gráfica de las corrientes frías (flechas azules de derecha a izquierda) y calientes (flechas rojas de izquierda a derecha) donde se pueden apreciar los intercambiadores que permiten el intercambio de calor con un servicio de enfriamiento (círculos azules), con un servicio de calentamiento (círculos rojos) o un intercambio proceso-proceso (círculos grises). Las representaciones de los intercambiadores de calor que se obtienen para el Caso Base de las etapas 1 y 2 tiene la misma forma (figura 22) variando solamente en las temperaturas de entrada y salida de las corrientes de cada intercambiador (*Heater* o *Cooler*) debido a las diferencias en los datos de operación. La representación obtenida es fiel al proceso de la simulación en *Aspen HYSYS* y se pueden apreciar los 9 intercambiadores con servicios de enfriamiento (tres para generar vapor de alta presión, uno para generar vapor de media presión, 4 con agua de enfriamiento y uno con el refrigerante), los dos intercambiadores proceso-proceso y los 4 con el único servicio de calentamiento necesario (*Fired Heater*).

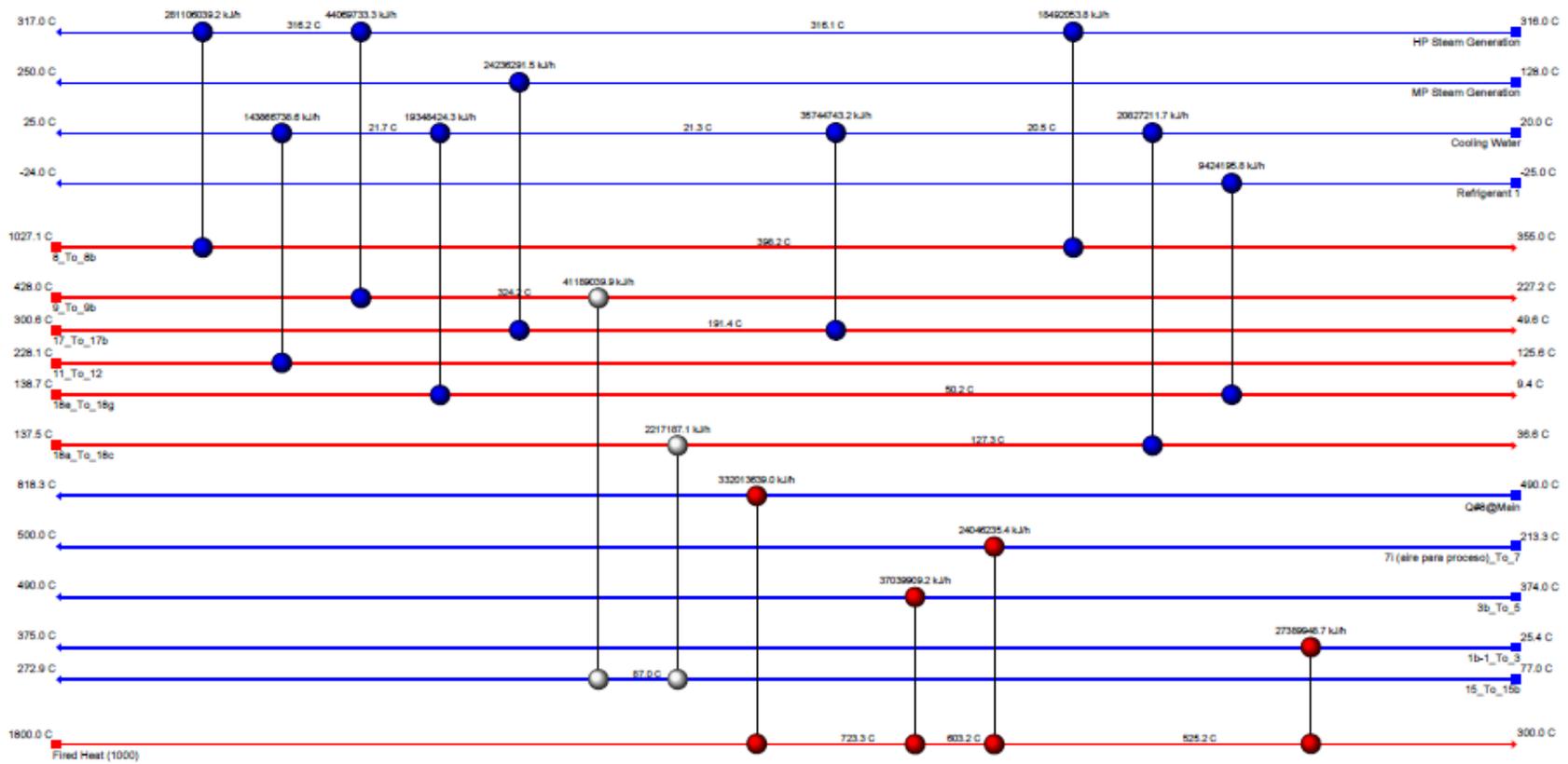
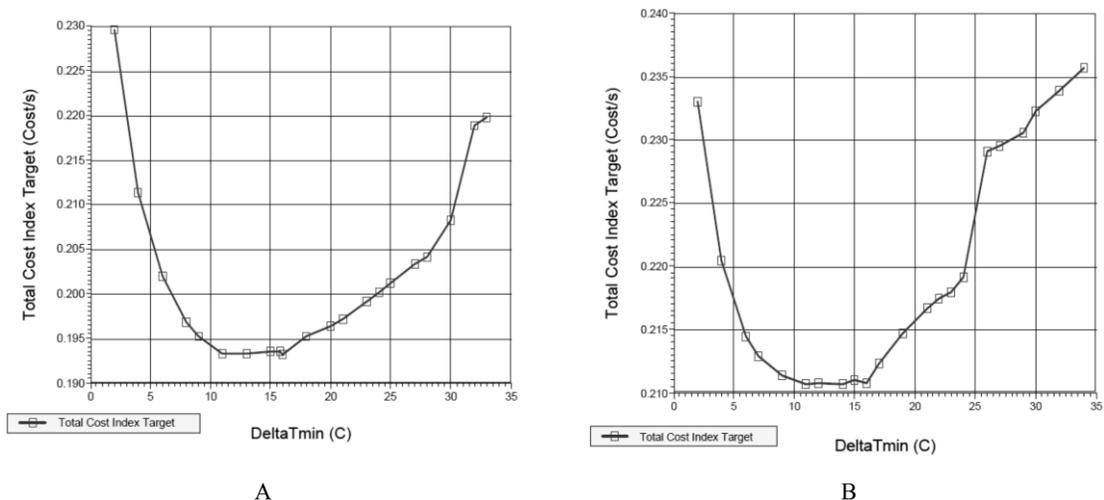


Figura 22. Representación gráfica de los intercambiadores de calor presentes en el Caso Base obtenida a partir de la simulación de la Etapa 1 (Diseño).

También fue posible obtener las Curvas Compuestas y la Gran Curva Compuesta de ambos casos (figuras 24 a 27) de cuyos análisis se pudo concluir que hay una mayor demanda de servicios de enfriamiento que de calentamiento, además de que existe la posibilidad de utilizar el efluente del Reformador Secundario (corriente 8 a 8b) para efectuar un intercambio proceso-proceso.

Una vez programada la simulación de los casos de estudio en el *Aspen Energy Analyzer* se debe de elegir la mejor *diferencia mínima de temperaturas* ( $\Delta T_{\min}$ ) para cada uno de los procesos con la intención de obtener la integración energética más económica al momento de aplicar la tecnología del Punto Pinch. Se utilizó la gráfica de *Índice de Costos Totales vs  $\Delta T_{\min}$*  proporcionada por el programa para determinar dichas temperaturas. En la figura 23 se pueden apreciar ambas curvas, las cuales presentan un mínimo que corresponde a la diferencia mínima buscada, siendo el valor de  $\Delta T_{\min}$  para la etapa 1 (A) de 16 °C y para la etapa 2 (B) de 14 °C.



**Figura 23. Gráfica de Índice de Costos Totales vs  $\Delta T_{\min}$  usada para elegir el aproximamiento mínimo durante la integración energética. A) Etapa 1. B) Etapa 2.**

Entre menor sea la diferencia mínima de temperaturas se puede obtener un mayor intercambio energético entre las corrientes pero los costos totales aumentarán; por esta razón y analizando las curvas de la figura 23 se decidió elegir una  $\Delta T_{\min}$  ligeramente menor pero con un índice de costos totales muy cercano al mínimo, escogiendo finalmente para la etapa

1 una  $\Delta T_{\min}$  de 14.50 °C y para la etapa 2 de 13.00 °C con un índice de costos totales de 0.193 y 0.210 respectivamente.

Determinadas las  $\Delta T_{\min}$  se puede comenzar a analizar la demanda energética de cada uno de los casos de estudio. Esta información está representada en la Curva Compuesta y la Gran Curva Compuesta, que para la etapa 1 se presentan en las figuras 24 y 25 y para la etapa 2 en las figuras 26 y 27.

A partir de la Curva Compuesta (figuras 24) se puede determinar que la etapa 1 cuenta con tres temperaturas *pinch* ubicadas a 27.2, 164.9 y 497.3 °C, lo que significa que por debajo de ellas solamente se usarán servicios de enfriamiento y por arriba de ellas solamente utilidades de calentamiento. Mediante los servicios de calentamiento será necesario suministrar  $9.73(10^7)$  kJ/h para el calentamiento del Reformador Primario 101-B, mientras que con los servicios de enfriamiento deberán retirarse  $2.74(10^8)$  kJ/h en diferentes puntos de proceso.

La demanda de servicios de enfriamiento es 2.8 veces la demanda de servicios de calentamiento, pero el intervalo de temperaturas de las corrientes a enfriar nos permite que muchas de estas corrientes puedan ser usadas para calentar las corrientes del Circuito de Vapor (el cual no fue programado en el *Aspen Energy Analyzer*) reduciendo de esta manera la cantidad de corrientes de enfriamiento.

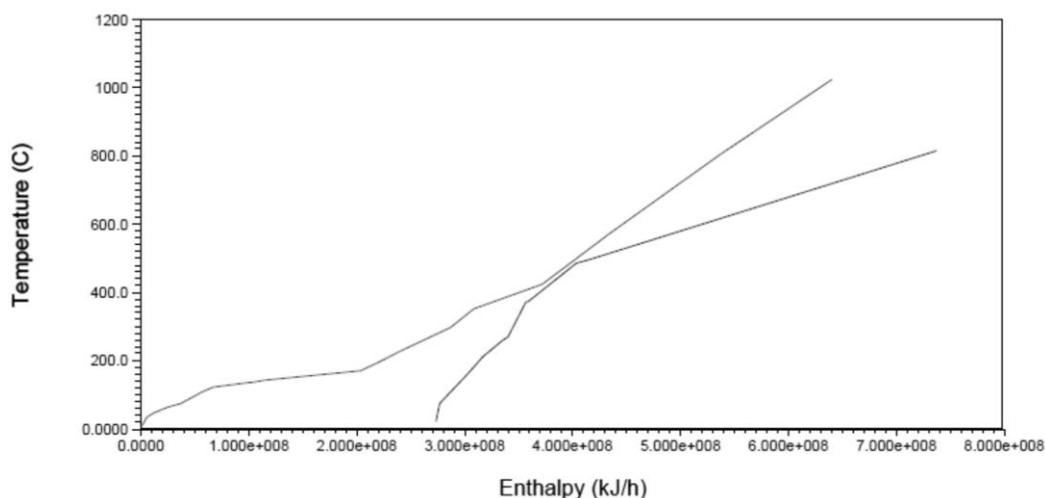
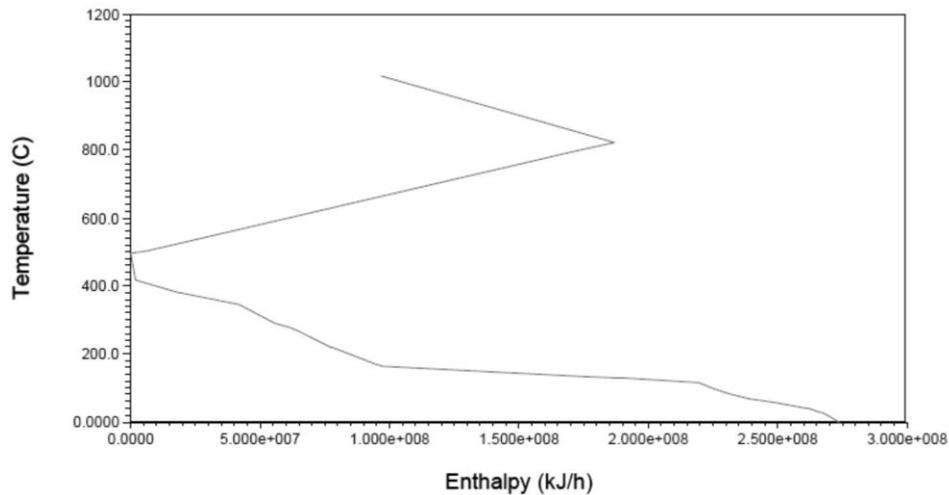


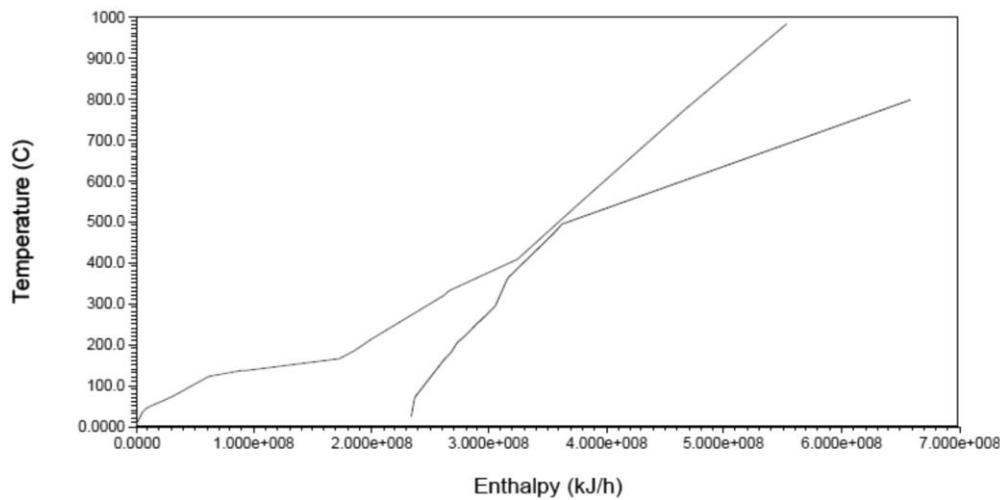
Figura 24. Curva Compuesta de la Etapa 1: Diseño.

Además, en la Gran Curva Compuesta (figura 25) se puede observar que por arriba del *pinch* la curva de la entalpía presenta una disminución de  $1.87(10^8)$  a  $9.73(10^7)$  kJ/h. Este

segmento corresponde al efluente del Reformador Secundario y significa que el calor de esta corriente puede ser utilizado para calentar otras corrientes del proceso, lo que hace que el uso del efluente del segundo reformador para implementar un SRI sea una opción viable.



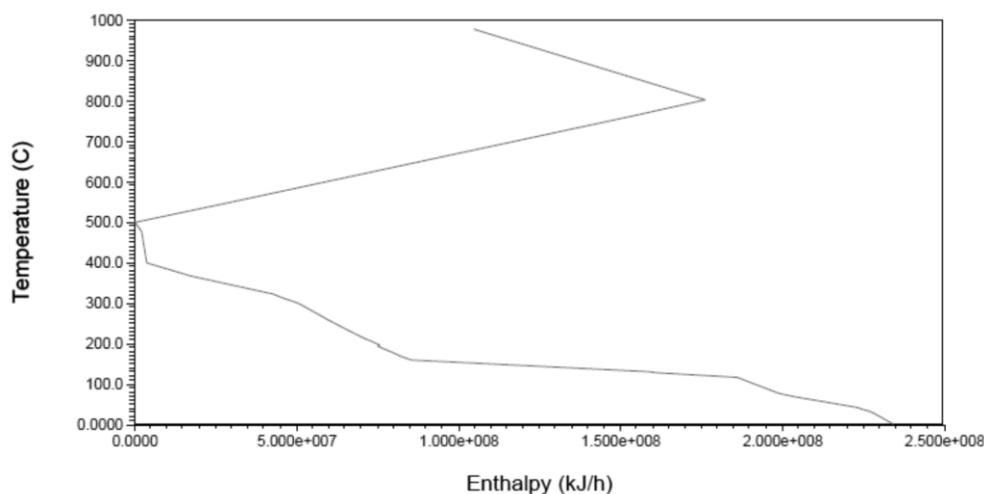
**Figura 25. Gran Curva Compuesta de la Etapa 1: Diseño.**



**Figura 26. Curva Compuesta de la Etapa 2: Operación.**

En la Curva Compuesta (figura 26) de la etapa 2 también se pueden apreciar tres temperaturas *pinch* a los 26.5, 160.1 y 501.3 °C, arriba de las cuales los servicios de calentamiento deben de suministrar  $1.05(10^8)$  kJ/h, y por debajo, los servicios de enfriamiento deben retirar  $2.34(10^8)$  kJ/h, representando 2.2 veces la demanda del calentamiento.

Con esta curva se puede apreciar que el consumo de combustible en la operación es ligeramente mayor al de diseño (7.9 %), por lo que es de esperar que, una vez modificaciones las simulaciones, la etapa 2 sea energéticamente más costosa. Además, en la Gran Curva Compuesta (figura 27) también se visualiza la disminución de la entalpía en los servicios de calentamiento de  $1.76(10^8)$  a  $1.05(10^8)$  kJ/h, que de igual manera significa que los efluentes del segundo reformador pueden ser usados para implementar un SRI.



**Figura 27. Gran Curva Compuesta de la Etapa 2: Operación.**

El siguiente paso fue aplicar la integración energética para obtener un nuevo diseño donde usara el efluente del Reformador Secundario en un intercambio proceso-proceso y que además redujera la necesidad de intercambiar calor con la utilidad de calentamiento. Se utilizó la función *Recommend Desings* para conseguir un máximo de diez diseños para cada una de las etapas anteriores eligiéndose una diferencia de temperaturas mínima ( $\Delta T_m$ ) de 14.5 °C para la etapa 1 y de 13 °C para la etapa 2.

En las tablas 37 y 38 se presenta el resumen de resultados de los diseños obtenidos para los dos casos estudiados: diseño y operación real. Solamente se muestran los diseños viables, el resto de los diseños presentan un cruce de temperaturas.

**Tabla 37. Comparación de los diseños viables obtenidos para la simulación de la Etapa 1: Diseño.**

Diseño	Índice de Costos Total [Costos/s]	Área [m <sup>2</sup> ]	Unidades	Índice de Costos de Capital [Costos]	Calentamiento [kJ/h]	Enfriamiento [kJ/h]	Índice de Costos de operación [Costos/s]
Caso Base	0.475	12672.1	15	1.582E+07	4.625E+08	5.971E+08	0.3136
Diseño 10	0.204	31884.0	33	1.253E+07	1.437E+08	2.954E+08	0.0764
Diseño 4	0.198	38881.8	26	1.397E+07	1.414E+08	3.282E+08	0.0550
Diseño 9	0.191	34336.0	27	1.277E+07	1.305E+08	2.953E+08	0.0610
Diseño 7	0.184	38076.1	33	1.391E+07	1.441E+08	3.519E+08	0.0423
Diseño 8	0.184	37785.1	32	1.385E+07	1.441E+08	3.519E+08	0.0423
Diseño 11	0.182	23441.4	26	1.035E+07	1.441E+08	2.957E+08	0.0765
Diseño 3	0.182	29957.1	30	1.183E+07	1.306E+08	2.954E+08	0.0611
Diseño 2	0.181	30222.7	26	1.172E+07	1.305E+08	2.953E+08	0.0610
Diseño 6	0.178	35598.8	28	1.324E+07	1.437E+08	3.514E+08	0.0424

**Tabla 38. Comparación de los diseños viables obtenidos para la simulación de la Etapa 2: Operación.**

Diseño	Índice de Costos Total [Costos/s]	Área [m <sup>2</sup> ]	Unidades	Índice de Costos de Capital [Costos]	Calentamiento [kJ/h]	Enfriamiento [kJ/h]	Índice de Costos de operación [Costos/s]
Caso Base	0.402	18449.6	15	1.527E+07	3.790E+08	5.078E+08	0.2458
Diseño 4	0.288	38974.6	30	1.457E+07	1.853E+08	2.554E+08	0.1388
Diseño 8	0.244	38004.5	30	1.407E+07	1.524E+08	2.548E+08	0.1004
Diseño 10	0.223	28233.3	30	1.179E+07	1.544E+08	2.564E+08	0.1021
Diseño 11	0.215	25446.9	27	1.104E+07	1.511E+08	2.537E+08	0.1018
Diseño 5	0.190	29316.2	30	1.211E+07	1.416E+08	2.888E+08	0.0663

Finalmente, una vez conseguidos los diseños deseados se compararon los diseños viables para elegir el que presentara la menor relación de costos totales. Para el análisis de la simulación de la etapa 1 se obtuvieron 9 diseños viables y se seleccionó el Diseño 6 para su estudio posterior. Para el análisis de la simulación de la etapa 2, operación real, solamente 5 de los diseños fueron diseños viables y se seleccionó el Diseño 5 para su estudio posterior.

El Diseño 6 para la etapa 1 y Diseño 5 para la etapa 2 fueron elegidos por presentar el mayor ahorro de costos totales con un 62.6% para la etapa 1 y un 52.7% para la etapa 2.

A pesar de que el número de intercambiadores de calor aumentó de 15 unidades a 28 unidades en la etapa 1 y al doble (30 unidades) en la etapa 2, la demanda de utilidades de calentamiento disminuyó considerablemente, hasta un 68.9% para la etapa 1 y un 62.6% para la etapa 2. La demanda de enfriamiento tuvo ahorros similares, 41.1% para la etapa 1 y 43.1% para la etapa 2.

Sin embargo, en ambos casos no se alcanzó la demanda mínima de servicios observada en las figuras 24 a 27. Para la etapa 1, se requiere un 47.7% más de calentamiento y un 28.3% más de enfriamiento mientras que en la etapa 2 el calentamiento y enfriamiento son 34.6% y 23.4% mayores. Esto significa que se podría hacer un estudio más profundo aplicando otras técnicas de optimización con el objetivo de conseguir un mejor arreglo de la red de intercambiadores que permita un mayor ahorro energético.

## **Capítulo 6 Etapa 4: Implementación de cambios al proceso**

Una vez elegidos los diseños con los menores costos totales (el diseño 6 para la etapa 1 y el diseño 5 para la etapa 2), la última etapa del proyecto consistió en reproducir la red de intercambiadores de calor representada en los diagramas correspondientes (figuras 28 y 29 respectivamente) e incorporar el intercambio proceso-proceso obtenido entre el efluente del Reformador Secundario con la alimentación al Reformador Primario mediante el uso del SRI y un pre-reformador. Para ello, lo primero que se hizo fue trabajar en la simulación de la *Sección de preparación del gas de síntesis y compresión* para después poder adaptar el *Circuito de Vapor* y el *Tren de Intercambiadores de Calor* al nuevo diseño sin afectar su operación.

### **6.1 Sección de preparación del gas de síntesis y compresión**

En el primer paso de la *implementación de cambios al proceso* se introdujeron todos los nuevos intercambiadores de calor (*Heater* o *Cooler*) y las corrientes intermedias necesarios para reproducir la nueva red de intercambiadores. Por ejemplo, en el segmento comprendido de la corriente 8 a 8b originalmente había 2 equipos *Cooler*<sup>21</sup> [*101-CA/CB proceso* y *102-C proceso*] que enfriaban la corriente para generar vapor de alta presión y la corriente intermedia 8a; pero al realizar las modificaciones necesarias para el diseño 6 de la etapa 1 (figura 28) en el mismo segmento hay 7 equipos *Cooler*, 5 con intercambio proceso-proceso y 2 para generar vapor de media, y 12 corrientes intermedias.

En los casos que fue necesario dividir alguna corriente y posteriormente volver a mezclarla, se usaron divisores *Tee* y mezcladores *Mixer* las veces que fue necesario, por ejemplo, en el mismo segmento 8 a 8b se emplearon 2 divisores *Tee* y 2 mezcladores *Mixer* según lo indicado por el diagrama.

---

<sup>21</sup> Nomenclatura del programa para hacer referencia a la representación del equipo real.

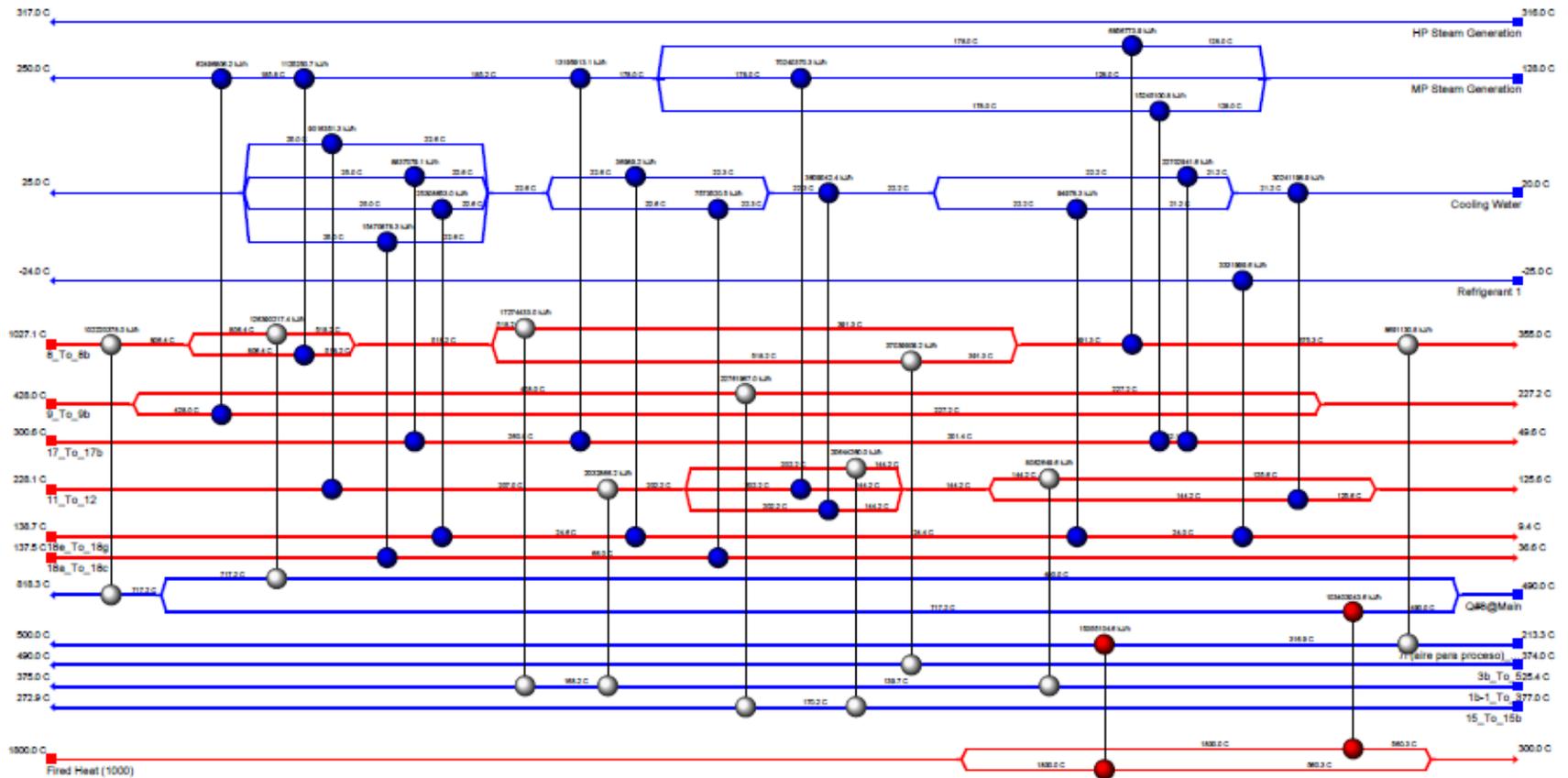


Figura 28. Diagrama del Diseño 6 del análisis del Punto Pinch para la Etapa 1: Diseño.

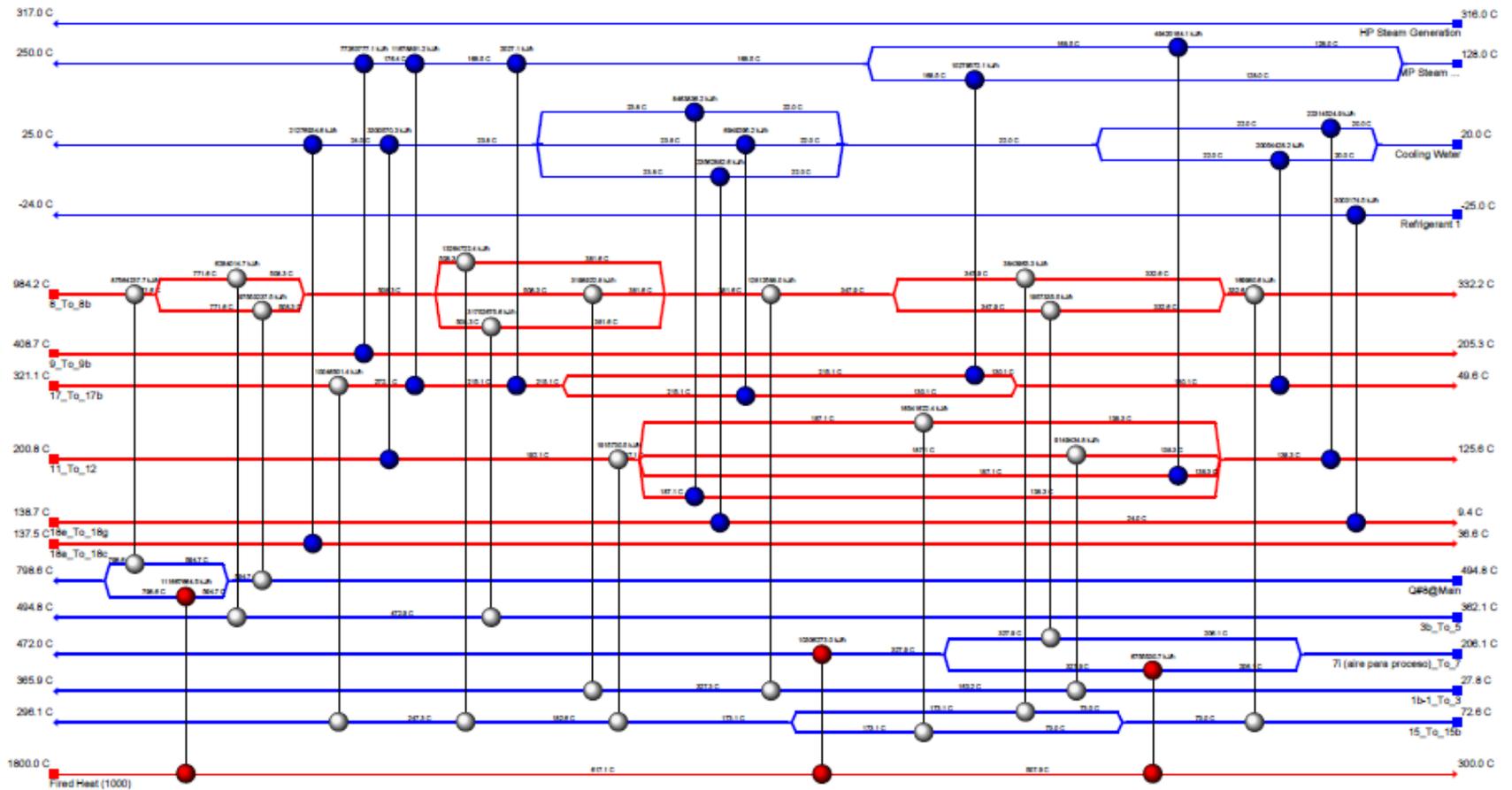


Figura 29. Diagrama del Diseño 5 del análisis del Punto Pinch para la Etapa 2: Operación.

Una vez que se terminó de reproducir el nuevo diseño de la red de intercambiadores, se agregaron todas las corrientes de energía necesarias a los equipos, se conectaron todos los intercambios proceso-proceso y se programaron los nuevos equipos. Para la programación de los intercambiadores de calor en el simulador *Aspen HYSYS*, se extrajeron las cargas térmicas intercambiadas en cada uno de los equipos de los diseños obtenidos en el *Aspen Energy Analyzer* y se ingresaron a la simulación como la carga térmica de las nuevas corrientes de energía, esto permitió al programa calcular la temperatura de salida de cada intercambiador gracias a que la primera temperatura de entrada de cada una de los segmentos ya era conocida. En cuanto a la caída de presión, a los nuevos intercambiadores de calor se les ingresó un  $\Delta P = 0$  kPa y se dejó que el programa calculara la diferencia de presiones del último intercambiador de cada segmento manteniendo así la caída de presión total constante. Por último, de los diagramas 26 y 27 también se extrajo la fracción del flujo de cada una de las divisiones que se hacen a las corrientes y así poder programar todos los divisores *Tee* necesarios para reproducir las nuevas redes de intercambio térmico.

### **6.1.1 Incorporación del Prerreformador y el Sistema Reformador – Intercambiador.**

Uno de los puntos clave de este proyecto consistió en comprobar e implementar el uso de un SRI entre el efluente del Reformador Secundario 107-D y la alimentación al Reformador Primario 101-B. Al analizar los diagramas obtenidos por el programa *Aspen Energy Analyzer* (figuras 28 a 31) se puede concluir que esta modificación es viable para ambos casos de estudio. En las figuras 30 y 31 se muestra una parte de los diagrama de los diseños 6 para la Etapa 1 y 5 para la Etapa 2 donde se puede observar que para suministrar toda la energía requerida por la alimentación del Reformador Primario (identificada como *Q#8@Main*) en ambos casos se necesitarán 2 intercambios proceso-proceso con el efluente del Reformador Secundario (identificado como *8\_To\_8b*) y uno con los gases de combustión (identificado como *Fired Heater (1000)*).

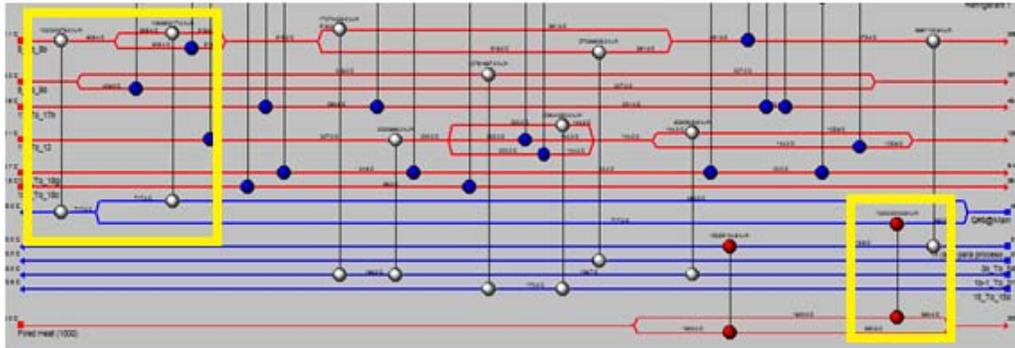


Figura 30. Intercambios energéticos realizados con el Reformador Primario 101-B en el Diseño 6 para la Etapa 1.

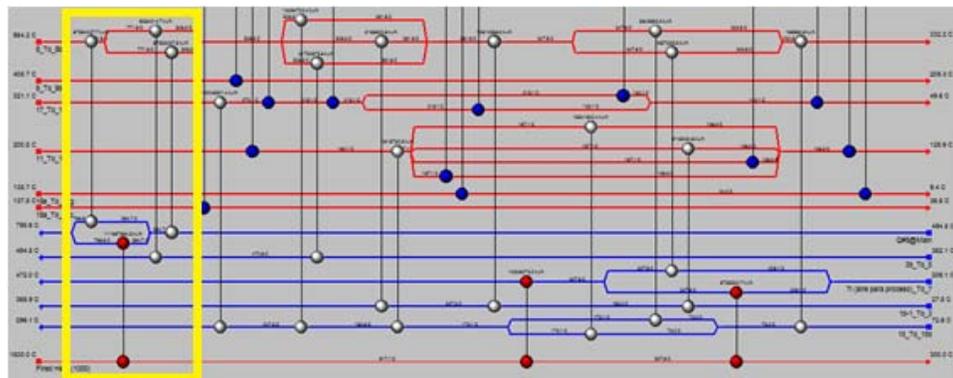


Figura 31. Intercambios energéticos realizados con el Reformador Primario 101-B en el Diseño 5 para la Etapa 2.

Tabla 39. Intervalos de temperatura de las corrientes calientes y fría en el arreglo formado con los prerreformados y el SRI para la Etapa 1.

Equipo	Corriente fría		Corriente Caliente	
	Temperatura entrada [°C]	Temperatura salida [°C]	Temperatura entrada [°C]	Temperatura salida [°C]
<b>Prerreformador 1</b>	506.5	655.6	841.7	525.3
<b>Prerreformador 2</b>	655.6	762.4	1969.1	1770.3
<b>Reformador Primario 101-B</b>	762.4	839.0	1053.0	841.7

**Tabla 40. Intervalos de temperatura de las corrientes calientes y fría en el arreglo formado con los prereformados y el SRI para la Etapa 2.**

Equipo	Corriente fría		Corriente Caliente	
	Temperatura entrada [°C]	Temperatura salida [°C]	Temperatura entrada [°C]	Temperatura salida [°C]
<b>Prerreformador 1</b>	512.4	631.1	802.6	515.2
<b>Prerreformador 2</b>	631.1	762.3	1959.4	1743.7
<b>Reformador Primario 101-B</b>	762.3	814.0	993.6	802.6

Sin embargo, esto no se puede hacer con un solo equipo debido a que no es posible realizar los intercambios de energía en 3 puntos diferentes del reformador y mucho menos realizar una división de la corriente en su interior como lo indican los diagramas. Para poder hacerlo se decidió incorporar 2 pre-reformadores: uno para el intercambio con los gases de combustión y otro para uno de los intercambios proceso-proceso. De esta manera, en ambos casos se agregaron dos *Equilibrium Reactor* para poder simular los pre-reformadores y, debido a que en el *Aspen HYSYS* no hay una herramienta para el SRI, se decidió utilizar el Reformador Primario 101-B ya programado para el intercambio proceso-proceso del SRI.

Debido al intervalo de temperaturas de las corrientes calientes se decidió prescindir de la división de la alimentación del Reformador Primario; ésta se alimentó al primer pre-reformador [*Prerreformador 1*] donde intercambia calor con el efluente del Reformador Secundario, después ingresa a un intercambiador de calor<sup>22</sup> y es calentada con los gases de combustión para luego ingresar al segundo pre-reformador [*Prerreformador 2*] y finalmente ser alimentada al SRI [*Reformador Primario 101-B*] donde nuevamente intercambia cambia calor con el efluente del Reformador Secundario recién salido del equipo (Figura 32). Las temperaturas de entrada y salida a los equipos de las corrientes se pueden apreciar en las tablas 39 y 40.

---

<sup>22</sup> Este intercambiador de calor se incorporó para indicar que el segundo pre-reformador [*Prerreformador 2*] no necesita ser calentado de manera directa por los gases de combustible y puede operar como un reactor adiabático. Para análisis de resultados, el intercambiador de calor *Heater* se consideró parte del segundo pre-reformado [*Prerreformador 2*].

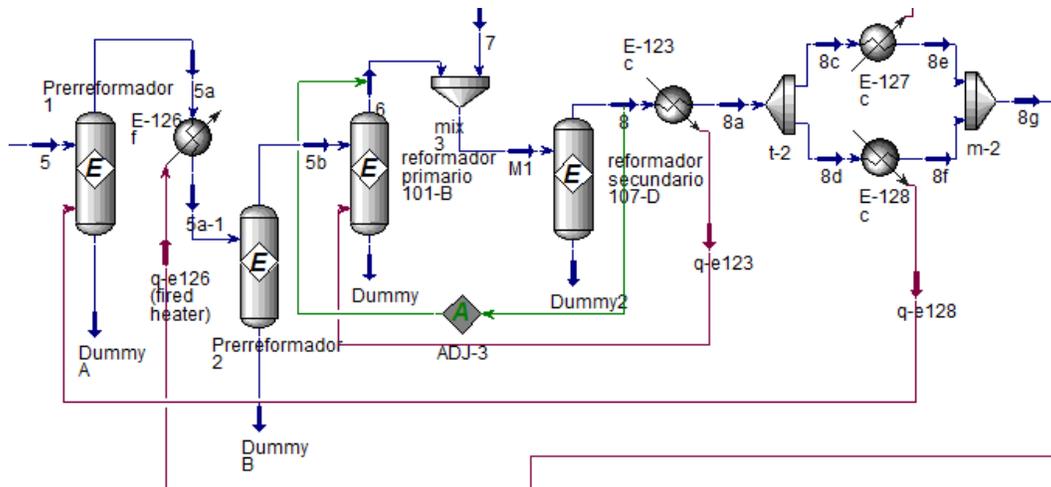


Figura 32. Arreglo formado por el Prerreformador 1, Prerreformador 2 y SRI para la simulación de la Etapa 2.

## 6.2 Tren de intercambiadores de calor

Una vez realizada la integración energética, el número de corrientes de la *Sección de preparación del gas de síntesis y compresión* que necesitan calentarse con gases de combustión son pocas, siendo principalmente las corrientes del *Circuito de vapor* las que debían calentarse por este medio. Por esta razón, hubo que rehacer el tren de intercambiadores para adaptarlo al nuevo diseño. Los nuevos trenes de intercambiadores de calor se muestran en las figuras 33 y 34, contarán con un solo horno [*Horno reformador primario 101-B*], 10 intercambiadores de calor y, en esencia, son el mismo.

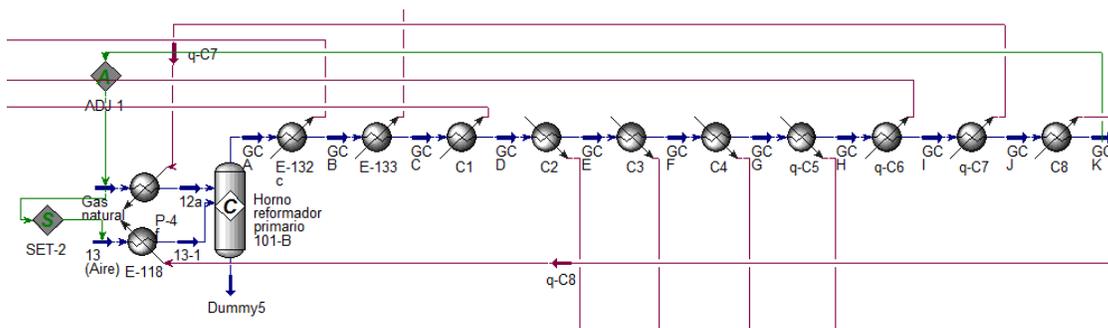


Figura 33. Nuevo tren de intercambiadores de calor para la Etapa 1.

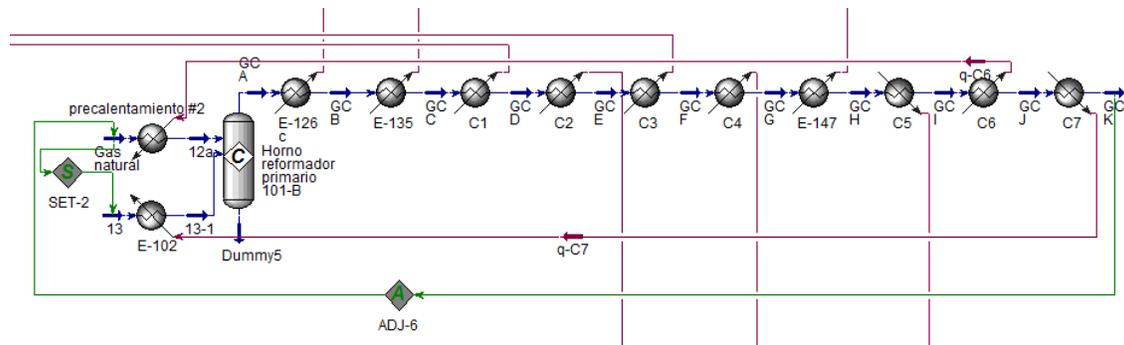


Figura 34. Nuevo tren de intercambiadores de calor para la Etapa 2.

En ambos casos, el primer intercambiador de calor sirve para calentar el segundo pre-reformador [*Prerreformador 2*], el segundo calentará el aire que es alimentado al *Reformador Secundario 107-D*, el tercero y cuarto calentarán vapor saturado para producir vapor sobrecalentado, los intercambiadores quinto y sexto calentarán agua saturada a 10400 kPa para generar vapor saturado, el octavo intercambiador calentará la corriente de agua que se usará para generar vapor saturado y los intercambiadores noveno y décimo calentarán las corrientes de gas natural y aire hasta 200°C antes de ser alimentadas al horno. La diferencia radica en el séptimo intercambiador: para la etapa 1, el séptimo intercambiador también servirá para calentar agua que se usará para generar vapor saturado mientras que en la etapa 2, el séptimo intercambiador realizará un precalentamiento del aire alimentado al reformador secundario.

Se puede observar que en ambos casos hay tres pares de intercambiadores que se hace la misma función, esto se debe a que hay tres intercambiadores de calor extras que calientan una corriente extra de agua hasta obtener vapor sobrecalentado para generar energía eléctrica, mientras que los otros 3 realizan la misma función pero en el *Circuito de vapor*. En el caso de la etapa 2, el intercambiador que calienta el agua de caldera que se alimenta al tanque flash no existe porque esta puede ser calentada con corrientes de la sección de preparación del gas de síntesis (como se explica en la sección 3.5.3), razón por la cual, el número total de equipos en el nuevo tren de intercambiadores de calor es el mismo en ambos casos.

Es importante decir que en caso de no desear utilizar la corriente extra de agua, los tres intercambiadores que se usan para calentarla pueden ser eliminados del tren de intercambiadores sin afectarlo.

El último intercambiador del nuevo tren fue agregado debido a que, en ambos casos, la temperatura de los gases de combustión a la salida del séptimo intercambiador era superior a

los 200 °C, que es la temperatura máxima a la que se pueden ser expulsados según el diseño para aprovechar al máximo su carga térmica. El octavo equipo nos permite hacer un precalentamiento del aire y además hace posible reducir la temperatura de salida de los gases de combustión por debajo de los 200 °C.

### 6.3 Circuito de vapor y Vapor sobrecalentado extra

El *Circuito de vapor* prácticamente sigue siendo el mismo, las modificaciones que se hicieron en él, en ambos casos, consisten en cambiar las corrientes que se emplean para suministrar el calor requerido para la generación del vapor sobrecalentado. Para ello, se emplearon las corrientes de energía de los intercambiadores de la *Sección de preparación del gas de síntesis* que en los diagramas obtenidos en la etapa 3 indican que deben de ser enfriados con agua de enfriamiento o para la generación de vapor, las cuales se fueron acomodando en el nuevo arreglo según sus intervalos de temperatura con el fin de evitar cruces de temperatura (tablas 41 y 42).

**Tabla 41. Intervalos de temperatura de los intercambiadores de calor que conforman el nuevo Circuito de vapor de la etapa 1.**

Equipo	Corriente fría		Corriente Caliente		Q intercambiado [kJ/h]
	Temperatura entrada [°C]	Temperatura salida [°C]	Temperatura entrada [°C]	Temperatura salida [°C]	
E-140-2	128.0	146.2	168.9	166.9	6.80E+06
E-142	146.2	155.8	202.4	146.4	3.61E+06
E-124	155.6	179.3	228.2	207.1	9.02E+06
E-137	179.3	213.0	261.0	201.4	1.32E+07
E-125	213.0	234.9	300.6	261.0	8.84E+06
C6	234.9	305.0	316.2	235.1	3.14E+07
C1	316.0	485.0	1742.0	1353.9	1.88E+08
C3	316.0	316.0	1326.6	406.5	4.00E+08
E-139	25.0	313.9	392.1	375.8	6.88E+06
E-140-1	25.0	202.0	202.4	168.9	1.17E+07
C5	233.1	313.9	338.47	316.24	8.72E+06
C4	313.9	313.9	406.5	338.5	2.69E+07
C2	313.9	485.0	1353.9	1326.6	1.28E+07

Tabla 42. Tabla 24. Intervalos de temperatura de los intercambiadores de calor que conforman el nuevo Circuito de vapor de la etapa 2.

Equipo	Corriente fría		Corriente Caliente		Q intercambiado [kJ/h]
	Temperatura entrada [°C]	Temperatura salida [°C]	Temperatura entrada [°C]	Temperatura salida [°C]	
E-143	128.0	157.7	215.1	130.3	1.03E+07
E-131	157.7	167.1	200.7	192.1	3.30E+06
E-129y130	167.1	200.0	272.2	215.1	1.17E+07
E-124-1	200.0	305.1	316.3	205.3	4.18E+07
C1	316.0	485.0	1724.1	1342.3	1.84E+08
C3	316.0	316.0	1310.8	407.5	3.91E+08
E-124-2	25.0	313.9	408.7	326.8	3.13E+07
C5	313.9	313.9	311.8	311.8	0.00E+00
C4	313.9	313.9	407.5	329.2	3.09E+07
C2	313.9	485.0	1342.3	1310.8	1.46E+07

La primera modificación al arreglo se observa en la corriente de agua de caldera *BFW13* que se calienta usando la mayor cantidad de intercambios proceso-proceso con el fin de evitar el calentamiento con los gases de combustión, lo cual se consigue en el nuevo arreglo de la etapa 2. La segunda modificación se observa en el calentamiento del líquido saturado en la corriente recirculada al tanque flash, el cual ahora es realizado en su totalidad con gas de combustión. Y finalmente el sobrecalentamiento del vapor generado, que igualmente será realizado con gases de calentamiento empleando un solo intercambiador (figuras 35 y 36).

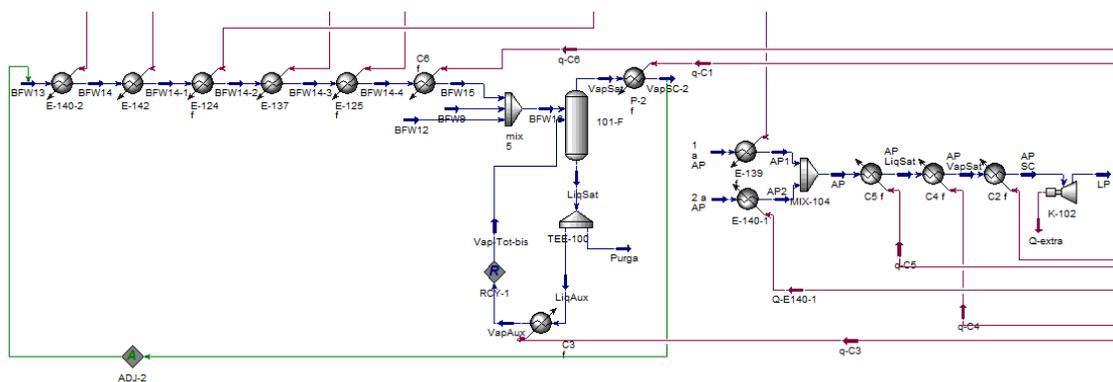
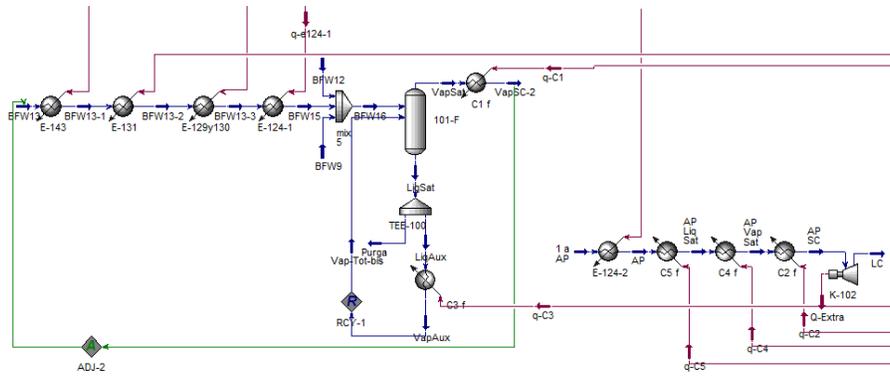


Figura 35. Nuevo arreglo del Circuito de vapor para la Etapa 1. Se puede apreciar la generación de vapor sobrecalentado extra para la generación de potencia extra.



**Figura 36. Nuevo arreglo del Circuito de vapor para la Etapa 2. Se puede apreciar la generación de vapor sobrecalentado extra para la generación de potencia extra.**

Una vez implementados todos los cambios indicados por la integración energética se obtiene un ahorro en el gas natural que es utilizado como combustible y también hay algunas corrientes de la *Sección de preparación del gas de síntesis* que no se incorporaron en los nuevos arreglos del *Circuito de vapor*, por lo que se tomó la decisión de usar estos ahorros para generar una corriente de vapor sobrecalentado extra a las mismas condiciones de la corriente original que sería utilizada para poder producir corriente eléctrica. Esto se hizo agregando una corriente de agua a 25 °C y 10400 kPa que es calentada con un intercambio proceso-proceso hasta líquido saturado a 313.9 °C y después, usando los tres intercambiadores de calor extras identificados en la sección 3.5.2, ser calentada con gases de combustión hasta 485 °C. Finalmente, esta corriente se alimenta a un expansor que reducirá su presión hasta 16.80 kPa y generará una potencia con la que se podrá calcular la cantidad de corriente eléctrica producida. Del mismo modo que en el tren de intercambiadores, si no se desea utilizar esta corriente de agua extra se puede eliminar sin afectar el desempeño del circuito de vapor.

## Capítulo 7. Análisis de resultados de los cambios implementados al proceso.

El análisis final de este proyecto consistió en evaluar el rendimiento del nuevo diseño de la planta una vez implementados los cambios de la integración energética para comprobar que realmente existe un ahorro de combustible que haga a la operación energéticamente más económica. Para ello se comparó el consumo total de combustible (gas natural) a diferentes valores de V/C con o sin generación de vapor extra. Esta información se resumió en las tablas 43 y 44.

**Tabla 43. Comparación del consumo energético para la simulación modificada de la Etapa 1.**

Vapor alimentado [kmol/h]	V/C	Combustible Total [kmol/h]	% Ahorro de Comb Total	NH <sub>3</sub> real producido [ton/h]	Consumo de Comb por ton de NH <sub>3</sub> [kmol <sub>Comb</sub> /ton <sub>NH3</sub> ]	%Ahorro de Comb por ton de NH <sub>3</sub>	Vap Generado [kmol/h]	Potencia Generada [kJ/h]
<b>5395.3</b>	3.12	916.16	0%	60.07	15.25	0%	0	0
<b>5395.3</b>	3.12	859.94	6.14%	60.07	14.32	6.14%	0	0
<b>5200</b>	3.01	859.76	6.16%	59.99	14.33	6.03%	0	0
<b>5000</b>	2.89	859.46	6.19%	59.90	14.35	5.93%	0	0
<b>4800</b>	2.78	859.26	6.21%	59.79	14.37	5.78%	0	0
<b>4600</b>	2.66	858.97	6.24%	59.67	14.40	5.62%	0	0
<b>4400</b>	2.54	858.64	6.28%	59.52	14.43	5.43%	0	0
<b>5395.3</b>	3.12	916.01	0.02%	60.07	15.25	0.02%	1151.03	2.37E+07
<b>4400</b>	2.54	907.80	0.91%	59.52	15.25	0.01%	982.91	2.02E+07

**Tabla 44. Comparación del consumo energético para la simulación modificada de la Etapa 2.**

Vapor alimentado [kmol/h]	V/C	Combustible Total [kmol/h]	% Ahorro de Comb Total	NH <sub>3</sub> real producido [ton/h]	Consumo Comb por ton de NH <sub>3</sub> [kmol <sub>Comb</sub> /ton <sub>NH3</sub> ]	%Ahorro de Comb por ton de NH <sub>3</sub>	Vap Generado [kmol/h]	Potencia Generada [kJ/h]
<b>4735.2</b>	3.04	999.31	0%	55.82	17.90	0%	0.00	0.00
<b>4735.2</b>	3.04	940.67	5.87%	55.82	16.85	5.87%	0.00	0.00
<b>4500</b>	2.89	939.86	5.95%	55.80	16.84	5.92%	0.00	0.00
<b>4300</b>	2.76	938.68	6.07%	55.79	16.83	6.01%	0.00	0.00
<b>4100</b>	2.63	937.62	6.17%	55.77	16.81	6.08%	0.00	0.00
<b>3900</b>	2.50	936.68	6.27%	55.74	16.80	6.14%	0.00	0.00
<b>4735.2</b>	3.04	999.23	0.01%	55.82	17.90	0.01%	1263.00	2.60E+07
<b>3900</b>	2.50	998.000	0.13%	55.74	17.90	0.00%	1325	2.73E+07

Operando a la misma relación de V/C inicial, se observa que hay un menor consumo de combustible total en ambas etapas una vez implementados los cambios, con un ahorro de 6.14% para la etapa 1 y 5.87% para la etapa 2. Esto significa que la implementación del SRI

y los pre-reformadores, junto con la nueva red de intercambiadores, permiten un mejor aprovechamiento del calor disponible al permitir nuevos intercambios proceso.-proceso y reduciendo el combustible destinado a calentamiento.

Valores altos de la relación V/C generan un mayor costo energético por lo que, con el objetivo de obtener un ahorro máximo, se redujo gradualmente su valor hasta el mínimo recomendado. En la etapa 1 el valor inicial de V/C era 3.12 con una alimentación de 5395.3 kmol/h de vapor de agua y se alcanzó un valor de 2.54 alimentando 4400 kmol/h de vapor de agua a proceso [*4 (Vapor de H<sub>2</sub>O a proceso)*], lo que permitió un ahorro de combustible de 6.28%. En la etapa 2 el valor inicial de V/C era 3.04 alimentando 4735.2 kmol/h de vapor de agua a proceso y se redujo la relación hasta 2.50 alimentando 3900 kmol/h, logrando un ahorro de combustible de 6.27%. Reduciendo el valor de V/C el gas natural ahorrado aumentó un 0.14% en la etapa 1 mientras que en la etapa 2 el aumento fue de 0.40%.

También es posible observar que la producción de amoniaco disminuye 0.90% en la etapa 1 y 0.14% en la etapa 2 debido a que la menor concentración de vapor de agua, junto con las modificaciones hechas a las temperaturas de aproximación al equilibrio, impactan en las reacciones que se llevan a cabo en los equipos de reformación (ecuación 10 y 11), afectando así el costo energético por tonelada de amoniaco producida. El efecto de este cambio es negativo en el consumo de combustible en la etapa 1 haciendo la producción de amoniaco 0.71% más costosa, mientras que en la etapa 2 este cambio es positivo haciéndola 0.27% más económica. Además, con una menor producción de gas de síntesis la necesidad de vapor sobrecalentado empleado para su compresión disminuye un 0.36% en la etapa 2 y un 0.16% en la etapa 1.

Los nuevos arreglos del tren de intercambiadores y del circuito de vapor permiten que el ahorro de combustible sea mayor en la etapa 2 conforme la relación V/C disminuye gracias a que entre ellos se logra eliminar un intercambio con gases de combustión para el calentamiento del agua de caldera (figura 36) gracias a los intercambios proceso-proceso con la Sección de preparación del gas de síntesis. La menor variación en la producción de amoniaco de la etapa 2 junto con una menor necesidad de vapor sobrecalentado para su compresión y un menor consumo de combustible para su generación permiten que el valor de V/C pueda ser reducido al valor mínimo recomendado, igualando así el ahorro obtenido en el nuevo diseño de la etapa 1 con la relación V/C original de 3.12.

El combustible ahorrado puede ser utilizado para la generación de vapor sobrecalentado adicional que podría ser empleado en una cogeneración de corriente eléctrica. Con este objetivo se programó el expasor *K-102* para simular la operación de una planta hidroeléctrica actual (figuras 35 y 36) alimentada con el vapor sobrecalentado generado, con una eficiencia del 90% para obtener el máximo beneficio posible del ahorro conseguido en el gas combustible.

El combustible ahorrado permite sobrecalentar el vapor adicional generado hasta una temperatura de 485 °C para alimentarlo al expansor *K-102* que reduce su presión hasta 16.80 kPa y calcular así la energía eléctrica adicional. Conservando la relación V/C original, en la etapa 1 se ahorran 56.08 kmol/h de combustible con los que es posible generar  $2.37(10^7)$  kJ/h de energía. Para el caso de la etapa 2, el combustible ahorrado es de 58.56 kmol/h con los que se pueden generar  $2.60(10^7)$  kJ/h.

Como al variar el valor de V/C la cantidad de combustible ahorrado cambia, la cantidad de energía extra producida también lo hace y presenta el mismo comportamiento. Con un valor de V/C igual al mínimo recomendado, la cantidad de gas natural ahorrado en la etapa 1 disminuye a 49.16 kmol/h que solo permiten sobrecalentar 982.91 kmol/h de vapor, generando  $2.02(10^7)$  kJ/h. Por el contrario, en la etapa 2 este cambio es positivo propiciando un aumento en el ahorro de combustible a 61.32 kmol/h, lo que nos permite calentar 1325 kmol/h de vapor de agua y generar  $2.73(10^7)$  kJ/h de energía.

Es posible observar que la cantidad de energía producida en la etapa 2 a cualquier valor de V/C es mayor que en la etapa 1 por lo que la cantidad de vapor sobrecalentado extra generado para la cogeneración de energía estará en función de la cantidad de energía eléctrica deseada con un máximo de  $2.73(10^7)$  kJ/h a un valor de V/C=2.5 y un mínimo de  $2.60(10^7)$  kJ/h con una relación V/C=3.04.

## Capítulo 8. Conclusiones

El presente proyecto tiene como objetivo confirmar que es posible modificar el diseño actual de la planta de amoníaco ubicada en Cosoleacaque, Veracruz para conseguir una operación más económica en términos energéticos mediante la implementación de una integración energética obtenida con la aplicación de la tecnología del Punto Pinch y el uso de un prerreformador y un Sistema Reformador-Intercambiador para reemplazar al Reformador Primario 101-B calentado con gases de combustión. Para conseguirlo se dividió el proyecto en 4 etapas y se emplearon los programas Aspen HYSYS Versión 8.2 y Aspen Energy Analyzer.

En las dos primeras etapas del proyecto se simuló la Sección de preparación del gas de síntesis de la planta, que involucra desde la alimentación del gas natural y el hidrógeno recirculado hasta la tercera etapa de compresión, el Circuito de vapor y el Tren de intercambiadores de calor, reproduciendo los datos de diseño y de operación proporcionados. Se comprobó que el programa empleado es capaz de simular procesos industriales reales de manera satisfactoria y reproducir los datos de operación con mínimas variaciones que se pueden atribuir a posibles errores de medición, mala calibración del instrumental empleado o variaciones en las condiciones de operación.

Con el diseño actual la operación necesita un consumo de combustible ligeramente mayor que el estimado por el diseño (9.1%) debido a las variaciones en la composición de la alimentación de gas natural, lo que también afecta la producción de amoníaco, que es 7.1% menor. Esto causa que el consumo de combustible en la operación sea 14.80% mayor que la indica por el diseño.

La aplicación del Punto Pinch con la ayuda del programa Aspen Energy Analyzer permitió hacer un análisis energético del proceso para obtener un nuevo diseño del proceso que permitiera reducir su demanda de energía. El análisis corroboró que la demanda de calor suministrado es mayor en la operación que el estimado por el diseño. Además, también mostró que la demanda de utilidades de enfriamiento en el diseño es ligeramente mayor de la requerida en la operación. Debido a que gran parte del enfriamiento requerido se realiza mediante la generación de vapor sobrecalentado, el aumento en la demanda de utilidades de calentamiento demuestra que la operación es energéticamente más costosa.

También es posible observar en la Gran Curva Compuesta que la implementación de un intercambio de energía entre los efluentes del Reformador Secundario y el Reformador Primario realmente es posible, sin embargo es necesaria la incorporación de dos prerreformadores previos al SRI, uno de los cuales es calentado empleando gases de combustión, por lo que no es posible eliminar totalmente el calentamiento con gases de combustión del Reformador Primario.

La implementación de los cambios propuestos por el análisis energético comprobó que es posible disminuir el consumo de combustible destinado al calentamiento de la alimentación al Reformador Primario. En el diseño es posible reducir esta demanda un 6.14% mientras que en la operación el ahorro fue del 5.87%. Sin embargo, el ahorro de combustible de la operación se puede aumentar hasta 6.27% reduciendo el valor de la relación V/C hasta el mínimo recomendado ( $V/C = 2.5$ ), lo cual es posible gracias a que el nuevo arreglo del Circuito de vapor reduce su demanda de calentamiento con gases de combustión favoreciendo los intercambios proceso-proceso.

El nuevo diseño de la red de intercambiadores permite que los gases de combustión salgan a temperaturas menores a los 200 °C, lo que permite aprovechar más el calor disponible y reduciendo así el consumo de gas combustible. Otro beneficio consiste en utilizar el combustible ahorrado y las corrientes de agua de enfriamiento libres para la generación de vapor sobrecalentado extra a las mismas condiciones del empleado en el proceso (316 °C y 10693 kPa) que se puede usar para producir corriente eléctrica.

Para el diseño se pueden generar hasta  $2.37(10^7)$  kJ/h con una  $V/C = 3.12$  mientras que en la operación se pueden generar  $2.60(10^7)$  kJ/h con una  $V/C = 3.03$  y hasta  $2.73(10^7)$  kJ/h con un  $V/C = 2.50$ . Esto es gracias a que, a pesar de que el porcentaje de ahorro es menor, la cantidad de combustible ahorrado es mayor en ambos casos. la corriente de vapor sobrecalentado extra no es indispensable para el resto de los resultados del proyecto, mas la elección de producir o no la corriente de vapor sobrecalentado extra se podría hacer mediante un estudio económico profundo de los gastos de la planta.

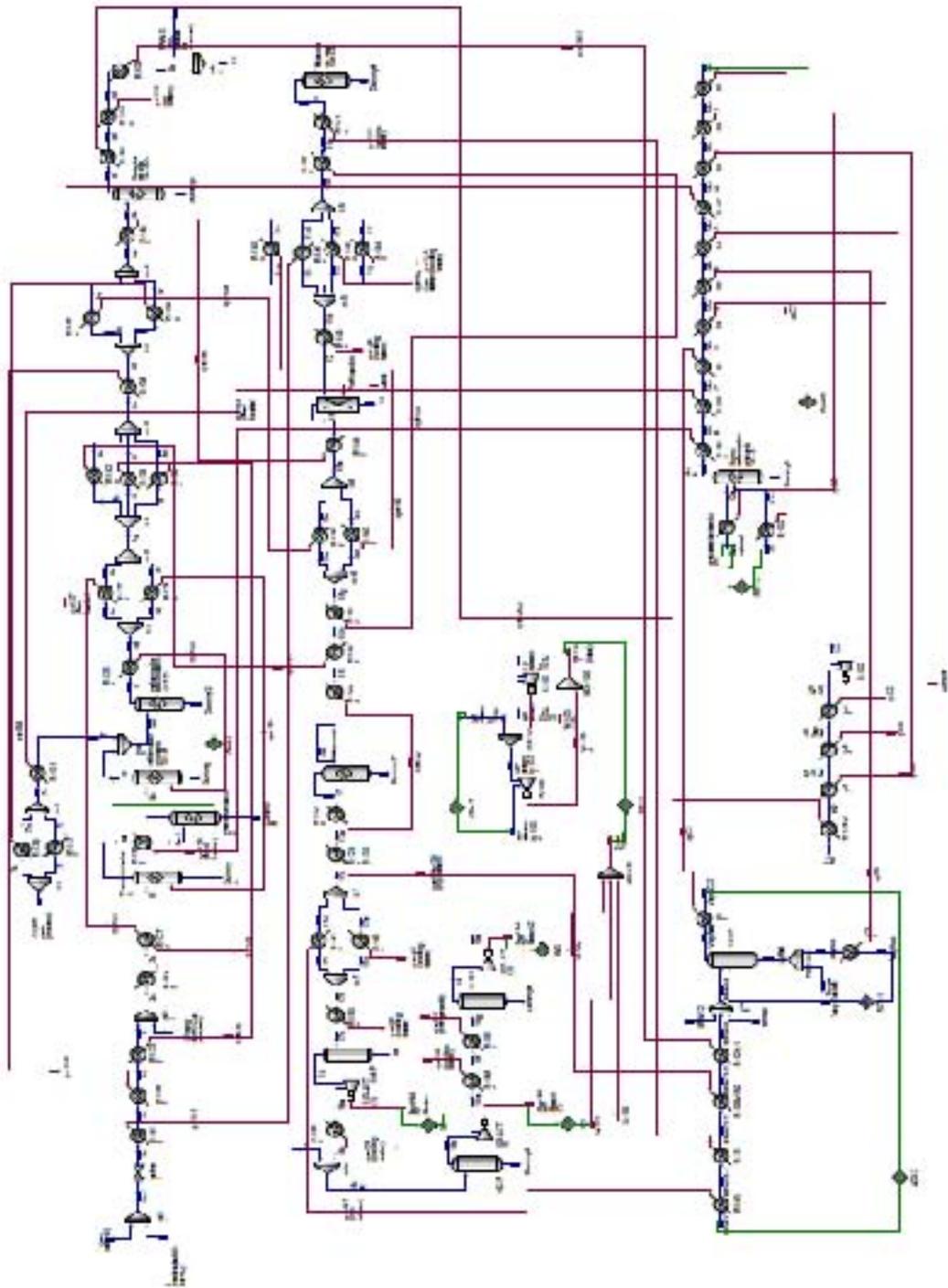
Con el diseño propuesto para el circuito de vapor, la cantidad de gas combustible ahorrado aumenta en un mayor porcentaje en la operación que en el diseño al disminuir el valor de V/C mientras que la cantidad de amoniaco producido se mantiene casi constante en ambos casos con valores menores de V/C. Por esta razón, un cambio en el valor de V/C reduce la

cantidad de calor suministrado al Reformador Primario usando gases de combustión pero en el diseño aumenta la cantidad combustible requerido por tonelada de amoniaco producido mientras que la operación esta cantidad disminuye.

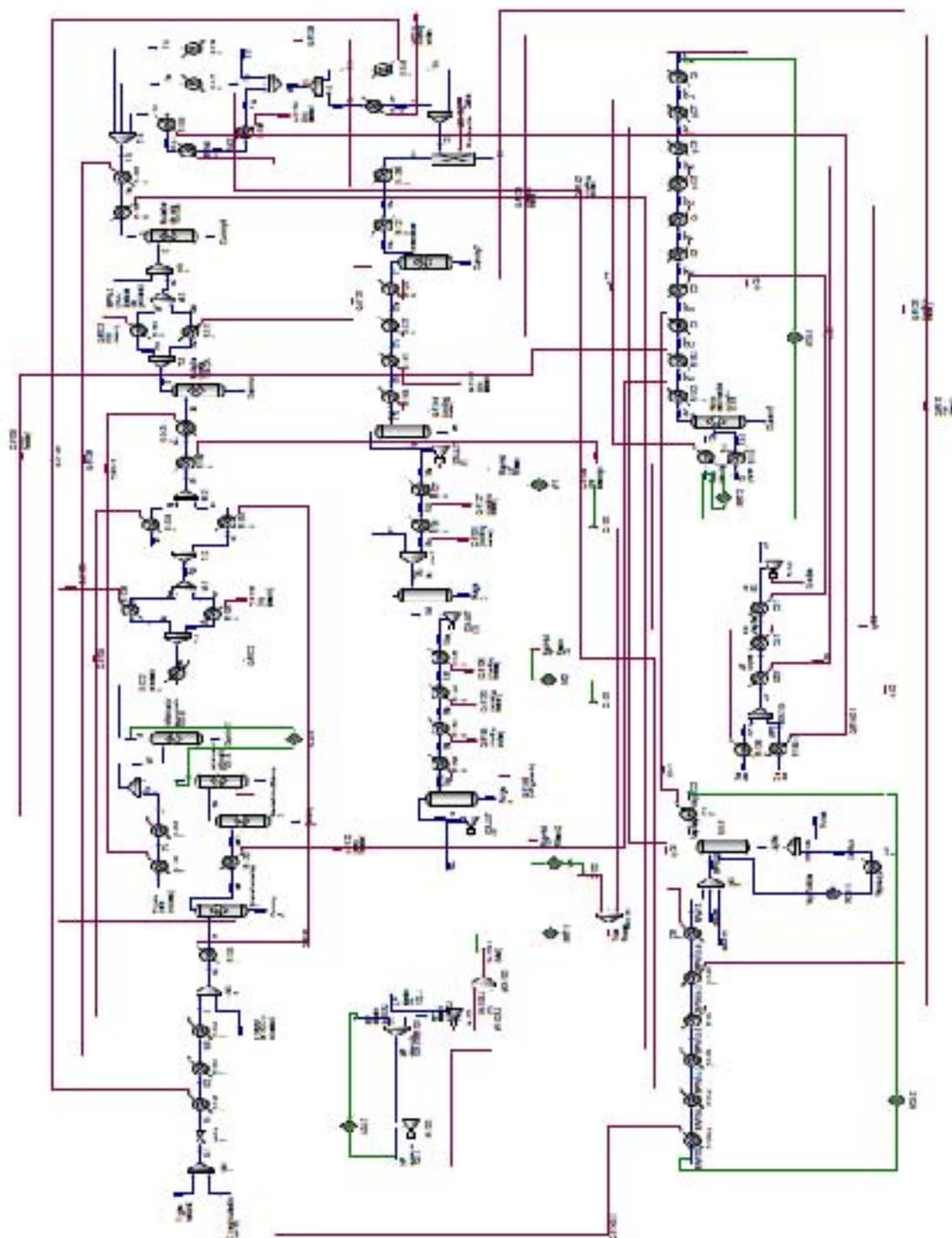
De esta manera se puede concluir que incorporando un SRI y prerreformadores en lugar de un reformador primario convencional, junto con una nueva red de intercambiadores de calor, se puede reducir el consumo de combustible de la planta Amoniaco IV de Cosoleacaque, Veracruz. Y que este ahorro se puede incrementar reduciendo el valor de la relación V/C hasta 2.50, con lo que se obtiene una producción de amoniaco energéticamente más barata.



## Anexo 2: Diagrama de la Sección de preparación del gas de síntesis modificada (Etapa 1)



### Anexo 3: Diagrama de la Sección de preparación del gas de síntesis modificada (Etapa 2)



## Anexo 4: Balance de materia

Tabla 45. Balance de materia: Diseño sin modificaciones (parte 1).

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Descripción</b>	Alimentación Gas Natural	Recirculación Hidrógeno	Gas Natural y Hidrógeno	Vapor a Proceso	Alimentación Reformador Primario	Efluente Reformador Primario	Alimentación Aire	Efluente Reformador Secundario	Efluente Mutador de Alta	Alimentación Mutador de Baja
<b>Fase</b>	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Flujo total (kmol/h)</b>	1504.1	40.01	1544.11	5395.3	6939.3	9181.2	2614.8	12395.7	12395.7	12618.8
<b>Flujo total (kg/h)</b>	27167	357	27524	97199	124721	124722	73139	197863	197862	201882
<b>Composición (% mol)</b>										
H <sub>2</sub>	0.000	73.248	1.900	0.000	0.423	40.767	0.000	35.704	42.300	41.552
N <sub>2</sub>	1.180	25.560	1.810	0.000	0.403	0.303	70.946	15.190	15.191	14.922
CH <sub>4</sub>	87.350	0.608	85.104	0.000	18.937	6.158	0.000	0.129	0.128	0.126
AR	0.000	0.309	0.008	0.000	0.002	0.001	0.855	0.181	0.178	0.175
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.206	0.000	8.759	2.167	2.129
CO <sub>2</sub>	0.040	0.000	0.039	0.000	0.009	6.010	0.027	4.723	11.313	11.113
O <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	19.082	0.000	0.000	0.000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.820	0.000	9.569	0.000	2.129	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.390	0.000	1.350	0.000	0.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
IC <sub>4</sub>	0.050	0.000	0.049	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NC <sub>4</sub>	0.120	0.000	0.120	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
IC <sub>5</sub>	0.030	0.000	0.029	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NC <sub>5</sub>	0.020	0.000	0.019	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	0.275	0.007	100.000	77.750	40.556	9.091	35.307	28.716	29.977
<b>Temperatura (°C)</b>	25.0	121.1	375.0	380.6	490	818.3	500.0	1027	428.0	205.3
<b>Presión (bar)</b>	50.06	48.55	40.20	41.37	35.31	33.44	33.44	32.76	31.31	30.69
<b>Fración vapor</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

**Tabla 46. Balance de materia: Diseño sin modificaciones (parte 2).**

Corriente	11	12	15	17	18	19
<b>Descripción</b>	Efluente Mutador de Baja	Alimentación Proceso de separación	Efluente Superior Absorbedor CO2	Efluente Metanador	Alimentación a Compresión 103-J	Efluente 3° Etapa Compresión 103-J
<b>Fase</b>	Vapor	Mezcla	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Flujo total (kmol/h)</b>	12618.8	13124	7536	7478.6	7346.6	7537.3
<b>Flujo total (kg/h)</b>	201881	210990	67799	67800	65421	65515
<b>Composición (% mol)</b>						
H <sub>2</sub>	43.497	41.818	72.630	71.962	73.255	74.200
N <sub>2</sub>	14.926	14.345	24.925	25.111	25.562	24.870
CH <sub>4</sub>	0.130	0.125	0.217	0.598	0.608	0.600
AR	0.180	0.173	0.295	0.304	0.309	0.340
CO	0.187	0.180	0.315	0.000	0.000	0.000
CO <sub>2</sub>	13.062	12.560	0.069	0.000	0.000	0.000
O <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
IC4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NC4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
IC5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NC <sub>5</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	28.033	30.799	1.571	2.026	0.265	0.000
<b>Temperatura (°C)</b>	228.1	125.6	77.00	300.6	49.65	66.58
<b>Presión (bar)</b>	30.20	28.44	28.44	27.44	24.16	154.9
<b>Fracción vapor</b>	1	0.758	1	1	1	1

**Tabla 47. Balance de materia: Operación sin modificaciones (parte 1).**

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Descripción</b>	Alimentación Gas Natural	Recirculación Hidrógeno	Gas Natural y Hidrógeno	Vapor a Proceso	Alimentación Reformador Primario	Efluente Reformador Primario	Alimentación Aire	Efluente Reformador Secundario	Efluente Mutador de Alta	Alimentación Mutador de Baja
<b>Fase</b>	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Flujo total (kmol/h)</b>	1532	20.4	1552.4	4735.2	6287.58	8324.96	2240	11133.99	11133.99	11346.99
<b>Flujo total (kg/h)</b>	27667	100.5	27767.2	85305	113072	113073	62655	175728	175728	179565
<b>Composición (% mol)</b>										
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000	0.890	0.012	0.000	0.003	0.417	0.000	0.373	0.441	0.432
<b>N<sub>2</sub></b>	0.075	0.096	0.075	0.000	0.018	0.014	0.710	0.153	0.153	0.150
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.849	0.005	0.838	0.000	0.207	0.062	0.000	0.002	0.002	0.002
<b>AR</b>	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.002	0.002	0.002
<b>CO</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.061	0.000	0.086	0.018	0.018
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.062	0.000	0.050	0.118	0.116
<b>O<sub>2</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.191	0.000	0.000	0.000
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0.074	0.000	0.073	0.000	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0.002	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>IC<sub>4</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>NC<sub>4</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>IC<sub>5</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>NC<sub>5</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.000	0.000	0.000	1.000	0.753	0.385	0.091	0.334	0.266	0.280
<b>Temperatura (°C)</b>	27.19	121.1	365.875	367.75	494.81	798.6192349	471.96	984.1008491	408.6627233	181.9032897
<b>Presión (bar)</b>	47.37	48.55	40.469	41.16	35.31	33.14	33.44	32.46	26.96	30.69
<b>Fracción vapor</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

**Tabla 48. Balance de materia: Operación sin modificaciones (parte 2).**

Corriente	11	12	15	17	18	19
<b>Descripción</b>	Efluente Mutador de Baja	Alimentación Proceso de separación	Efluente Superior Absorbedor CO2	Efluente Metanador	Alimentación a Compresión 103-J	Efluente 3° Etapa Compresión 103-J
<b>Fase</b>	Vapor	Mezcla	Mezcla	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Flujo total (kmol/h)</b>	11347.00	11347.00	6940.89	6891.76	6801.86	6778.74
<b>Flujo total (kg/h)</b>	179565	179565	61536	61536	59917	59311
<b>Composición (% mol)</b>						
<b>H<sub>2</sub></b>	0.449	0.449	0.731	0.725	0.735	0.739
<b>N<sub>2</sub></b>	0.150	0.150	0.245	0.247	0.250	0.251
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.002	0.002	0.003	0.007	0.007	0.007
<b>AR</b>	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003
<b>CO</b>	0.002	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.132	0.132	0.001	0.000	0.000	0.000
<b>O<sub>2</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>IC4</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>NC4</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>IC5</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>NC5</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.264	0.264	0.014	0.019	0.006	0.000
<b>Temperatura (°C)</b>	200.801048	125.6	72.59	321.0972806	49.65	9.38
<b>Presión (bar)</b>	30.2	28.4	28.4	27.4	24.2	95.5
<b>Fración vapor</b>	1	0.812	1.000	1	1	1

**Tabla 49. Balance de materia: Diseño con modificaciones (parte 1).**

Corriente	1	2	3	4	5	5a-1	5b	6	7	8
<b>Descripción</b>	Alimentación Gas Natural	Recirculación Hidrógeno	Gas Natural y Hidrógeno	Vapor a Proceso	Alimentación Prerreformador 1	Alimentación Prerreformador 2	Alimentación Reformador Primario	Efluente Reformador Primario	Alimentación Aire	Efluente Reformador Secundario
<b>Fase</b>	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Flujo total (kmol/h)</b>	1504.1	40.01	1544.11	5395.3	6939.41	7917.64	8548.20	9180.74	2614.83	12395.62
<b>Flujo total (kg/h)</b>	27167	356.38	27524	97196.87	124720.8	124721.09	124721.34	124721.62	73139.82	197861.03
<b>Composición (% mol)</b>										
<b>H<sub>2</sub></b>	0.0000	0.7325	0.0190	0.0000	0.0042	0.2167	0.3254	0.4076	0.0000	0.3571
<b>N<sub>2</sub></b>	0.0118	0.2556	0.0181	0.0000	0.0040	0.0035	0.0033	0.0030	0.7095	0.1519
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.8735	0.0061	0.8510	0.0000	0.1894	0.1512	0.1031	0.0616	0.0000	0.0013
<b>AR</b>	0.0000	0.0031	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0085	0.0018
<b>CO</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0089	0.0310	0.0620	0.0000	0.0876
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000	0.0001	0.0530	0.0631	0.0601	0.0003	0.0473
<b>O<sub>2</sub></b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1908	0.0000
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0.0982	0.0000	0.0957	0.0000	0.0213	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0.0139	0.0000	0.0135	0.0000	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>IC<sub>4</sub></b>	0.0005	0.0000	0.0005	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>NC<sub>4</sub></b>	0.0012	0.0000	0.0012	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>IC<sub>5</sub></b>	0.0003	0.0000	0.0003	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>NC<sub>5</sub></b>	0.0002	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0	0.00275	0.0001	1.0000	0.7775	0.5667	0.4740	0.4056	0.0909	0.3531
<b>Temperatura (°C)</b>	25	121.1	375.1	380.6	490.0	918.2	733	818.3	500	1027.1
<b>Presión (bar)</b>	50.06	48.55	41.5	41.37	35.31	35.31	35.31	33.44	33.44	32.76
<b>Fracción vapor</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

**Tabla 50. Balance de materia: Diseño con modificaciones (parte 2).**

Corriente	8b	9	10	11	12	15	15b	17	18	19
<b>Descripción</b>	Alimentación Mutador de Alta	Efluente Mutador de Alta	Alimentación Mutador de Baja	Efluente Mutador de Baja	Alimentación Proceso de separación	Efluente Superior Absorbedor CO2	Alimentación al Metanador	Efluente Metanador	Alimentación a Compresión 103-J	Efluente 3° Etapa Compresión 103-J
<b>Fase</b>	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Mezcla	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Flujo total (kmol/h)</b>	12395.62	428.04	12608.62	12608.62	12608.62	7534.94	7534.94	7475.77	7365.85	7339.63
<b>Flujo total (kg/h)</b>	197861.03	31.31	201698.00	201697.96	201697.96	67798.91	67798.91	67798.89	65818.67	65156.72
<b>Composición (% mol)</b>										
<b>H<sub>2</sub></b>	0.3571	0.4230	0.4158	0.4352	0.4352	0.7262	0.7262	0.7194	0.7301	0.7345
<b>N<sub>2</sub></b>	0.1519	0.1519	0.1494	0.1494	0.1494	0.2493	0.2493	0.2512	0.2550	0.2560
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0021	0.0021	0.0061	0.0062	0.0062
<b>AR</b>	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0029	0.0029	0.0029	0.0030	0.0030
<b>CO</b>	0.0876	0.0217	0.0213	0.0019	0.0019	0.0032	0.0032	0.0000	0.0000	0.0000
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.0473	0.1132	0.1113	0.1306	0.1306	0.0007	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000
<b>O<sub>2</sub></b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>IC4</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>NC4</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>IC5</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>NC5</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.3531	0.2871	0.2992	0.2798	0.2798	0.0155	0.0155	0.0203	0.0057	0.0003
<b>Temperatura (°C)</b>	355	12395.6	205.8	228.2	125.5	77.0	272.9	300.6	49.6	66.6
<b>Presión (bar)</b>	31.79	197860.78	30.69	30.2	28.4	28.44	27.43	27.4	24.2	154.86
<b>Fracción vapor</b>	1	1	1	1	0.794	1	1	1	1	1

**Tabla 51. Balance de materia: Operación con modificaciones (parte 1).**

Corriente	1	2	3	4	5	5a-1	5b	6	7	8
<b>Descripción</b>	Alimentación Gas Natural	Recirculación Hidrógeno	Gas Natural y Hidrógeno	Vapor a Proceso	Alimentación Prerreformador 1	Alimentación Prerreformador 2	Alimentación Reformador Primario	Efluente Reformador Primario	Alimentación Aire	Efluente Reformador Secundario
<b>Fase</b>	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Flujo total (kmol/h)</b>	1532.00	20.39	1552.39	3900.00	5452.39	6223.63	6915.35	7420.88	2240.00	10298.83
<b>Flujo total (kg/h)</b>	27666.69	100.55	27767.24	70258.89	98026.13	98026.37	98026.65	98026.87	62655.39	160681.96
<b>Composición (% mol)</b>										
H <sub>2</sub>	0.0000	0.8899	0.0117	0.0000	0.0033	0.2213	0.3633	0.0675	0.0000	0.3952
N <sub>2</sub>	0.0746	0.0965	0.0749	0.0000	0.0213	0.0187	0.0168	0.0332	0.7095	0.1656
CH <sub>4</sub>	0.8486	0.0046	0.8375	0.0000	0.2385	0.1852	0.1167	0.0907	0.0000	0.0021
AR	0.0000	0.0091	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0085	0.0019
CO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0099	0.0449	0.1570	0.0000	0.1010
CO <sub>2</sub>	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000	0.0001	0.0521	0.0610	0.1955	0.0003	0.0465
O <sub>2</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1908	0.0000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0738	0.0000	0.0728	0.0000	0.0207	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0023	0.0000	0.0023	0.0000	0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
IC4	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NC4	0.0002	0.0000	0.0002	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
IC5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NC5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H <sub>2</sub> O	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.7153	0.5127	0.3973	0.4559	0.0909	0.2878
<b>Temperatura (°C)</b>	27.2	121.1	365.9	367.8	512.4	1016.6	762.3	814.0	471.9	993.6
<b>Presión (bar)</b>	47.38	48.55	41.50	41.16	35.31	35.31	35.31	33.14	29.39	28.71
<b>Fracción vapor</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

**Tabla 52. Balance de materia: Operación con modificaciones (parte 2).**

Corriente	8b	9	10	11	12	15	15b	17	18	19
<b>Descripción</b>	Alimentación Mutador de Alta	Efluente Mutador de Alta	Alimentación Mutador de Baja	Efluente Mutador de Baja	Alimentación Proceso de separación	Efluente Superior Absorbedor CO2	Alimentación al Metanador	Efluente Metanador	Alimentación a Compresión 103-J	Efluente 3° Etapa Compresión 103-J
<b>Fase</b>	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Mezcla	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
<b>Flujo total (kmol/h)</b>	10298.83	10298.83	10511.83	10511.83	10511.83	6913.27	6913.27	6860.69	6792.50	6773.17
<b>Flujo total (kg/h)</b>	160681.96	160681.75	164518.96	164518.89	164518.89	61082.42	61082.42	61082.40	59853.94	59316.17
<b>Composición (% mol)</b>										
H <sub>2</sub>	0.3952	0.4713	0.4617	0.4840	0.4840	0.7339	0.7339	0.7274	0.7347	0.7386
N <sub>2</sub>	0.1656	0.1656	0.1622	0.1622	0.1622	0.2460	0.2460	0.2479	0.2504	0.2513
CH <sub>4</sub>	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0031	0.0031	0.0070	0.0071	0.0071
AR	0.0019	0.0019	0.0018	0.0018	0.0018	0.0027	0.0027	0.0027	0.0028	0.0028
CO	0.1010	0.0248	0.0243	0.0020	0.0020	0.0031	0.0031	0.0000	0.0000	0.0000
CO <sub>2</sub>	0.0465	0.1226	0.1201	0.1424	0.1424	0.0007	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000
O <sub>2</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
IC4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NC4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
IC5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NC5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H <sub>2</sub> O	0.2878	0.2117	0.2277	0.2054	0.2054	0.0104	0.0104	0.0150	0.0051	0.0002
<b>Temperatura (°C)</b>	321.7	408.8	161.2	187.0	89.4	72.6	297.8	324.7	47.3	60.5
<b>Presión (bar)</b>	27.44	26.96	30.69	30.20	28.44	28.44	27.44	27.44	24.16	154.86
<b>Fracción vapor</b>	1	1	1	1	0.817	1	1	1	1	1

## Anexo 5: Parámetros de interacción binaria $k_{ij}$

Tabla 53. Parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  empleados en el proyecto para la ecuación de PR obtenidos del banco de datos del simulador AspenHYSYS.

	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	----	-0.03600	0.20200	0.00000	0.02530	0.12020	0.00000	0.22310	0.21420	0.20370	0.19410	0.29210	0.29210	-0.29980
N <sub>2</sub>	-0.03600	----	0.03600	0.00000	0.01150	-0.02000	-0.01200	0.05000	0.08000	0.09500	0.09000	0.09500	0.10000	0.08653
CH <sub>4</sub>	0.20200	0.03600	----	0.02300	0.02100	0.10000	0.00000	0.00224	0.00683	0.01311	0.01230	0.01763	0.01793	0.50000
Ar	0.00000	0.00000	0.02300	----	0.00000	0.00000	0.01040	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.50000
CO	0.02530	0.01150	0.02100	0.00000	----	-0.03140	0.00000	0.02540	0.06130	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.38960
CO <sub>2</sub>	0.12020	-0.02000	0.10000	0.00000	-0.03140	----	0.09750	0.12980	0.13500	0.12980	0.12980	0.12500	0.12500	0.10881
O <sub>2</sub>	0.00000	-0.01200	0.00000	0.01040	0.00000	0.09750	----	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.22310	0.05000	0.00224	0.00000	0.02540	0.12980	0.00000	----	0.00126	0.00457	0.00410	0.00741	0.00761	0.50000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.21420	0.08000	0.00683	0.00000	0.06130	0.13500	0.00000	0.00126	----	0.00104	0.00082	0.00258	0.00270	0.48000
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.20370	0.09500	0.01311	0.00000	0.00000	0.12980	0.00000	0.00457	0.00104	----	0.00001	0.00035	0.00039	0.48000
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.19410	0.09000	0.01230	0.00000	0.00000	0.12980	0.00000	0.00410	0.00082	0.00001	----	0.00050	0.00055	0.48000
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.29210	0.09500	0.01763	0.00000	0.00000	0.12500	0.00000	0.00741	0.00258	0.00035	0.00050	----	0.00000	0.48000
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.29210	0.10000	0.01793	0.00000	0.00000	0.12500	0.00000	0.00761	0.00270	0.00039	0.00055	0.00000	----	0.48000
H <sub>2</sub> O	-0.29980	0.08653	0.50000	0.50000	-0.38960	0.10881	0.00000	0.50000	0.48000	0.48000	0.48000	0.48000	0.48000	----

## Bibliografía

Ahuja Pradeep, *Chemical Engineering Thermodynamics*. PHI Learning, India, 2009.

Christensen Thomas S. *Adiabatic prereforming of hydrocarbons – an important step in syngas production*. *Applied Catalysis A: General* 138: 285 – 309, 1996.

Crawford Duffer B., Becker Colman L., LeBlanc Joseph R. *Parallel steam reformers to provide low energy process*. United States Patent 4 162 290. 24 de julio de 1979.

Douglas James Merrill, *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw Hill, Estados Unidos, 1988.

Flores Jorge Jacobo, *Complejo Petroquímico Cosoleacaque. Proceso de Producción de una Planta de Amoniaco*. (<http://www.ptq.pemex.com/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/FORO%20AMONIACO/2013/1.a%20Presentaci%C3%B3n%20de%20producci%C3%B3n%20de%20amoniaco.pdf>) Consultado jueves 30 de abril de 2015.

Flores S. P., Torres R. R., Morales R. D. *Computer aided integration of the reforming section of an ammonia plant*. *Latin America Applied Research* 32: 53 – 61, 2002.

Goodwin A. R. H., Sengers J. V., Peters Cor J., *Applied Thermodynamics of Fluids*. RSC Publishing, Inglaterra, 2010.

Heat Exchange Autothermal Reforming (<http://ietd.iipnetwork.org/content/heat-exchange-autothermal-reforming>) Consultado martes, 10 de marzo de 2015.

Himmelblau David M., *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química*. Sexta edición, Pearson Education, 1997.

Huisheng Zhang, Shilie Weng, Ming Su. Compact heat exchange reformer used for high temperature fuel cell systems. 2012. (<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/30768.pdf>) Consultado: martes, 10 de marzo de 2015.

*KBR Reforming Exchanger System (KRES™)*  
(<http://www.kbr.com/Technologies/Proprietary-Equipment/KBR-Reforming-Exchanger-System/>) Consultado: martes, 10 marzo de 2015.

Lababidi Haitham M. S., Alatiqi Imad M., Nayfeh Lutfi J. *Energy retrofit study of an ammonia plant*. Applied Thermal Engineering 20: 1495 – 1503, 2000.

Norsk Jesper, Heat exchange reforming process and reactor system. Patente EP 0440258 A2. 7 de Agosto de 1991.

Orbey Hasan, Sandler Stanley I. *Modeling vapor-liquids equilibria. Cubic equations of states and their mixing rules*. Primera edición, Cambridge University Press, Estados Unidos, 1998.

Panjeshahi M. H., Ghansemian Langeroudi E., Tahouni N., *Retrofit of an ammonia plant for improving energy efficiency*. Energy 33: 46 – 64, 2008.

*Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volumen Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers*. European Commission. Versión PDF. Agosto 2007.

Shekawat D., *Fuel Cells: Technologies for fuel processing. Chapter 9: Nonconventional reforming methods*. Elsevier, Estados Unidos, 2011.

Smith J. M., Van Ness H. C., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Segunda edición en español, McGraw-Hill, 1989.

*Steam Reforming. Industrial Efficiency Technology & Measures* (<http://ietd.iipnetwork.org/content/steam-reforming>) Consultado: martes, 10 de marzo de 2015.

Strait R. B. New KBR technologies available for revamping ammonia plants. Nitrogen + Syngas International Conference & Exhibition, Moscú, 20 – 23 de abril 2008 (<http://www.kbr.com/Newsroom/Publications/Technical-Papers/New-KBR-Technologies-Available-for-Revamping-Ammonia-Plants.pdf>) Consultado: martes, 10 de marzo de 2015.

Udengaard Niels R. Hydrogen production by steam reforming of hydrocarbons. American Chemical Society 49 (2): 906 – 907. 2004.

Valderrama J. O., López C. y Arce P. F. *Reglas de mezcla en la ecuaciones de estado aplicadas a mezclas que contienen un fluido supercrítico*. Información Tecnológica Vol. 11 N° 2: 59 - 64, 2000.

Valderrama J. O., Silva A. A. y Arce P. F. *Reglas de mezclado no-cuadráticas en la ecuación de estado de Peng y Robinson aplicadas a mezclas que contienen dióxido de carbono supercrítico*. Información Tecnológica Vol. 13 N° 2: 145 - 152, 2002.

Waste heat recovery heat exchanger – type primary reformer. Energy Efficiency Technologies Knowledge Base. 2008, (<http://62.160.8.20/eetkb/technologies/details.aspx?id=67#o>) Consultado: martes, 10 de marzo de 2015.

Wesenberg M. H. *Gas heated steam reformer modeling*. Tesis doctoral, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Facultad de Ciencias Naturales y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química, Abril 2006.

Yao Wang *et al.* *Application of total process energy – integration in retrofitting an ammonia plant*. Applied Energy 76: 467 – 480, 2003.