

136
29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

“ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO PARA MODIFICAR
LA SECCION DE REFORMACION DE LA PLANTA DE
AMONIACO No. 7 DE COSOLEACAQUE, VER. PARA
MEJORAR SU RENDIMIENTO ENERGETICO.”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ALEJANDRO RAMIREZ MANNY



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D.F.

263348

1998.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Anaya Durand Alejandro.
Vocal: Prof. Hernández Luna Martín G.
Secretario: Prof. Villalobos Hiriart Alejandro.
1er. Suplente: Prof. Texta Mena José Agustín.
2do. Suplente: Prof. Uresti Maldonado Marco Antonio.

Sitio donde se desarrolló el tema.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
Y LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN
DE PROCESOS. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.
MÉXICO, D.F.

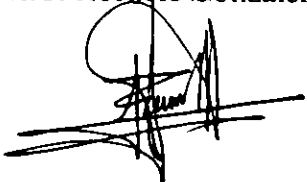
Asesor del tema:


M.E. Alejandro Villalobos Hiriart.

Supervisor técnico:


M.C. Horacio Gonzalez Rodriguez.

Sustentante:


Ramírez Manny Alejandro.

Dedicatorias:

A mis Padres: Catalina y Pedro.

Por todo el cariño, consejos y confianza que me han dado siempre y porque este logro, es fruto de todos sus esfuerzos. Los quiero mucho.

A mis Hermanos:

Toño, Raúl, Jacobo, Benito, Gaby, Pedro, por compartir mis alegrías y tristezas.

A mis Amigos de Siempre:

Miguel, Juan, Carlos, Erick, Gerardo, Yesenia, Lulu, Susana, Mike, Celia, por compartir esos momentos inolvidables.

Agradecimientos:

*A la Universidad Nacional Autónoma de México.
Por haberme formado como profesionista.*

*Al Instituto Mexicano del petróleo.
Por todos los recursos brindados.*

*Al Complejo Petroquímico Cosoleacaque.
Por las facilidades aportadas para este trabajo.*

*Al M.E. Alejandro Villalobos Hirriart.
Por todo el apoyo y atenciones prestadas.*

*Al M.C. Horacio González Rodríguez.
Por el tiempo invertido en este trabajo.*

*Al Ing. Florencio Jiménez Jiménez.
Por el apoyo y consejos brindados.*

*Al Arq. Gerardo Escobar Barcenas.
Por el apoyo brindado.*

CONTENIDO

<i>ÍNDICE DE TABLAS.</i>	<i>Pag.</i> iv
<i>ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS.</i>	v
<i>INTRODUCCIÓN.</i>	1
<i>OBJETIVOS .</i>	3
<i>1. GENERALIDADES.</i>	4
<i>1.1. Importancia Económica del Amoniaco en México.</i>	4
1.1.1. Situación en la Industria Química.	4
1.1.2. Capacidad Instalada.	6
1.1.3. Mercado.	7
1.1.4. Usos.	10
<i>1.2. Perspectiva Histórica de la Tecnología de Producción de Amoniaco.</i>	12
1.2.1. Esquemas de reformación de vapor y metano.	14
<i>1.3. Simulación de Procesos.</i>	23
1.3.2. Acerca de Aspen Plus Ver. 9.3.2.	23
1.3.3. Metodología para la Simulación de Procesos.	23

<i>2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.</i>	24
<i>2.2. Descripción del Proceso de la Planta de Amoniaco No. 7 de Cosoleacaque Ver.</i>	24
2.2.1. Preparación del Gas de Síntesis.	26
2.2.2. Compresión.	39
2.2.3. Síntesis de Amoniaco.	40
<i>3. ANÁLISIS DEL PROCESO ACTUAL.</i>	48
<i>3.1. Lista de Equipo y Condiciones de Operación de la Sección de Reformación.</i>	49
<i>3.2. Diagrama de Flujo del Proceso Actual (sección de reformación).</i>	55
<i>3.3. Cálculo del Consumo de Energía por Gas Natural.</i>	59
<i>3.4. Resultados.</i>	61
<i>3.5. Conclusión.</i>	61
<i>4. ANÁLISIS DE LA MODIFICACIÓN KRES.</i>	62
<i>4.1. Descripción del Proceso con el esquema Propuesto, KRES.</i>	63
<i>4.2. Lista de Equipo y Condiciones de Operación de la Sección de Reformación</i>	72
<i>4.3. Diagrama de Flujo del Proceso Modificado KRES (Sección Reformación).</i>	78
<i>4.4. Lista de Equipos Requeridos Para la Modificación Propuesta KRES.</i>	82
<i>4.5. Cálculo del Consumo de Energía por Gas Natural.</i>	82
<i>4.6. Resultados.</i>	84
<i>5. DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS.</i>	85
<i>5.1. Dimensiones determinadas por el Simulador ASPEN.</i>	86
<i>5.2. Dimensionamiento de los Reformadores 103-D y 109-D</i>	88
5.2.1. Modelos Operacionales.	88
5.2.2. Desarrollo del Modelo Cinético para el Reformador.	88
5.2.3. Validación del Modelo Cinético.	101
5.2.4. Determinación de las Dimensiones.	108
5.2.5. Comparación de los resultados con los reportados por la M.W. Kellogg.	112

<i>6. ESTUDIO ECONÓMICO.</i>	115
6.1. Estimación de la inversión.	116
6.2. Precios de productos y servicios.	119
6.3. Estimación de los costos de producción.	120
6.3.1. Variación en el consumo de servicios.	120
6.3.2. Costos de producción unitario del proceso actual.	120
6.3.3. Costo de producción unitario del proceso KRES.	121
6.3.4. Resultados de costos de producción.	121
6.4. Ingresos por ventas de nitrógeno.	122
6.5. Evaluación económica.	122
6.5.1. Resultados de la evaluación económica	125
 <i>RESULTADOS.</i>	 126
 <i>ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.</i>	 129
 <i>NOMENCLATURA</i>	 133
 <i>GLOSARIO DE TÉRMINOS</i>	 135
 <i>ANEXO A. Esquemas de Simulación del Proceso Actual.</i>	 136
 <i>ANEXO B. Análisis de sensibilidad de las variables del esquema KRES.</i>	 138
 <i>ANEXO C. Esquemas de Simulación del proceso KRES.</i>	 141
 <i>ANEXO D. Listado del Programa del Modelo Cinético, REFORMER.</i>	 143
 <i>BIBLIOGRAFÍA.</i>	 152

ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Pag.</i>
Tabla 1.1. Elaboración total de productos petroquímicos (miles de toneladas).	5
Tabla 1.2. Elaboración total de productos petroquímicos (miles de pesos).	5
Tabla 1.3. Capacidad instalada de amoniaco.	6
Tabla 1.4. Exportación de amoniaco.	8
Tabla 1.5. Importación de amoniaco.	8
Tabla 1.6. Balance general de amoniaco.	9
Tabla 1.7. Distribución del uso de amoniaco.	10
Tabla 1.8. Plantas construidas y licenciadores de amoniaco hasta 1997.	14
Tabla 1.9. Evolución tecnológica del proceso de amoniaco.	17
Tabla 3.1. Balance de materia y energía del proceso actual.	57
Tabla 3.2. Consumo total de gas natural (condiciones de diseño).	59
Tabla 3.3. Parámetros de consumo de gas natural (condiciones de diseño).	59
Tabla 4.1. Balance de materia y energía del proceso modificado KRES.	80
Tabla 4.2. Consumo total de gas natural (esquema propuesto KRES).	83
Tabla 4.3. Parámetros de consumo de gas natural (esquema propuesto KRES).	83
Tabla 5.1. Coeficientes estequiométricos, (v_i), para cada componete j y reacción i.	96
Tabla 5.2. Entalpías y energías libre de Gibbs de formación.	96
Tabla 5.3. Constantes para cp_j .	98
Tabla 5.4. Constantes para la densidad, ρ_j .	98
Tabla 5.5. Constantes para la viscosidad, μ_j .	99
Tabla 5.6. Constantes para la conductividad térmica.	100
Tabla 5.7. Datos del reformador primario.	101
Tabla 5.8. Condiciones de salida del reformador primario.	101
Tabla 5.9. Datos del reformador secundario.	104
Tabla 5.10. Condiciones de salida del reformador secundario.	104
Tabla 5.11. Datos del reformador intercambiador.	108
Tabla 5.12. Condiciones de salida del reformador intercambiador.	108
Tabla 5.13. Datos del reformador secundario (KRES).	110
Tabla 5.14. Condiciones de salida del reformador secundario (KRES).	110
Tabla 5.15. Condiciones de salida del reformador intercambiador.	112
Tabla 5.16. Condiciones de salida del reformador secundario (KRES).	113
Tabla 6.1. Costos de inversión en equipo por "Qestimate".	116
Tabla 6.2. Costo total de equipos de proceso para la modificación KRES.	117
Tabla 6.3. Estimación de la inversión total.	118
Tabla 6.4. Precios de productos y servicios.	119
Tabla 6.5. Variación del consumo de servicios.	120
Tabla 6.6. Costos de producción del proceso actual.	120
Tabla 6.7. Costos de producción del proceso propuesto KRES.	118
Tabla 6.8. Ingresos por productos.	119
Tabla 6.9. Periodo de recuperación de la inversión.	124
Tabla 6.10. Resultados de la evaluación económica.	125
Tabla R.1. Tabla comparativa de las variables del proceso convencional contra el propuesto KRES.	126
Tabla R.2. Resultados de la evaluación cinética.	128
Tabla R.3. Resultados del estudio económico para el esquema propuesto KRES.	128
Tabla R.4. Resultados de la evaluación económica.	128

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Pag.</i>
Figura 1.1. Producción total de petroquímicos (1997).	5
Figura 1.2. Usos del amoniaco.	10
Figura 1.3. Esquema de proceso: Reformación convencional (M.W. Kellogg).	18
Figura 1.4. Esquema de proceso: Reformación paralela (M.W. Kellogg).	19
Figura 1.5. Esquema de proceso: Reformación terciaria (Montedison).	20
Figura 1.6. Esquema de proceso: Reformación combinada de metanol (Lurgi).	21
Figura 1.7. Esquema de proceso: Reformación avanzada KRES (M.W. Kellogg).	22
Figura 2.1. Planta de amoniaco (diagrama de bloques).	25
Figura 2.2. Esquema de proceso: Partes del reformador primario.	32
Figura 2.4. Esquema: Reformador secundario.	34
Figura 2.5. Diagrama de flujo de proceso: Sección de desulfurización y reformación.	44
Figura 2.6. Diagrama de flujo de proceso: Sección de mutación y purificación.	45
Figura 2.7. Diagrama de flujo de proceso: Sección de compresión y síntesis.	46
Figura 2.8. Diagrama de flujo de proceso: Sección de refrigeración, compresión y separación.	47
Figura 3.1. Diagrama de flujo de proceso: Planta No.7 de Amoniaco 1360 TMPD, Secciones de desulfurización, reformación y mutación.	56
Figura 4.1. Esquema: reformador intercambiador.	69
Figura 4.2. Diagrama de flujo de proceso: Planta No.7 de Amoniaco 1360 TMPD, Secciones de Reformación (KRES) y mutación.	79
	<i>Pag.</i>
Gráfica 1.1. Balance general de amoniaco.	9
Gráfica 5.1. Perfil de conversiones en el reformador primario.	102
Gráfica 5.2. Perfil de temperatura y presión en el reformador primario.	102
Gráfica 5.3. Perfil de rapidez de reacción global en el reformador primario.	103
Gráfica 5.4. Perfil de coeficiente global de transferencia de calor en el reformador primario.	103
Gráfica 5.5. Perfil de conversiones en el reformador secundario.	105
Gráfica 5.6. Perfil de temperatura y presión en el reformador secundario.	105
Gráfica 5.7. Perfil de rapidez de reacción global del reformador primario.	106
Gráfica 5.8. Perfil de conversiones en el reformador intercambiador.	109
Gráfica 5.9. Perfil de temperatura y presión en el reformador intercambiador.	109
Gráfica 5.10. Perfil de conversiones en el reformador secundario con la modificación propuesta KRES.	111
Gráfica 5.11. Perfil de temperatura y presión en el reformador secundario con la modificación propuesta KRES.	111
Gráfica 6.1. Precios promedio por año para el amoniaco.	119

INTRODUCCIÓN

Debido a que las reservas de los energéticos primarios son limitadas y a que la demanda de los mismos es cada vez mayor, sus precios se han incrementado notablemente, elevando costos de producción (costos de materias primas y servicios) para determinado producto; esto, aunado con el aspecto ambiental ha creado la necesidad de recurrir a diseños de procesos cada vez más eficientes desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, la construcción de nuevas plantas es cada vez menor en nuestro país; no obstante existen muchas plantas ya construidas con tecnología de los 70's en el mejor de los casos, que si bien no es posible reemplazarlas, es posible mejorarlas haciendo más eficiente el uso de la energía, ya sea:

a) Eliminando desperdicios de energía: Como detección de fugas, implantando aislamiento eficiente, etc.

b) Eficientar el proceso mejorando variables de operación: Como presión, temperatura y flujos, principalmente.

c) Implementación de equipos de recuperación de calor como: Ciclos de cogeneración, redes de intercambio (Tecnología "Pinch"), equipos de recuperación en hornos y calderas, etc.

d) Modernización tecnológica de procesos: Cambio de catalizador, modificación de estructuras de procesos, sistemas de control, etc.

Hoy en día México es uno de los principales productores de amoniaco (NH_3), pero con un consumo de energía de 37 MMBTU/ton- NH_3 , que es alto con respecto al de las plantas instaladas recientemente, de 25.7 MMBTU/ton- NH_3 , esto impacta directamente en costos de producción, provocando que México sea menos competitivo en el mercado del amoniaco Internacional.

Es por ello que en el presente trabajo se estudia la posibilidad de modernizar el proceso de amoniaco para reducir el consumo de energía, modificando la estructura del proceso en la sección de reformación, siendo objeto de estudio la planta de Amoniaco No. 7 de Cosoleacaque Ver.

La sección de reformación consta de dos reformadores, el primario y secundario que operan en serie. En el primario se lleva a cabo parcialmente la reacción de reformación en la que se genera hidrógeno por oxidación de metano con vapor de agua, dicha reacción es altamente endotérmica, por lo que el calentamiento es a fuego directo. En el secundario el aire es introducido para suministrar el nitrógeno, el calor de combustión de metano con oxígeno aporta la energía necesaria para la reformación, éste opera adiabáticamente y se obtiene un efluente a alta temperatura, el cual se enfría generando vapor de agua.

En la modificación se propone implantar un sistema de reformación con intercambio de calor "KRES" (Kellogg Reformer Exchanger System), en el cuál se aprovecha el calor sensible del efluente del secundario para calentar a un reformador intercambiador que sustituye al primario del proceso convencional, ambos reformadores operan en paralelo.

Para evaluar una modificación en cualquier proceso es necesario contemplar tres aspectos: primero, que la modificación sea termodinámicamente posible, segundo, analizar las consecuencias que surjan de este cambio y como solucionarlas y tercero, que sea económicamente viable.

Para el primer y segundo punto, se realizó el balance de materia y energía mediante el simulador de procesos Aspen Plus 9.3-2 para el proceso actual y propuesto, considerando los equipos adicionales, eliminados o modificados, determinando el ahorro de energía (capítulos 3 y 4), además se desarrolló un modelo cinético en Fortran para determinar las dimensiones aproximadas del reformador intercambiador y evaluar el funcionamiento del reformador secundario para dicha modificación (capítulo 5).

Para el tercer punto se realizó un estudio económico determinando la inversión total y los costos de producción que implica la modificación (capítulo 6).

OBJETIVOS

- Evaluar técnicamente la implantación del sistema reformación con intercambio de calor "KRES", analizando los cambios que resulten y determinando el ahorro de energía por gas natural, con respecto al proceso convencional.
- Determinar las dimensiones aproximadas del reformador intercambiador y evaluar el funcionamiento del reformador secundario, mediante el desarrollo de un modelo cinético.
- Realizar el análisis económico, estimando la inversión total y la tasa interna de retorno que involucre el cambio propuesto.

Alcances:

- El estudio técnico sólo contempla el análisis termodinámico realizado con el simulador de procesos Aspen plus.
- El dimensionamiento de los equipos sólo se hará aproximado para la estimación económica.
- La simulación del proceso se realizó reproduciendo las condiciones de diseño y sólo contemplan las secciones de reformación y mutación.

GENERALIDADES

En el presente capítulo se da un panorama general de la importancia económica del amoníaco para la industria mexicana así como una reseña de la evolución tecnológica del proceso hasta el proceso Avanzado “KRES” y por último se dan las bases para la simulación de procesos en el simulador Aspen Plus 9.3-2.

1.1 Importancia Económica del Amoníaco en México.

1.1.1 Situación del Amoníaco en la Industria Química.

El amoníaco (NH_3) a condiciones ambientales es un gas incoloro, generalmente se distribuye como líquido subenfriado, se obtiene a partir del gas natural por lo que pertenece a la rama de Petroquímica Secundaria y dentro de ésta división pertenece a los petroquímicos derivados del metano. El amoníaco es uno de los productos petroquímicos más importantes desde el punto de vista económico ya que representó alrededor del 18 % de la producción y el 22% de las ventas del total de petroquímicos para 1997, (tablas 1.1, 1.2. y fig. 1.1)^[1]

^[1] Memorias de Labores de PEMEX, 1992-1997.

Tabla 1.1
Elaboración total de productos petroquímicos
(miles de toneladas)

año	1993	1994	1995	1996	1997
Derivados del metano	5,185	5,927	5,862	5,961	5,067
Derivados del etano	3,087	3,048	3,140	3,088	3,089
Aromáticos y derivados	1,598	1,700	1,738	1,649	1,461
Propileno y derivados	282	346	477	446	377
Otros	1,758	2,045	2,230	2,147	2,147
TOTAL	11,910	13,066	13,448	13,292	11,513

Amoniaco	2,137	2,468	2,422	2,500	2,130
% del total	17.94	18.89	18.01	18.80	18.80

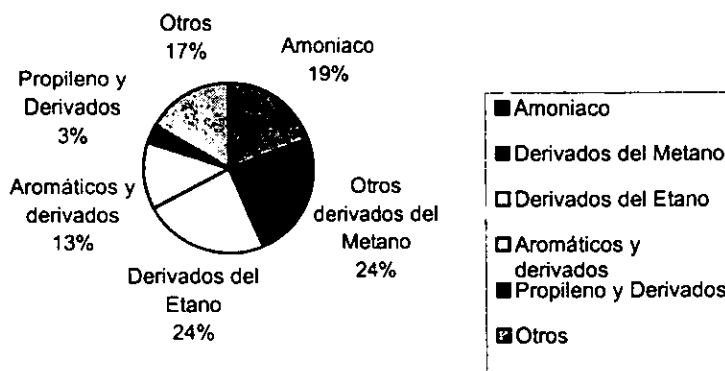
Fuente: Memorias de Labores de PEMEX 1992-1997.

Tabla 1.2
Elaboración total de productos petroquímicos
(millones de pesos)

año	1993	1994	1995	1996	1997
Amoniaco	678	1,054	19,43	3,304	2,692
TOTAL	3,481	4,834	10,309	12,267	12,193
% del total	17.48	21.80	18.84	26.93	22.08

Fuente: Memorias de Labores de PEMEX 1992-1997.

Figura 1.1
Producción total de Petroquímicos 1997
miles de toneladas.



Fuente: Memorias de Labores de PEMEX 1992-1997.

1.1.2 Capacidad Instalada.

El amoniaco anhidro fue producido en México por primera vez por EGuanos y Fertilizantes de México con una planta de amoniaco instalada en Cuautitlan, Edo. de Mex. en 1947, actualmente fuera de operación.

Petróleos Mexicanos desde 1962 produce amoniaco, actualmente cuenta con un total de 10 plantas de las cuales, siete (Amoniaco 1-7) se encuentran en el Complejo Petroquímico de Cosoleacaque, Ver., de estas siete plantas la No. 1 se modifico para producir hidrógeno y la No. 2 está fuera de operación desde 1993, otras dos plantas se encuentran en el complejo petroquímico de Salamanca, Gto. y otra más en el complejo petroquímico de Camargo, Chih.

Actualmente se cuenta con una *capacidad total instalada de 2,512,000 tonNH₃/año.* (tabla No. 1.3)^{[2],[3]}.

Tabla No 1.3
Capacidad Instalada del Amoniaco

Planta	Producto	Capacidad normal (Ton/año)	Año de arranque	Tecnología	Localización
Amoniaco 1	Hidrógeno	14800	1962	Fluor Daniels	Cosoleacaque, Ver.
	Anhidro Carbónico	66000			
Amoniaco 2	Amoniaco	300000	1968	ABB Lummus	Cosoleacaque, Ver. fuera de oper. 1993
	Anhidro Carbónico	376000			
Amoniaco 3	Amoniaco	300000	1974	M.W. Kellogg	Cosoleacaque, Ver.
	Anhidro Carbónico	376000			
Amoniaco 4	Amoniaco	445000	1977	M.W. Kellogg	Cosoleacaque, Ver.
	Anhidro Carbónico	560000			
Amoniaco 5	Amoniaco	445000	1978	M.W. Kellogg	Cosoleacaque, Ver.
	Anhidro Carbónico	560000			
Amoniaco 6	Amoniaco	445000	1981	M.W. Kellogg	Cosoleacaque, Ver.
	Anhidro Carbónico	560000			
Amoniaco 7	Amoniaco	445000	1981	M.W. Kellogg	Cosoleacaque, Ver.
	Anhidro Carbónico	560000			
Amoniaco	Amoniaco	132000	1967	Technip	Camargo, Chih.
	Anhidro Carbónico	165000			
Amoniaco 1	Amoniaco	79000	1978	M.W. Kellogg	Salamanca, Gto. fuera de oper. 1993
	Anhidro Carbónico	98750			
Amoniaco 2	Amoniaco	300000	1978	M.W. Kellogg	Salamanca, Gto.
	Anhidro Carbónico	376000			

Fuente: Memorias de Labores de PEMEX 1992, Directorio de la Industria Química 1994 ANIQ.

[2] Idem. [1], 1992.

[3] Directorio de la Industria Química 1994 ANIQ.

El Complejo Petroquímico Cosoleacaque esta situado en el municipio del mismo nombre cercano a la ciudad de Minatitlan en el sur del estado de Veracruz. Este complejo se encuentra localizado en un punto estratégico dentro del territorio nacional, ya que se encuentra muy cerca de las fuentes de materias primas así como del Istmo de Tehuantepec que facilita la salida de sus productos hacia el Golfo de México y Océano Pacífico para su distribución al territorio nacional o al extranjero.

En 1962 el complejo Petroquímico de Cosoleacaque inicia operaciones con la planta de Amoniaco No. 1. Las plantas de Amoniaco 4 y 5 fueron construidas con capacidad mundial de 445000 ton/año en 1977 y 1978 respectivamente con tecnología M.W. Kellogg, satisfaciendo el mercado nacional y permitiendo la exportación de amoniaco.

Las plantas de amoniaco 6 y 7 iniciaron su operación en 1981 bajo tecnología M.W. Kellogg con una capacidad de 445000 ton/año y fue entonces cuando el complejo se convirtió en el principal productor de amoniaco en el mundo. En 1982 se modificó la planta de amoniaco No. 1 para producir hidrógeno para los procesos de hidrogenación y en 1993 quedan fuera de operación las plantas de Amoniaco No. 2 de cosoleacaque y la planta No. 1 de Salamanca Gto.

El complejo petroquímico cuenta además con una planta para isomerización de xilenos y cristalización de paraxileno.

1.1.3 Mercado.

Exportaciones del Amoniaco

El principal comprador exterior de Amoniaco es EE.UU. representando alrededor del 95 % del total. Es en Tampa, Florida, donde se fijan los precios que se utilizan como referencia para el mercado nacional; Las exportaciones del amoniaco por país para los últimos tres años se muestran en la tabla 1.4.

Tabla No 1.4
Exportaciones de Amoniaco
 (Valor en dólares, Volumen en Ton)

País	Enero-Dic 1994		Enero-Dic 1995		Enero-Dic 1996	
	Val	Vol	Val	Vol	Val	Vol
Belice	0	0	194	0,068	2,7	1.4
Costa Rica	1,203,105	11,568	0	0	0	0
Cuba	550,000	5,000	2,060,337	22,390	1,012,917	8,220
Chile	0	0	511,063	5,554	604,273	5,581
El Salvador	0	0	0	0	15,088	46
EE.UU.	50,246,063	494,553	27,026,212	279,664	23,646,484	204,038
Guatemala	375,605	1,869	873,453	3,722	1,066,204	4,335
Total	52,374,773	512,991	30,435,309	311,331	26,347,720	222,222

Fuente: Banco Nacional De Comercio Exterior.

Importaciones del Amoniaco

México había sido independiente del mercado exterior, sin embargo con las plantas puestas fuera de operación (tabla 1.2) y con el incremento de la demanda nacional, las importaciones han aparecido y con tendencia a aumentar, (tabla 1.5).

Tabla No 1.5
Importaciones de Amoniaco
 (Valor en dólares, Volumen en Ton)

País	Enero-Dic 1994		Enero-Dic 1995		Enero-Dic 1996	
	Val	Vol	Val	Vol	Val	Vol
Canadá	2,450,000	19,917	0	0	3,077,771	24,141
EEUU	5,802,291	44,663	29,502	44	3,265,792	23
Países Bajos	581	0.007	0	0	0	0
Japón	3,003	0.097	0	0	0	0
Venezuela	0	0	0	0	2,122,814	14,777
TOTAL	8,255,875	64,581	29,502	44	8,466,337	38,941

Fuente: Banco Nacional De Comercio Exterior.

Balance General del Amoniaco.

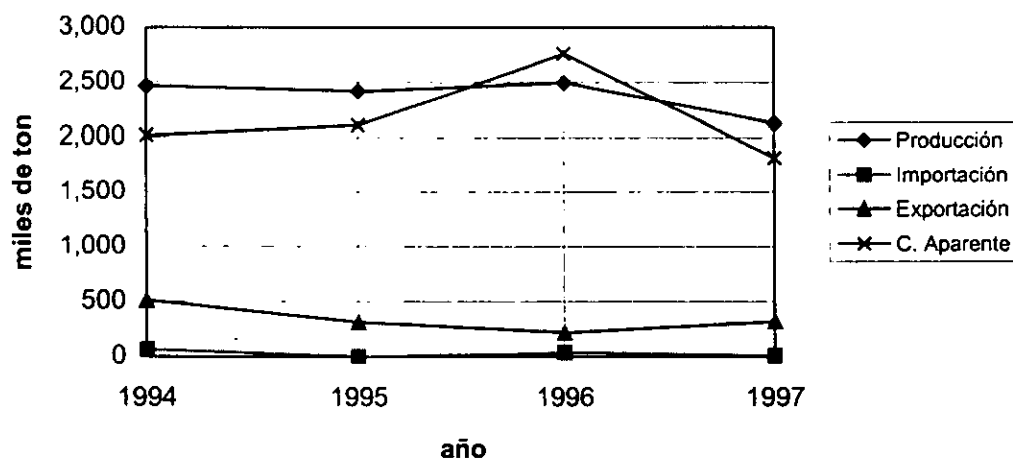
Para el año de 1997 las exportaciones representaron el 15 % de la producción, mientras que las importaciones representaron el 0.5 % del Consumo Nacional Aparente y este muestra una tendencia de aumento en los últimos 3 años (tabla 1.6 y gráfica 1.1).

Tabla No 1.6
Balance General de Amoniaco
(Miles de Toneladas)

	Enero-Dic 1994	Enero-Dic 1995	Enero-Dic 1996	Enero-Dic 1997
Producción	2,468	2,422	2,500	2,130
Importación	64.6	0.04	39	10
Exportación	513	311	222	321
C. Aparente	2020	2111	2761	1819
Incto C.A. %	13	4.5	30.8	-34
Cap. Instalada	2812	2812	2812	2812

Fuente: Banco Nacional De Comercio Exterior.

Gráfica No. 1.1
Balance General de Amoniaco



Fuente: Banco Nacional De Comercio Exterior.

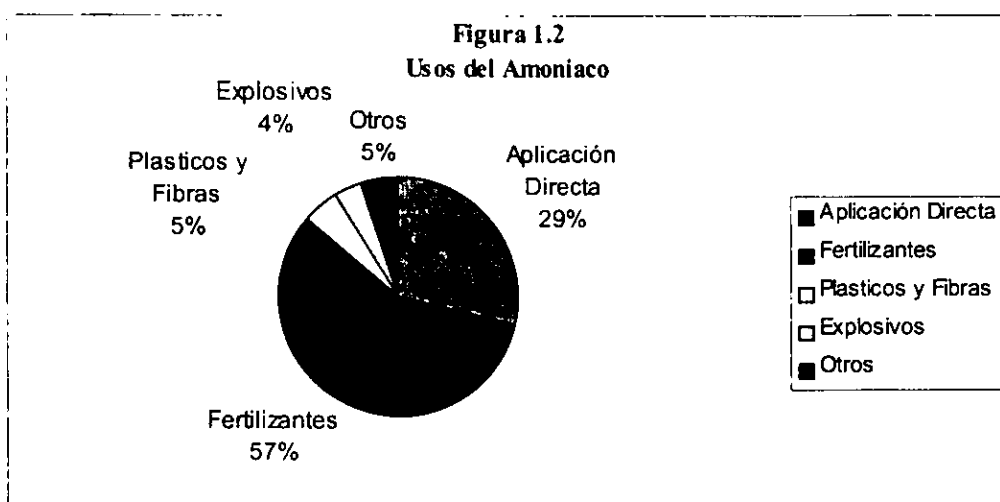
1.1.4 Usos.

El uso principal del amoniaco es en la industria de fertilizantes, ya que el 85 % es destinado para esta industria, siendo utilizado el 29 % del consumo total para la aplicación directa a la tierra de cultivo y un 57 % empleado como materia prima para otros fertilizante, entre los cuales se encuentra la urea (tabla 1.7).^[4]

Tabla 1.7
Distribución del Uso del Amoniaco

Uso		%	Subtotal	%
Fertilizante	Aplicación Directa	28.7	85.5	
	Urea	22.4		
	Nitrato de Amonio	15.8		
	Fosfato de Amonio	14.6		
	Sulfato de Amonio	3.4		
	Sol. Nitrogenada	0.6		
Industrial	Explosivos	4.1	9.2	
	Comerc.			
	Plásticos y Fibras	5.1		
Otros	Otros	5.3		5.3
Total				100

Fuente: Enciclopedia Técnica Kirk-Othmer



Fuente: Enciclopedia Técnica Kirk-Othmer

^[4] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 2, pp. 676-668.

Usos de los Derivados del Amoniac ^[5]

- Nitrato de amonio:
 - Fertilizantes
 - Explosivos
 - Óxido Nitroso
 - Refrigerantes
 - Antioxidante
 - Pirotécnicos
 - Nutrientes para antibióticos
- Urea:
 - Fertilizantes
 - Suplementarios para alimento animal
 - Ácido Cianúrico
 - Sulfamato de Amonio
 - Guanidina
- Fosfato de Amonio:
 - Fertilizante
 - Aditivo para alimentos
 - Retardantes de Fuego
 - Acidulantes
 - Farmacéuticos
- Sulfato de Amonio:
 - Fertilizantes
 - Suplemento para alimento de ganado
 - Retardante de fuego en control de incendios forestales
 - Fermentación
 - Tratamiento de agua y aguas negras
 - Persulfato de Amonio
- Acrilonitrilo:
 - Resinas ABS
 - Resinas SAN
 - Adiponitrilo
 - Acrilamida
 - Fumigador Granular
 - Acrilamida Diacetona
- Caprolactama:
 - Fibras
 - Resinas
 - Películas de Nylon 6

^[5] Chemical Origins & Market Flow Chart & Tables.

1.2. *Perspectiva Histórica de la Tecnología de Producción de Amoníaco.*^[6]

El nombre de amoníaco se deriva del Latín "Sal Amoniacum" que significa sal de amonio, ya que fue encontrada en el Oasis Ammon del antiguo Egipto, hoy Siwa.

Alrededor de 1900, F. Haber inicia su investigación del equilibrio del amoníaco, como resultado establece que a 1020 °C la concentración de amoníaco al equilibrio asciende a 0.012 % vol. y a través de la extrapolación de la constante de equilibrio determinada experimentalmente, se encontró que se podían obtener altas conversiones de amoníaco a bajas temperaturas de reacción.

En 1908, Haber junto con Bosh de BASF (Badisobe Anilin-Und Soda Fabric A.G.) comienzan a discutir los resultados de los experimentos realizados para su escala industrial, entonces comienza una investigación detallada para encontrar el catalizador y condiciones de operación convenientes. Haber había usado osmio como catalizador, sin embargo Bosh desarrollo el óxido de hierro, que es similar al de hoy usado, el cual presenta ventajas de robusticidad y bajo precio.

Así de las investigaciones de Haber y el desarrollo de ingeniería de Bosh dieran como resultado que en 1913 arrancara la primera planta de síntesis de amoníaco con una capacidad de 30 tonNH₃/día en Oppau.

El proceso desarrollado por Haber-Bosh se encuentra todavía en el proceso moderno, el cual consta de las siguientes secciones:

- a) Condensación de NH₃ producido.
- b) Recirculación de NH₃ producido.
- c) La reacción se lleva a cabo a alta temperatura y presión en presencia de catalizador.
- d) Pre calentamiento de carga al reactor usando el efluente caliente de salida del reactor.
- e) Uso de amoníaco como refrigerante para ayudar a la recuperación de amoníaco producido.

El proceso se lleva a cabo a 206 kg/cm² abs. y de 500 a 600°C utilizando hierro como catalizador, a estas condiciones se obtuvo un 10% de conversión por paso y un rendimiento total del 80%.

^[6] Ammonia, "Encyclopedia of Industrial Chemistry Ulmann's, Vol. A2, pp. 152-153.

La demanda de nitratos para la fabricación de explosivos durante la primera guerra mundial colocó a la síntesis de amoníaco como un proceso viable en Alemania y después se amplió el interés a escala mundial. Fue así, que la segunda planta entró en operación en 1917 en Luna, Meseburg, al final de la primera guerra mundial con una producción de 90 tonNH₃/día. De allí en adelante se inicia un veloz incremento en la producción mundial por la construcción de nuevas plantas a través de licencias en Inglaterra, Francia, Italia entre otros, al final de la segunda guerra mundial, las capacidades de las plantas fueron expandidas por instalación de líneas en paralelo de 70 a 120 tonNH₃/día por unidad. Para alrededor de 1950 se inicia la fabricación de amoníaco experimentando minimizar costos en materias primas; de esta manera al crecer la competencia, se forzó el desarrollo de la tecnología hacia el “*ahorro de energía*”

En el proceso de síntesis de amoníaco se desarrollaron 2 procesos:

- a) Reformación de vapor y metano.
- b) Oxidación parcial no catalítica.

La reformación de vapor de agua y amoníaco se aplicó por primera vez en 1941 y la oxidación parcial se desarrolló un poco más tarde. La oxidación parcial tiene la ventaja de que presenta mayor flexibilidad en la carga, ya que puede ser gas natural, *nafta*, combustible, etc. la desventaja de la oxidación parcial es la de ser más ineficiente por lo que requieren mayores costos de inversión y operación.

La M.W. Kellogg en 1953 diseñó el primer reformador a baja presión, alrededor de 40 atm, esta idea dio origen a la primera planta tren-simple que fue puesta en operación teniendo una capacidad de 500 tonNH₃/día, en la cuál se instaló por primera vez un compresor centrífugo para comprimir el gas de síntesis esto fue en E.U.A. Aquí la economía de escala fue factor importante para los costos de inversión, además de aparecer el concepto de integración de energía.

En 1962 ICI Katalco amplió la tecnología para la reformación y poder alimentar nafta que mediante un sistema de vaporización se maneja fase gaseosa, además de que utiliza un catalizador alcalino.

Desde 1965, La “M.W. Kellogg Technology Company”, ha sido la firma más usada para la construcción de plantas de amoniaco (tabla 1.8)^[7], ya que ha tenido grandes ventajas en bajos costos de inversión y operación. A mediados de los 60's introdujo la modalidad de tren-simple de gran escala y sustentó las bases para los procesos modernos de alta eficiencia.

Tabla 1. 8
Plantas construidas y Licenciadores de Amoniaco hasta 1997

Licenciador	Plantas Comerciales
The M. W. Kellogg Technology Co.	170 Tren simple gran-escala
Linde AG.	1
Haldor Topsoe A/S	50
ICI Katalco	3

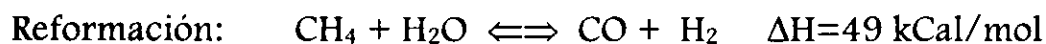
Fuente: Petrochemical Processes' 97

Hoy la generación de grandes trenes simples de amoniaco tienen capacidades hasta de 1550 tonNH₃/día, estas plantas son totalmente integradas, representando la conclusión de desarrollo de ingeniería de la fabricación de amoniaco. Sin embargo desde los últimos años ha habido un marcado incremento en los costos de producción y en conjunto con el aspecto ambiental, ha creado un creciente y continuo esfuerzo para mejorar los procesos con el objeto de reducir la demanda de energía por tonelada de amoniaco tanto como sea posible.

En la Tabla No. 1.9 se muestran los principales avances en la tecnología de producción de Amoniaco^{[8], [9], [10]}.

1.2.1. Esquemas de Reformación de Vapor y Metano.

La reformación consiste en hacer reaccionar vapor de agua y metano en un catalizador de níquel para producir hidrógeno y monóxido de carbono:



Esta reacción es altamente endotérmica, es por ello que en todos los procesos de los diferentes tecnólogos, se tiene un reformador primario calentado a fuego directo y un reformador secundario para completar la conversión que opera adiabáticamente.

^[7] Petrochemical Processes '97, Hydrocarbon Processes, March 1997 pp. 108-110.

^[8] Orlando J. Quartulli, William Turner, Encyclopedia Maketta, pp. 260-261.

^[9] Ammonia, The M.W. Kellogg Technology Company, 1994.

^[10] J.R. LeBlanc, Make ammonia whit less energy, Hydrocarbon Processing, July 1984, pp. 69-72.

- *Reformación Convencional por la M.W. Kellogg*.^[11]

El gas natural es desulfurizado antes de que reaccione con el vapor. El reformador primario convierte alrededor del 65% del hidrocarburo alimentado en presencia de vapor usando un catalizador de níquel. En el reformador secundario, el aire es introducido para suministrar el nitrógeno. El calor de combustión del gas parcialmente reformado suministra la energía para reformar el metano restante del gas, este reactor opera adiabáticamente (figura 1.3); una descripción detallada del proceso convencional se presenta en el capítulo No. 2.

Alrededor del 40% de gas natural se consume como combustible en los quemadores del reformador primario, es por ello que han sido propuestos varios diseños y esquemas de procesos de integración para eliminar el reformador primario desde principios de los 50's, pero con altos consumos de energía, costos de capital y mantenimiento. Algunos ejemplos son :

- *Reformación Paralela por M.W. Kellogg*^[12].

Este esquema se dio a conocer en 1979 y consiste de un reformador primario, uno secundario y un reformador intercambiador en paralelo con el primario. En el reformador intercambiador el gas de reacción intercambia calor con el efluente del secundario para después unirse con el efluente del primario y entrar al reformador secundario (fig. 1.4).

- *Reformación Terciaria por Montedison*^[12].

La reformación terciaria es similar a la reformación paralela, solo que en el reformador terciario el gas de reacción a la salida de los tubos se mezcla con el efluente del reformador secundario para pasar por coraza del mismo reformador terciario y proporcionar el calor de reacción (fig. 1.5).

Ambos procesos aparecen para dar un ligero incremento en la presión de operación al final de la sección de reformación y consecuentemente una reducción en el consumo de potencia en el compresor de gas de síntesis, pero sin obtener una reducción en el consumo de combustible considerable.

^[11] Ammonia, Petrochemical Processes '97, Hydrocarbon Processes, March 1997 pp. 164.

^[12] F. Saviano, V. Lagana, Integrate recovery systems for low energy ammonia production, Hydrocarbon Processing, July 1981, pp. 99-108.

- *Reformación Combinada de Metanol por LURGI*^[13].

El gas de síntesis es también utilizado para producir metanol, Lurgi en 1994 da a conocer su proceso de reformación combinada, la cual consiste de un reformador primario y uno secundario (autotérmico). En el reformador primario el hidrocarburo es reformado parcialmente y el calor de reacción es proporcionado por los quemadores del hogar, después el efluente es alimentado al reformador secundario donde se inyecta una corriente de oxígeno para promover reacciones de combustión que proporcionan el calor para las reacciones de reformación; este concepto de utilizar oxígeno en el reformador secundario es utilizado en la modificación propuesta KRES, como se verá más adelante (fig. 1.6).

- *Reformación Avanzada KRES por M. W. Kellogg*^[14]

En octubre de 1994 Kellogg da a conocer el sistema de reformación con intercambio de calor "KRES" (Kellogg Reformer Exchanger System) que es un proceso de reformación de vapor radicalmente diferente, usado para la generación de gas de síntesis de amoníaco, puesto en operación en plantas de amoníaco de Corporación Methanex en Kitimat, Columbia British, Canadá y es llamado "Amoníaco Avanzado".

La reformación KRES consiste en lo siguiente:

El gas natural es mezclado con vapor de proceso para dividirse en dos corrientes y alimentarse a un calentador a fuego directo. Después de calentar ambas mezclas son enviadas al "Reformador Autotérmico" y "Reformador Intercambiador" los cuales operan en paralelo.

Al reformador autotérmico (secundario) a diferencia del proceso convencional se le alimenta aire enriquecido de oxígeno al 31 % mol y una de las corrientes de la mezcla vapor-hidrocarburo. El efluente es enviado por el lado de la coraza del "reformador intercambiador".

El "reformador intercambiador" contienen catalizador de níquel sobre alúmina en el interior de los tubos, por donde se alimenta la otra mezcla de vapor-hidrocarburo, donde se lleva a cabo la reformación; el calor necesario para la reacción es proporcionado por los gases del lado de la coraza los cuales están formados por el efluente del reformador autotérmico y efluente de los mismos tubos (figura 1.7). Para una descripción detallada ver parte 4.1: descripción del proceso KRES.

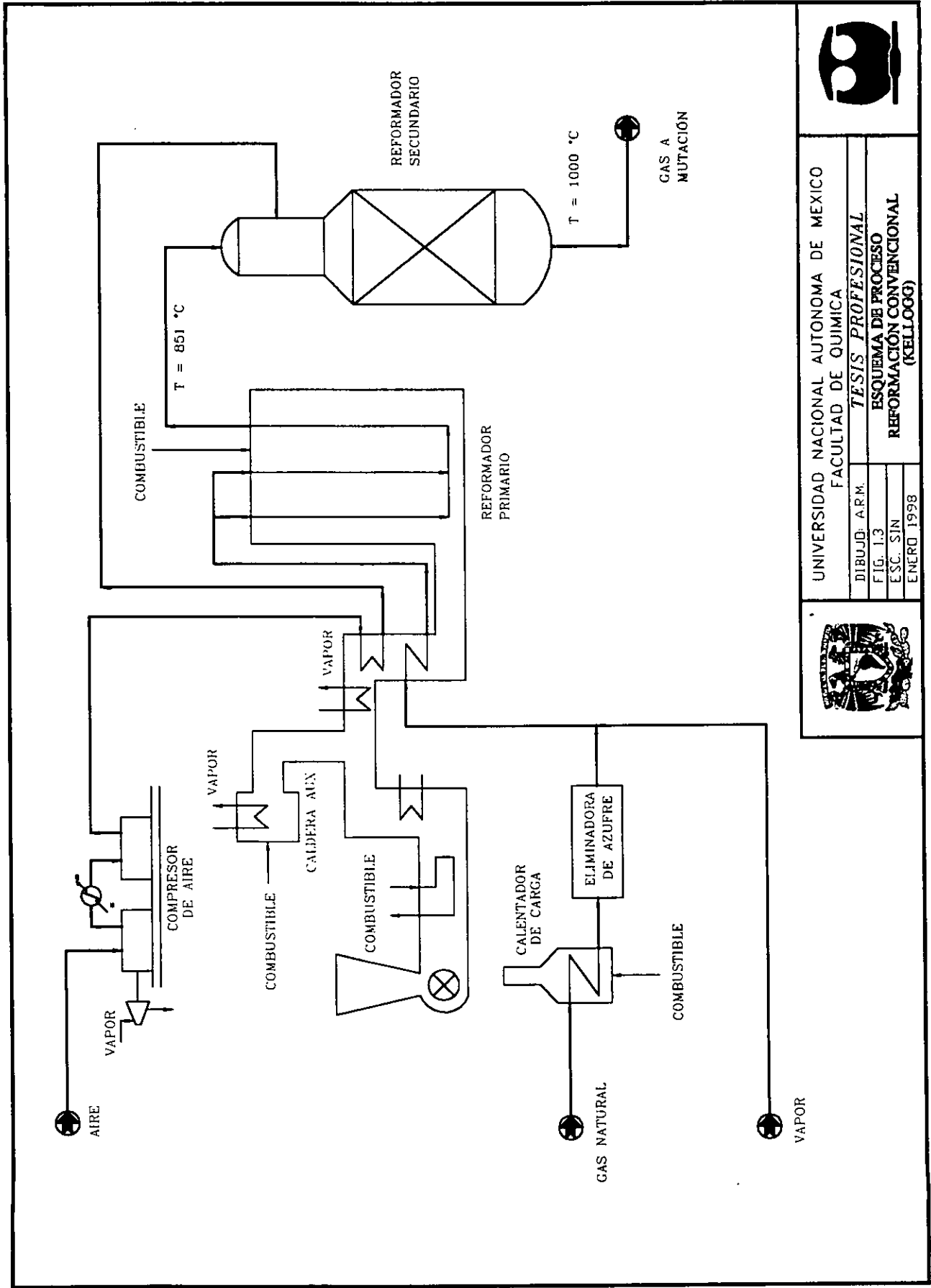
^[13] Integrate Low Pressure Methanol Process, Lurgi Öl Gas Chemie GmbH, January 1994.

^[14] Ammonia Advance, Petrochemical Processes '97, Hydrocarbon Processing, March 1997, pp. 110.

Tabla 1.9 Evolución Tecnológica del proceso de Amoniaco

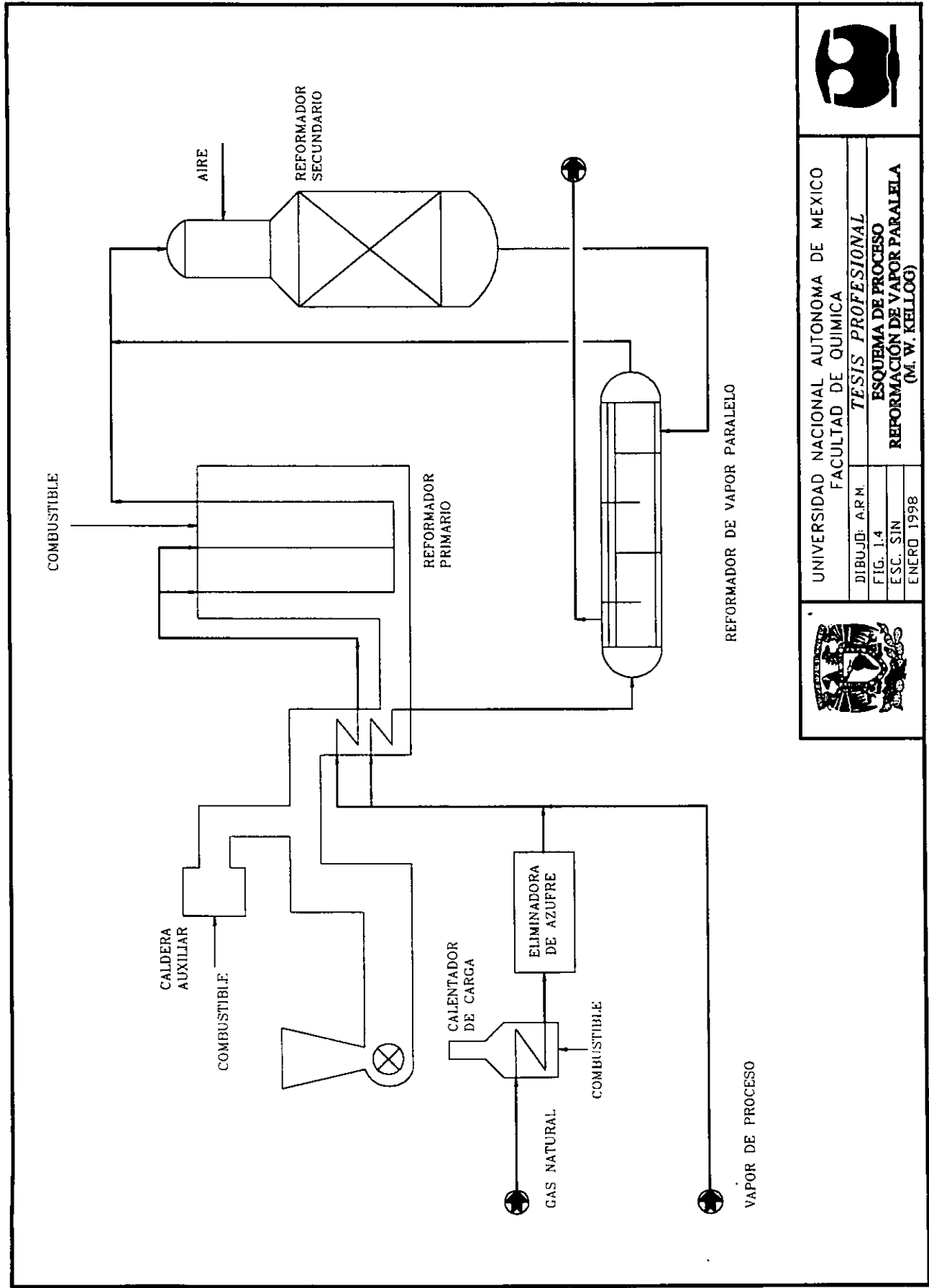
Año	Capacidad Ton/día	Consumo de Energía (LHV) ^{NOTA 1} MMBtu/tm NH ₃	Principales Características y Avances Tecnológicos
1943-1952	136	42-44	<ul style="list-style-type: none"> Baja presión en la reformación catalítica de gas natural (0.6-1 kg/cm² man.). Baja eficiencia termica y alto consumo de potencia. (5 etapas de compresión) Eliminación del CO por sistema licor de cobre. Síntesis a 340 kg/cm² man.
1953	146	42-44	<ul style="list-style-type: none"> Primer incremento en la presión de reformación (4.2 kg/cm² man.). Reducción en el consumo de potencia (3 etapas de compresión)
1955	270	42-44	<ul style="list-style-type: none"> Incremento en la presión de reformación. (8.8 kg/cm² man.). Uso del primer compresor centrifugo en en la compresión del gas de síntesis. (1 etapa de compresión centrifugo y 3 reciprocantes) Primer tren simple de 300 ton/día por Kellogg. Se desarrolla la tecnología para la reformación de naftas. Uso de K₂CO₃ caliente para remover el CO₂
1960-1962	330	42-44	<ul style="list-style-type: none"> Incremento en la presión de reformación (15-18 kg/cm² man.). Eliminación de CO por metanación. Uso del aire precalentado para el reformador secundario. Recuperación de calor de reacción. 3 etapas de compresión recíprocante. Implementación del mutador de baja temperatura. Reducción del gas de purga en el circuito de síntesis
1963	540	40-42	<ul style="list-style-type: none"> Primer tren simple de 600 ton/día por kellogg. Compresor centrifugo a 155 kg/cm² man. y recíprocante a 340 kg/cm² man.
1964	540	39-42	<ul style="list-style-type: none"> Incremento en la presión de reformación (31-33 kg/cm² man.). Compresor centrifugo de 5 etapas, hasta 340 kg/cm² man. Reactor de síntesis con baja caída de presión. Eliminación de CO₂ con Catacarb.
1965-1972	540-1360	35-38	<ul style="list-style-type: none"> Incremento de la temperatura del vapor sobrecalentado Purificación del gas de síntesis con cribado molecular Síntesis de amoniaco a baja presión (140-210 kg/cm² man.).
1973-1982	540-1540	34-35	<ul style="list-style-type: none"> Integración de calor. Desarrollo de catalizadores de alto rendimiento y selectividad
1983-1990	1000-1540	27.5	<ul style="list-style-type: none"> Plantas de Amoniaco de Alta Eficiencia.
1991-1996	1000-1540	25.7	<ul style="list-style-type: none"> Reformación por KRES y síntesis por KAAP.

NOTA 1: Limite termodinámico = 17 MMBTU/tonNH₃

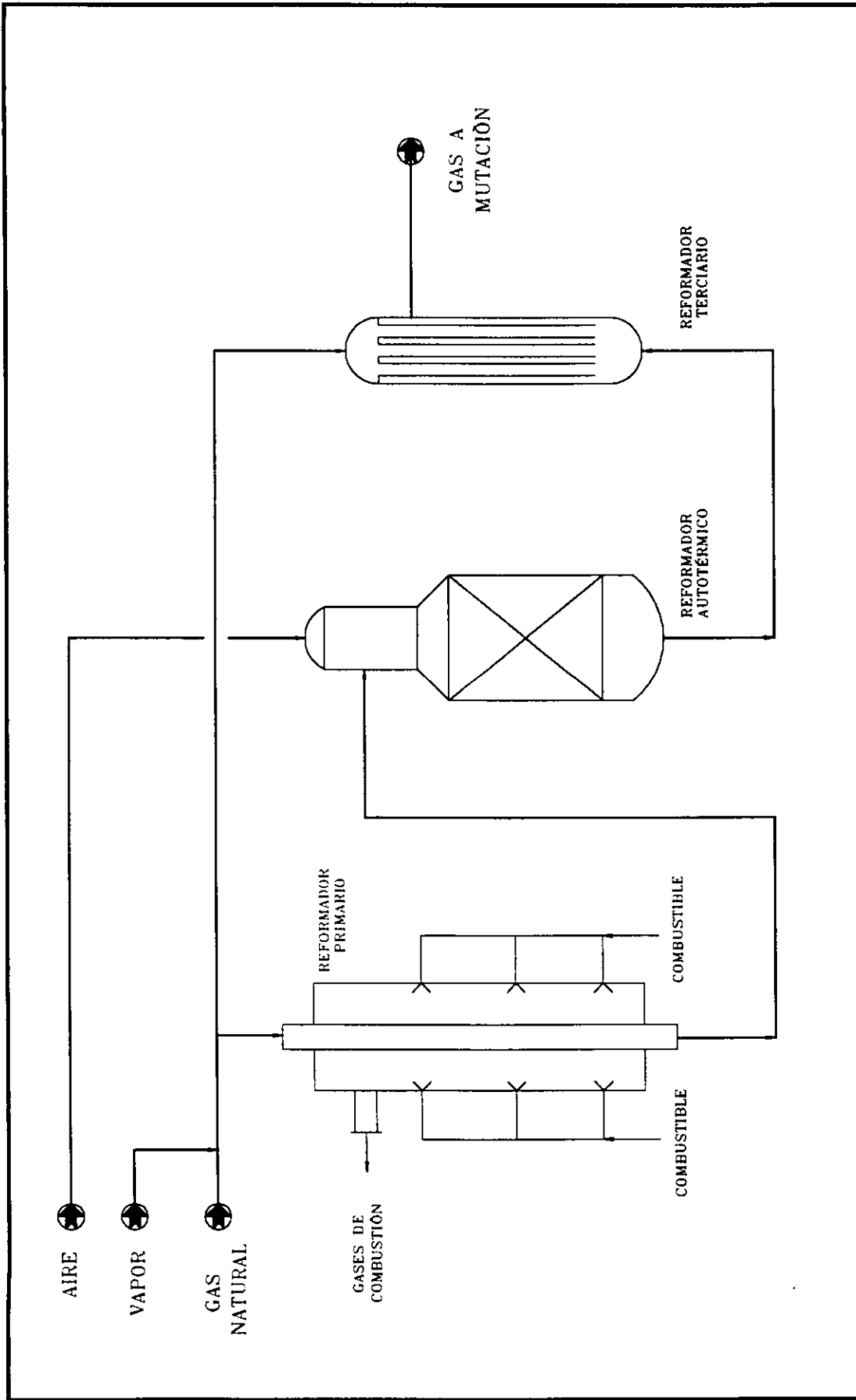




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
 FACULTAD DE QUIMICA
 TESIS PROFESIONAL
 ESQUEMA DE PROCESO
 REFORMACION CONVENCIONAL
 (KELLOGG)
 DIBUJO: A.R.M.
 FIG. 1.3
 E.S.C. SIN
 ENERO 1998

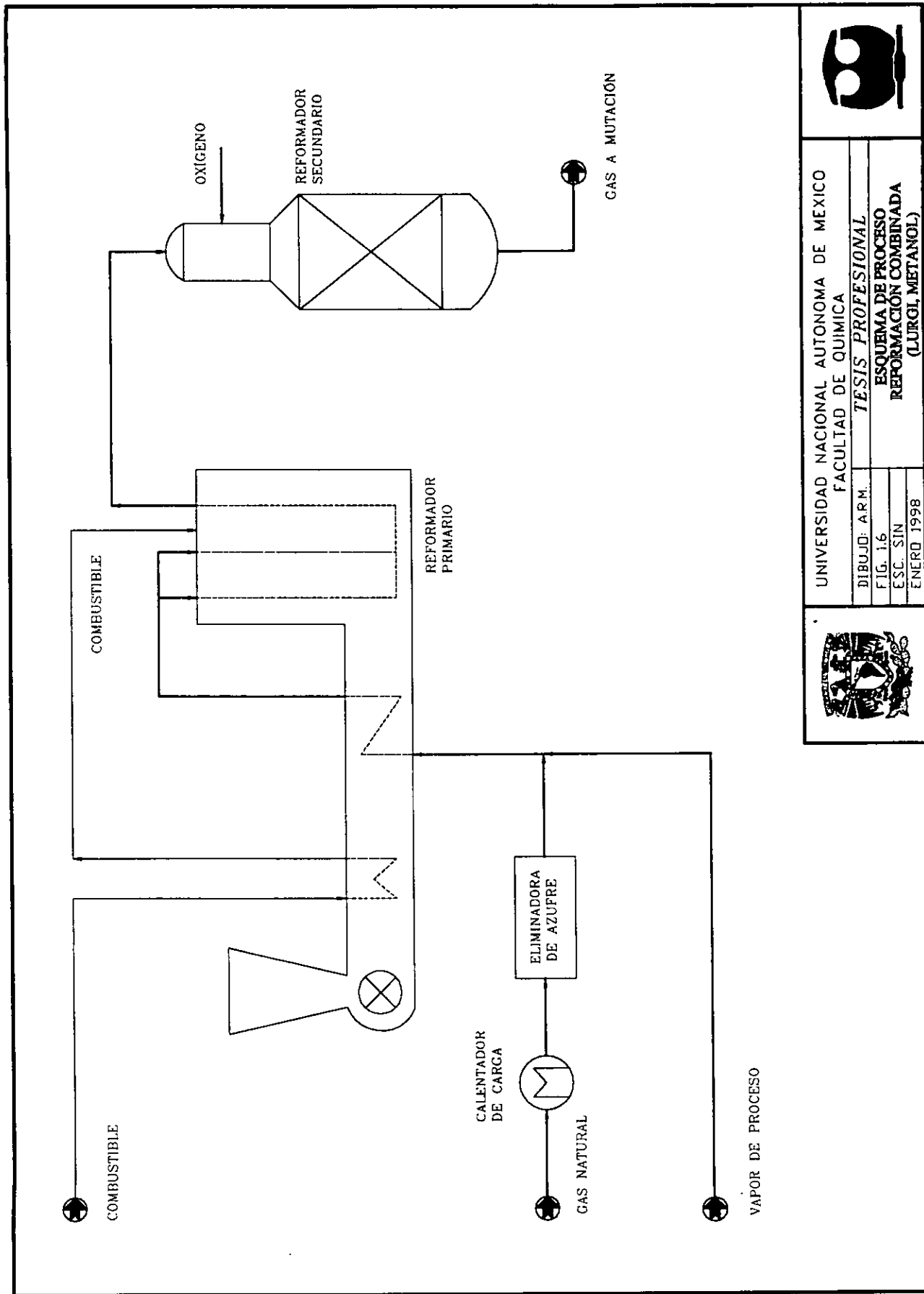




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO	
FACULTAD DE QUIMICA	
TESIS PROFESIONAL	
ESQUEMA DE PROCESO	
REFORMACION DE VAPOR PARALELA	
(M. W. KELLOG)	
DIBUJO: A.R.M.	
FIG. 1.4	
ESC. SIN	
ENERO 1998	

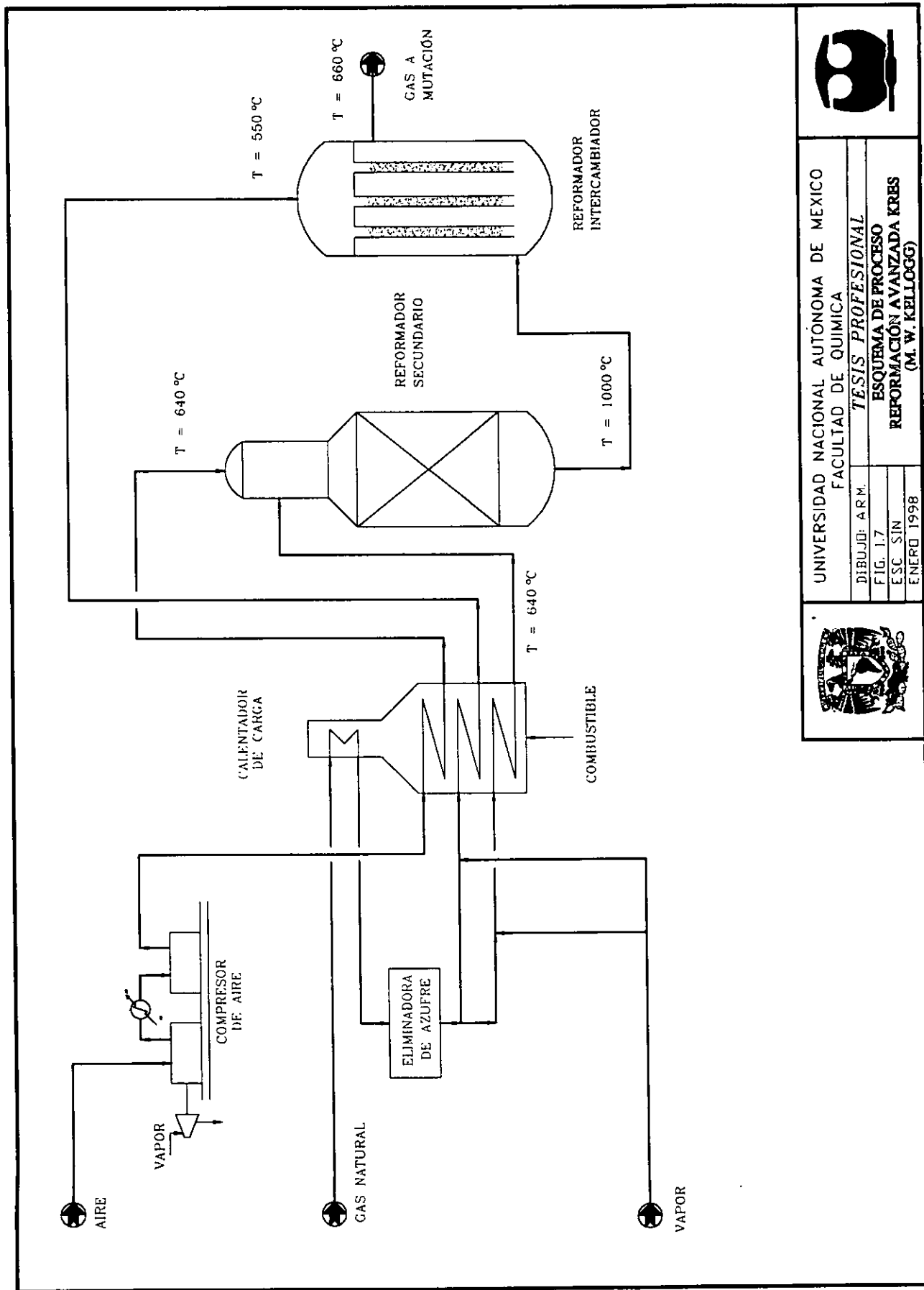


	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA	
	<i>TESIS PROFESIONAL</i> ESQUEMA DE PROCESO REFORMACION DE VAPOR TERCIARIA (M. W. KELLOG)	
	DIBUJO: A.R.M.	
	FIG. 15	
	ESC. SIN	ENERO 1998



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
 FACULTAD DE QUIMICA
 TESIS PROFESIONAL
 ESQUEMA DE PROCESO
 REFORMACION COMBINADA
 (LURGI, METANOL)
 DIBUJO: ARM.
 FIG. 1.6
 E.S. SIN
 ENERO 1998





UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS PROFESIONAL

ESQUEMA DE PROCESO

REFORMACIÓN AVANZADA KRES
(M. W. KELLOGG)

DIBUJO: A.R.M.

FIG. 1.7

ESC. SIN

ENERO 1998



1.3 Simulación de Procesos.

1.3.1. Acerca de Aspen Plus Ver. 9.3-2.^[15]

El simulador Aspen (Advanced System for Process Engineering) por Evans, fue creado desde 1979, diseñado para simular procesos incluyendo sólidos en las operaciones convencionales vapor-líquido. Esto puede representar corrientes multifases y sustancias complejas como lo es el carbón, el cuál no puede ser descrito por compuestos convencionales o *pseudo componentes*. El sistema programado consta de más de 150,000 líneas de lenguaje Fortran, bancos de datos de propiedades físicas y costos.

1.3.2. Metodología para la Simulación en Aspen.

1. Introducir el diagrama de bloques del Proceso a Simular.

2. Seleccionar el tipo de Componentes.

Los tipos de componentes puede ser convencional, sólidos, ionicos o pseudocomponentes, en este caso se tienen solo componente convencionales (CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂, O₂, N₂, Ar, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀ y n-C₄H₁₀)

3. Seleccionar el método para el cálculo de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte.

El método de cálculo para calcular las propiedades de los compuestos utilizados, es por la ecuación de estado de Redlich Kwong Soave, el cual es recomendado por Aspen.

4. Suministro de las condiciones a cada proceso.

Las condiciones del proceso corresponden a las condiciones de diseño, las cuales fueron extraídas de los manuales de diseño y operación de la planta de amoniaco No. 7 del Complejo Petroquímico Cosoleacaque S.A. de C.V.

5. Seleccionar el método de convergencia.

El método de convergencia seleccionado es el de Wegstein ($q_{\max}=0.5$, $q_{\min}=-5.0$) para los cálculos por bloque y sustitución directa para los ciclos de convergencia.

6. Selección de las corrientes de corte.

Las corrientes de corte son las corrientes que deben tener una suposición inicial para poder iniciar los cálculos, generalmente son las corrientes recirculadas.

7. Especificar el tipo de reporte.

Reporte con propiedades termofísicas y de transporte y flujos en kmol/h y kg/h.

8. Ejecutar la simulación.

^[15] Asgar Husain Chemical Process Simulation, pp. 23-30.

**DESCRIPCIÓN
DEL PROCESO**

El Objetivo del presente capítulo es dar un panorama general del funcionamiento de la planta de Amoniacó No. 7 y describir detalladamente la sección de estudio, (sección de Reformación) así como entender las variables termodinámicas que rigen el comportamiento del proceso.

La planta de Amoniacó No. 7 junto con la No. 6 son las más recientes instaladas en el país, iniciando operaciones en 1981, con tecnología de los 70's, tiene un consumo de energía de 37.21 MMBTU(LHV)/tonNH₃^[16], que es relativamente alto comparado con el consumo de energía de las plantas instaladas recientemente, que es de 25.7 MMBTU(LHV)/tonNH₃, de ahí la necesidad de la modernización de estas plantas. Con el esquema propuesto lo que se pretende es reducir este consumo de energía y lograr ser más competitivos y obtener mayores ganancias.

2.1. Descripción del Proceso de la Planta de Amoniacó No. 7 de Cosoleacaque Ver.

La tecnología del proceso de la planta de Amoniacó No. 7 de Cosoleacaque, Ver. Es la desarrollada por la "M.W. Kellogg Technology Co". Con una capacidad nominal de 1360 tonNH₃/día.

El proceso completo es dividido en las siguientes secciones [17], [18], [19], [20]:

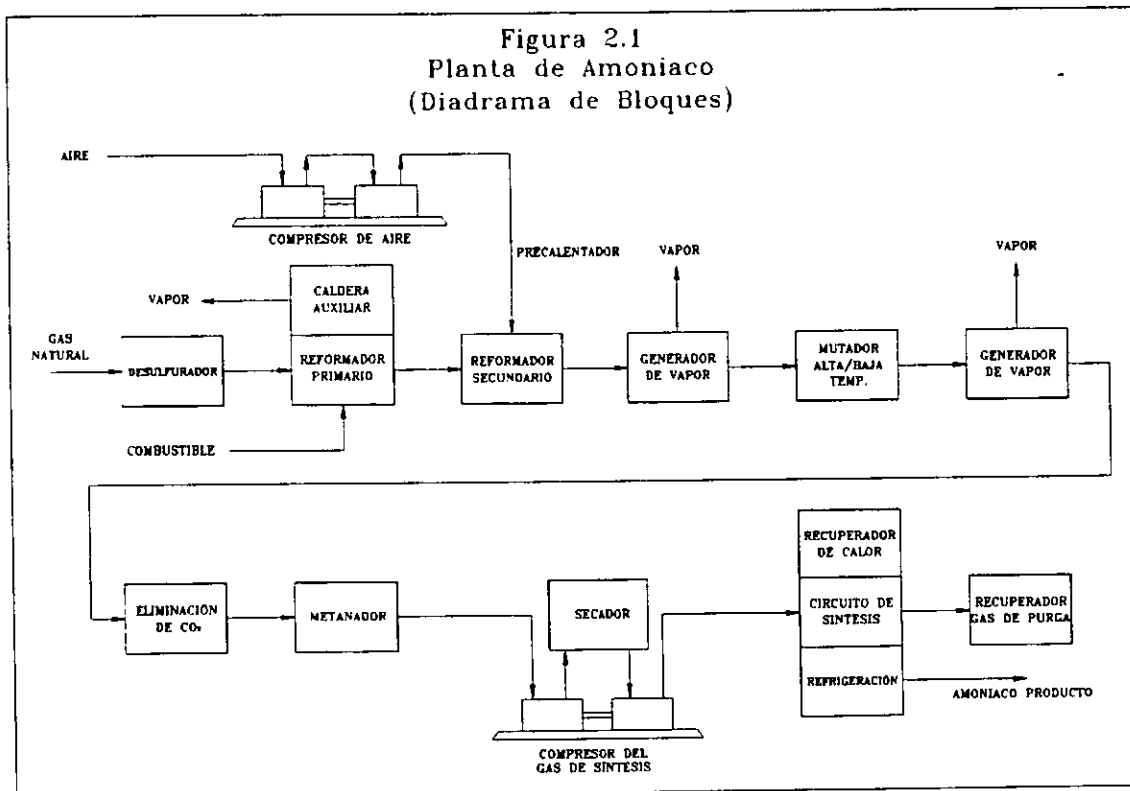
A) Preparación del gas de síntesis.

- 1) Desulfurización.
- 2) Reformación primaria.
- 3) Reformación secundaria.
- 4) Mutación.
 - Alta temperatura.
 - Baja temperatura.
- 5) Purificación.
 - Absorción de CO_2
 - Metanación.

B) Compresión.

C) Síntesis.

- 1) Reacción.
- 2) Separación del gas de purga.
- 3) Condensación.



[17] Idem. [6], pp. 176-200.

[18] Idem. [8], pp. 264-278.

[19] Manual de Operación de la Planta de Amoniaco No. 7, C.P. Cosoleacaque.

[20] Flores Sanches Patricia, Tesis: Estudio para la adaptación de mejoras tecnológicas a la planta de amoníaco No.5 del C.P. de Cosoleacaque, 1996.

2.1.1. Preparación del gas de síntesis.

El objetivo de esta sección es preparar una mezcla de gas lo más puro posible de nitrógeno (N_2) e Hidrógeno (H_2) en una mezcla estequiométrica 1:3 que es llamada "gas de síntesis", a partir de vapor de agua, aire y gas natural. Esta sección se subdivide en 6 partes para su estudio.

1) Desulfurización:

En esta sección, los compuestos con contenido de azufre son reducidos de un 5-15 ppm. hasta menos de 0.5 ppm., que es la cantidad permitida a la entrada del reformador primario. Esta sección esta formada por el separador de gas de carga 120-F, separador de gas combustible 121-F, torres de carbón 101-D/102-D, precalentador de carga 103-B y cámaras de guarda 108-DA/108-DB.

El gas natural proviene de los pozos petroleros y con el objeto de eliminarle el H_2S y el CO_2 , se alimenta a las Plantas *Endulzadoras*, después es alimentado a las plantas *Criogénicas* donde se eliminan los hidrocarburos más pesados (C_4 , C_5 , C_6 , etc.). El gas natural alimentado a la planta llega a través del gasoducto Cactus-Reynosa, entra al separador 120-F a $17^\circ C$ y 46 kg/cm² abs. donde se eliminan los hidrocarburos líquidos, en seguida pasa al tambor separador de gas combustible 121-F que surte de gas combustible a 8 kg/cm² abs. a los siguientes equipos:

- Reformador primario 101-B.
- Calentador de arranque 102-B.
- Precalentador de carga 103-B.
- Caldera auxiliar.

El gas natural de proceso es desulfurizado antes de que reaccione con vapor y aire, ya que el catalizador de reformación es sensiblemente envenenado por los compuestos de azufre, que son los siguientes:

- | | |
|-------------------|--------|
| • Ácido sulfúrico | H_2S |
| • Mercaptanos | RSH |
| • Sulfuros | RSR' |
| • Disulfuros | RSSR' |
| • Tiofenos | RS |

Torres de Carbón 101-D/102-D.

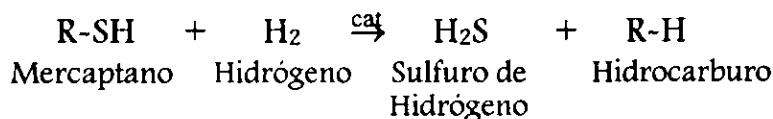
Los compuestos de azufre son parcialmente eliminados por adsorción en los desulfurizadores 101-D/102-D de carbón activado, que operan a temperatura ambiente, es aquí donde se eliminan los compuestos que se adsorben fácilmente. Estos desulfurizadores operan en relevo para llevar a cabo la regeneración del carbón activado mediante inyección de vapor de baja presión. El efluente de este desulfurador se mezcla con una corriente rica en hidrógeno, proveniente de la primera etapa del compresor de gas de síntesis (1.0 % mol del flujo total) para enviarse al precalentador de carga.

Precalentador de Carga 103-B.

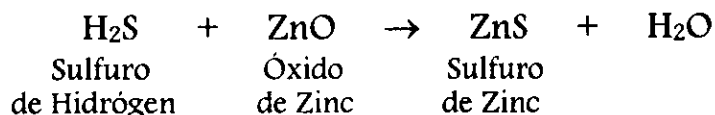
El gas parcialmente desulfurizado y con contenido de hidrógeno entra a los serpentines del precalentador 103-B, donde la temperatura se eleva a 371° C, con el objeto de favorecer la descomposición térmica de los compuestos orgánicos de azufre a H₂S e hidrocarburo y es por ello que es suministrada la corriente rica en hidrógeno; posteriormente el gas se envía a las Cámaras de Guarda.

Cámaras de Guarda 108DA/108DB.

La función de las cámaras de guarda es de eliminar completamente los compuestos de azufre, para esto, cuentan con dos camas: la superior, con catalizador de cobalto molibdeno soportado en alúmina, que convierte los compuestos orgánicos de azufre a H₂S que no se descomponen térmicamente, por medio de un *cracking* catalítico:



y la cama inferior con contenido de óxido de zinc que elimina el H₂S por el siguiente mecanismo:

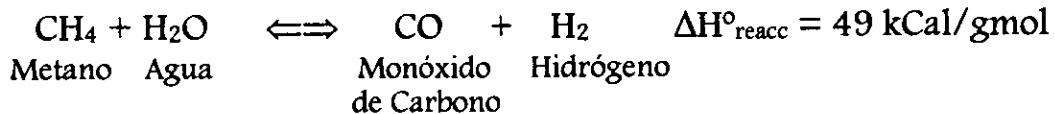


El óxido de zinc no se puede regenerar, por lo que se tiene que operar en relevo para su remplazo.

2) *Reformación Primaria 101-B:*

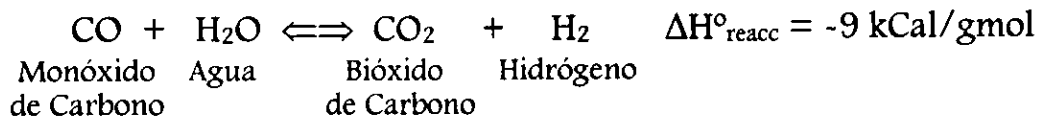
Química del Proceso:

En esta sección, el metano, es convertido parcialmente a hidrógeno y monóxido de carbono en un 65 %, de acuerdo a la siguiente *reacción de reformación*:



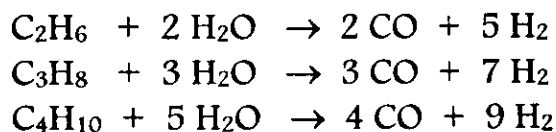
Esta reacción es altamente endotérmica, por lo que el equilibrio químico se ve favorecido hacia productos a altas temperaturas, además la reacción produce un aumento en volumen, por lo que a bajas presiones se promueve una mayor conversión de metano y a una alta relación de vapor-hidrocarburo se favorece la formación de productos.

Simultáneamente a la reacción de reformación, se lleva a cabo el equilibrio de agua-monóxido de carbono, de acuerdo a la siguiente reacción de mutación:



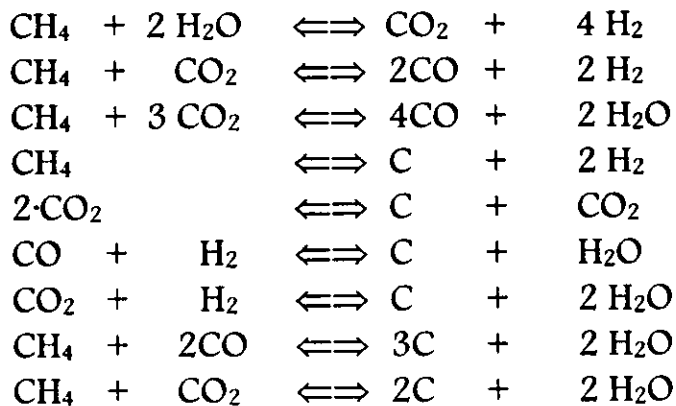
Esta reacción es muy rápida respecto a la de reformación, por lo que prácticamente alcanza el equilibrio en el reformador, además de que se favorece a bajas temperaturas, por lo que en la etapa de reformación se lleva a cabo en pocas cantidades, según el equilibrio lo permita.

Otras reacciones secundarias son las de los hidrocarburos presentes en el gas natural (alrededor del 3 % mol, del cuál el etano está en mayor proporción), que son las siguientes:



Estos hidrocarburos son crackeados o reaccionan rápidamente de acuerdo a lo anterior, por lo que a la salida del reformador primario, prácticamente han reaccionado todos.

Otras reacciones que ocurren simultáneamente a las de reformación, pero en muy pequeñas proporciones son las siguientes:^[21]



De acuerdo a lo expuesto anteriormente, las condiciones optimas en la etapa de reformación son: Altas temperaturas y bajas presiones, sin embargo, se utilizan altas temperaturas y medias presiones, alrededor de 40 Kg/cm² abs., ya que se tienen algunas ventajas como:

- Requerir recipientes más pequeños que ocupan menos espacio y tienen menor costo de inversión.
- Se facilita la purificación de gas de síntesis porque la absorción del CO₂ se favorece a altas presiones.

Descripción del Flujo:

El reformador primario 101-B tiene como función hacer reaccionar el gas natural de proceso con vapor de agua en un 65 % respecto a la entrada del reformador, además de calentar diversas corrientes. Las partes en las cuales se divide el reformador primario son : (ver figura 2.2)

- Zona de radiación.
- Zona de transición.
- Sección de convección caliente.
- Sección de convección fría.
- Ventilador de tiro inducido y chimenea.

^[21] Jianguo Xu, Gilbert F. Froment, Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift : I. Intrinsic Kinetics, AIChE Journal, January 1989 pp. 88-96.

Zona de radiación:

En la zona de radiación del reformador se encuentran colocados los 504 tubos empacados con catalizador de níquel, estos tubos se encuentran distribuidos en 12 bancos, los bancos cuentan con un tubo colector o elevador, el cual sirve para el que el gas parcialmente reformado se colecte a la línea de transferencia, la cuál desemboca el gas hacia el reformador secundario.

El calor requerido para la reacción es obtenido por calentamiento directo suministrado por 260 quemadores de arco, los cuales están distribuidos por 13 cabezales con 20 quemadores cada uno^[22].

A los quemadores se alimenta como combustible una mezcla de gas natural precalentado y el gas de purga de proceso proveniente de la recirculación de los no condensables de la sección de síntesis.

El metano es mezclado con una corriente de vapor de agua (razón de vapor-carbon de 3.5 mol H₂O/mol de C) y precalentado hasta una temperatura de 510 °C en la sección de convección, enseguida el gas de reacción se introduce a los tubos con catalizador de níquel donde reaccionan saliendo de los tubos a una temperatura de 810 °C, una vez colectados pasan a través de la línea de transferencia 107-D calentándose a una temperatura de 851°C para enviarse al reformador secundario 103-D.

Como el catalizador es extremadamente sensible a los compuestos de azufre, en la parte superior de los tubos correspondiente a la entrada del gas, se coloca una pequeña cama con catalizador de níquel con soporte de alúmina más resistente al azufre.

Zona de transición:

Es la parte comprendida entre el hogar y la zona de convección caliente y por aquí en 12 túneles es donde pasan los gases de combustión provenientes del hogar y se encuentra a una temperatura de 1000 °C.

^[22] Idem. [19].

Zona de convección caliente:

En esta zona se tiene una temperatura de 850 °C y se encuentran los siguientes serpentines:

- Calentador de vapor de alta presión.
- Calentador de aire de proceso.
- Calentador de mezcla de vapor-gas natural de proceso.

Zona de convección fría:

En esta sección se unen la salida de los gases de combustión de la caldera auxiliar con los gases de la zona de convección caliente. Dentro de esta zona se encuentran los siguientes serpentines:

- Calentador del gas natural combustible.
- Calentador del vapor proveniente del 101-F.
- Calentador de condensado de la bomba 104-F al 101-F.

Ventilador de tiro inducido y chimenea:

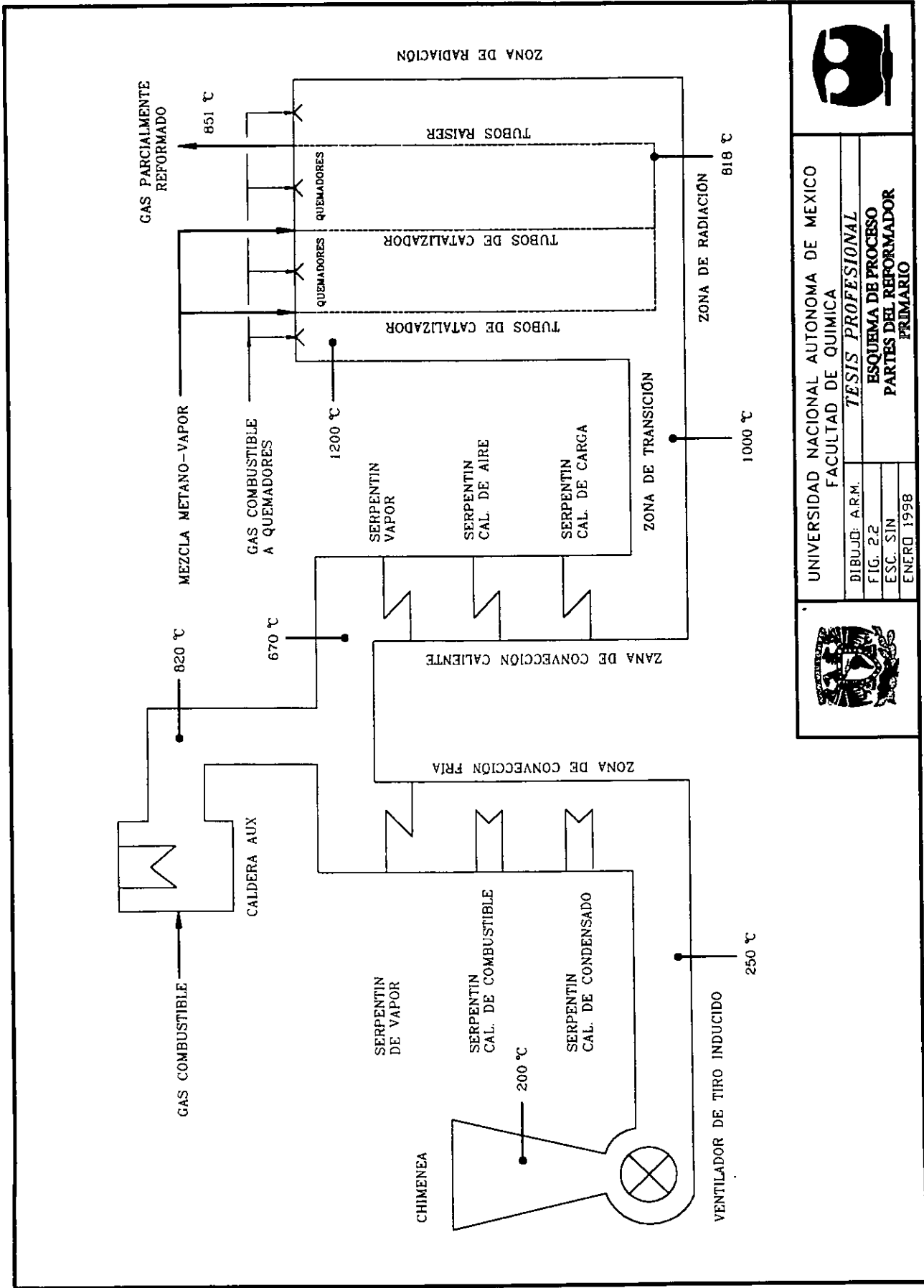
Los gases de combustión del reformador primario son sacados por medio de un ventilador de tiro inducido, el cuál es impulsado por una turbina y enviados a la atmósfera a través de la chimenea.

Los materiales de construcción es uno de los problemas ingenieriles en el reformador primario, ya que deben de resistir las altas temperaturas y ser resistentes a la corrosión, no obstante los avances de la metalurgia han logrado poner a disposición materiales que satisfacen estos requerimientos, además de lograr un aprovechamiento más eficiente de la recuperación de calor en los hornos, aunque con un mayor costo de inversión. El material usado en el reformador es el acero al carbón con alto contenido de cromo y níquel "HK-40":

Composición de la aleación HK-40^[23] :

Cromo :	24-28 %
Níquel :	18-22 %
Manganeso:	2 %
Silicio :	2 %
Carbono	0.2-0.6 %
Fierro :	Restante

^[23] S.B. Parks, Use alloys to improve ethylene production, Hydrocarbon Processing March 1996, pp. 53-91.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

TESIS PROFESIONAL

ESQUEMA DE PROCESO
PARTES DEL REFORMADOR
PRIMARIO



DIBUJO: A.R.M.

FIG. 2.2

ESC. SIN

ENERO 1998

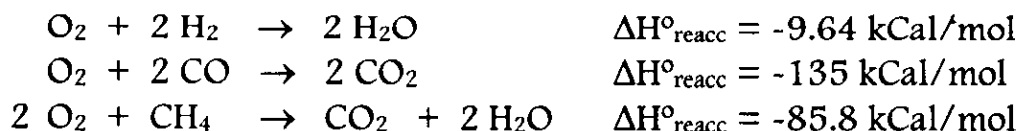
3) *Reformación Secundaria:*

A las condiciones de operación descritas, el metano sin reaccionar “fuga de metano” es del 10 % mol base seca, a la salida del reformador primario, para ello el reformador secundario 103-D (también llamado reformador autotérmico) completa muy bien la reacción de reformación, además de introducir el nitrógeno necesario para la reacción de síntesis de amoníaco. El reformador secundario (figura 2.4)^[24] cuenta con dos secciones:

- Sección de combustión.
- Sección de reacción.

Sección de combustión:

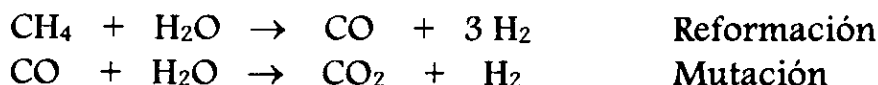
El gas efluente del reformador primario sale a 840 °C y es combinado con aire a 480 °C en un quemador especial en el domo del reformador autotérmico, donde ocurren las reacciones de combustión que son las siguientes:



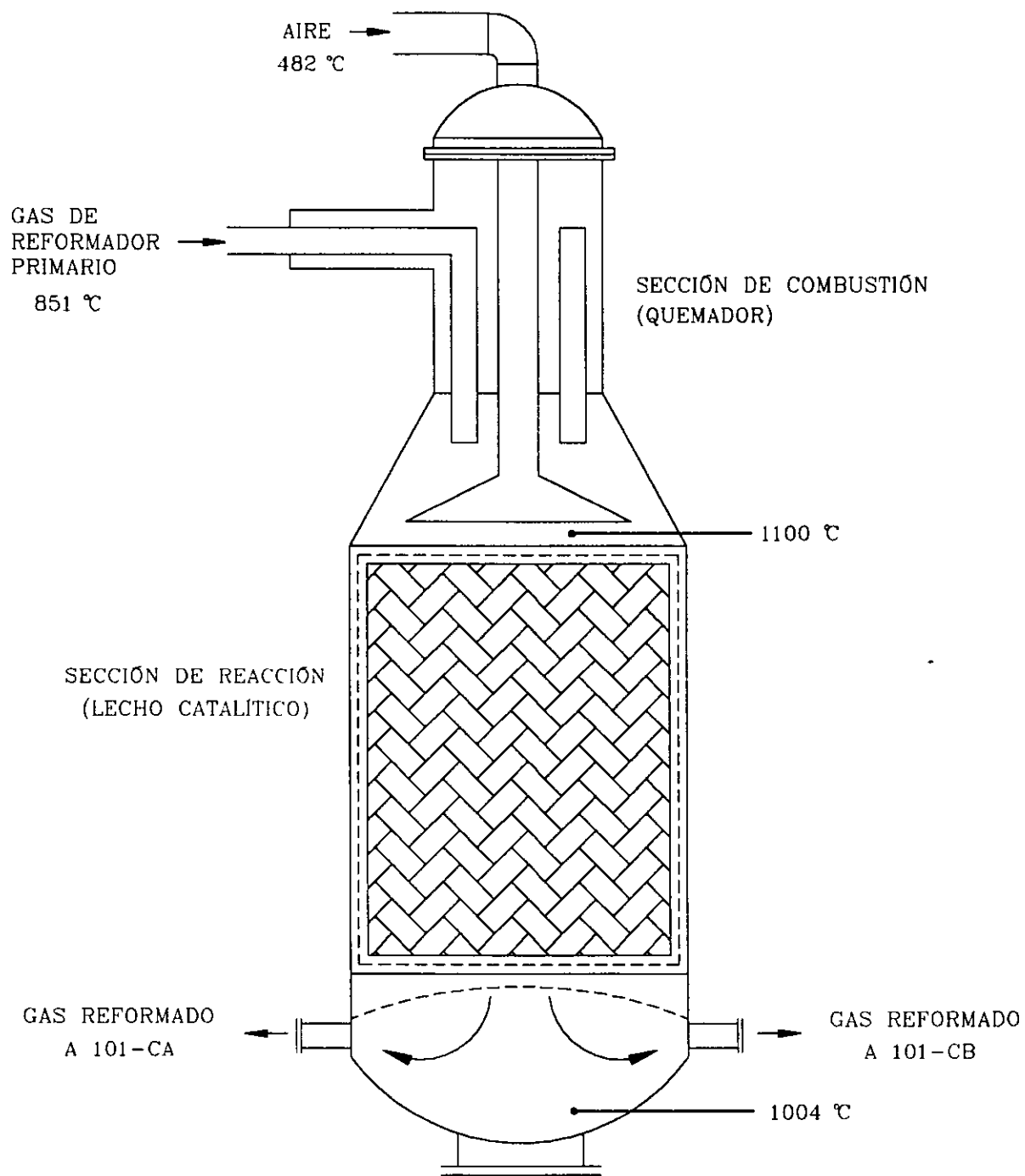
todas estas reacciones son muy exotérmicas, así que se generan temperaturas de flama muy altas, hasta de 1100 °C. Las reacciones de combustión se llevan a cabo totalmente hasta agotar prácticamente todo el oxígeno y proporcionando así el calor para la reformación secundaria.

Sección de reacción:

La mezcla formada, fluye hacia abajo a través de una cama empacada de catalizador con contenido de níquel; el recipiente cuenta con recubrimiento refractario ya que la conversión de metano procede adiabáticamente, enfriándose a medida que proceden las reacciones hasta una temperatura de 1004 °C, las reacciones que ocurren en el reformador autotérmico son las mismas que en el reformador primario obteniéndose así un metano residual del 0.33 % mol base seca:



^[24] Idem. [19].



	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA			
	DIBUJO: A.R.M.	<i>TESIS PROFESIONAL</i>		
	FIG. 2.4	ESQUEMA DE PROCESO		
	ESC. SIN	REFORMADOR SECUNDARIO		
ENERO-1998				

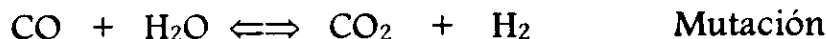
Como se generan temperaturas muy altas en la parte superior del catalizador, se utiliza una capa especial de catalizador de cromo-níquel, que resiste altas temperaturas.

La cantidad de nitrógeno alimentado es de acuerdo a los requerimientos estequiométricos: 3 mol de nitrógeno por 1 mol del hidrógeno, medido en la entrada del reactor de síntesis.

4) Mutador de alta y baja temperatura.

Química del proceso:

Hasta este punto el contenido del gas de síntesis es: Nitrógeno, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, agua y una gran cantidad de monóxido de carbono. Para la síntesis de amoníaco solo se usan hidrógeno y nitrógeno por lo que se requiere eliminar el monóxido de carbono y demás contaminantes, para ello en esta sección se elimina el CO a través de la reacción de mutación ya antes mencionada:



En la que el monóxido de carbono es convertido a dióxido de carbono que se elimina fácilmente por absorción en la torre absorbidora 101-E, de esta reacción se genera hidrógeno adicional. Estos óxidos deben de eliminarse puesto que son un veneno para el catalizador del reactor de síntesis.

La constante de equilibrio para esta reacción es extremadamente dependiente de la temperatura y como la reacción es exotérmica, su valor aumenta al disminuir la temperatura y esto favorece la formación de CO_2 , no obstante, existen limitaciones en la actividad de los catalizadores a bajas temperaturas.

Tradicionalmente existe un catalizador que opera solo a altas temperaturas, pero se han desarrollado otros que operen a más bajas temperaturas, sin embargo son muy costosos; es por ello que los procesos modernos se ocupan catalizadores de los dos tipos, representando el mutador de alta y baja temperatura respectivamente, logrando beneficios de inversión y operación.

El catalizador utilizado en el mutador de alta temperatura es de óxido férrico (Fe_2O_3) activado con 5-10 % de óxido de cromo (Cr_2O_3) y durante la

operación, este es reducido estequiométricamente a la composición de magnetita (Fe_3O_4). Este catalizador es activado a una temperatura de 300-500 °C, siendo barato y robusto ya que soporta el envenenamiento (entre 0.5-1 ppm azufre). Es en este mutador es donde se logra la mayor conversión de monóxido de carbono.

El catalizador utilizado en el mutador de baja temperatura consiste de 25-40 % peso de óxido de cobre con promotores de óxido de zinc y/o óxido de aluminio como material promotor que es muy susceptible a envenenamiento de azufre y compuestos alogénados y no recupera su actividad después del envenenamiento, además de ser más caro que el del mutador de alta temperatura. Este catalizador es activo a una temperatura en el intervalo de 230 a 530 °C.

Descripción del flujo:

Mutador de Alta Temperatura 104-DA.

El gas efluente del reformador secundario se divide en dos corrientes para entrar a los generadores de vapor 101-CA/101-CB en donde baja su temperatura de 1004 °C hasta una temperatura de 482 °C, ambas corrientes se vuelven a unir para entrar al generador de vapor 102-C donde su temperatura disminuye a 371 °C que es la temperatura requerida para entrar al mutador 104-DA y como la reacción es exotérmica la temperatura aumenta al proceder la reacción hasta 430 °C a la salida del mutador de alta y con un contenido de CO de 2 % mol.

Mutador de Baja Temperatura 104-DB.

El gas que sale del mutador de alta temperatura nuevamente se enfría pasando por el generador de vapor 103-C en donde baja su temperatura a 342 °C, después entra al enfriador 104-C saliendo a una temperatura de 220 °C, para entrar al mutador 104-DB donde se lleva a cabo la reacción de mutación, obteniéndose una concentración de 0.26 % mol de CO en la salida.

Posteriormente el gas caliente se enfría proporcionando el calor necesario en el rehervidor de la torre de eliminación de CO_2 .

La temperatura a la entrada del mutador de baja temperatura debe ser lo suficientemente baja para obtener un bajo contenido de CO, considerando que la temperatura aumenta por la exotermicidad de la reacción y debe de ser lo suficientemente alta para evitar la posibilidad de formación de condensados de agua que dañen el catalizador.

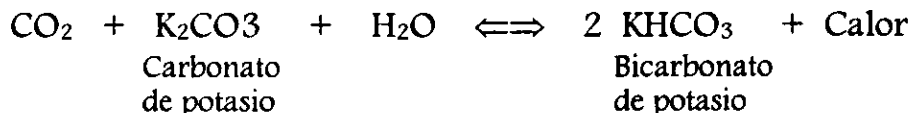
5) Purificación

Absorción del CO₂

Química del proceso:

El proceso utilizado en esta sección es el de Catcatarb, dicho proceso utiliza un catalizador en solución acuosa de carbonato de potasio, para eliminar el CO₂ hasta en 50 ppm.

La absorción de CO₂ está acompañada de una reacción química que involucra al carbonato de potasio en solución acuosa para formar bicarbonato de potasio con desprendimiento de calor:



El carbonato de potasio se utiliza en una concentración entre 25 y 30 % en peso. Este proceso fue el primero en usar un catalizador de tipo amina, que es dietilamina (DEA), que incrementa la rapidez de reacción-absorción del CO₂. Además emplea un inhibidor de corrosión que es el peróxido de vanadio que forma un complejo metálico que protege el acero al carbón.

Descripción del flujo:

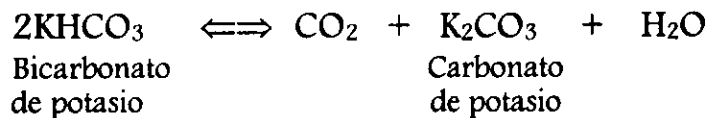
Torre absorbedora 101-E:

El proceso de absorción de CO₂ se lleva a cabo en una torre empacada de dos etapas por contacto a contracorriente del gas con la solución de carbonato, en la etapa del domo de la torre se alimenta la solución Catcatarb, altamente pobre en CO₂ que permite obtener un gas de salida con muy bajo contenido de CO₂, de alrededor de 0.1 %, en la sección del fondo de la torre se usa una solución de carbonato parcialmente agotada, que completa la cantidad para eliminar el CO₂.

El gas de entrada a la torre absorbedora es previamente enfriado hasta el punto de rocío a 179 °C en el saturador y secado parcialmente en el separador 102-F, la salida de la torre absorbedora 101-E contiene un 0.1 % de CO₂ y a una temperatura de 160 °C.

Torre agotadora 102-E.

La solución de catacarb rica que sale del fondo de la torre 101-E se regenera por calentamiento en los rehervidores, el calor obtiene de dos fuentes: del servicio de vapor en 105-CA/CB y enfriando el gas efluente del mutador de baja temperatura en el 111-C. La reacción de regeneración es la siguiente:



De la parte media de la agotadora se saca la solución parcialmente agotada que es alimentada a la parte media del absorbedor. Del fondo de la agotadora se obtiene la solución catacarb agotada (pobre) que se envía al domo de la absorbedora.

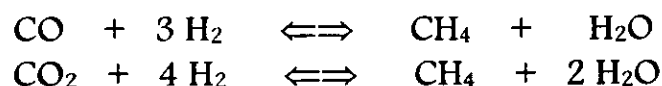
El vapor del domo de la agotadora se enfría para condensar en el 110-C y separar el agua en el 113-F, obteniéndose de esta manera CO_2 de alta pureza. El retorno del condensado se envía directo al fondo de la torre agotadora que elimina el arrastre de carbonato en la solución y se previenen pérdidas de materiales costosos.

Metanación:

Química del proceso:

La función del metanador 106-D es de reducir a menos de 10 ppm. la cantidad de CO y CO_2 en el gas de síntesis para evitar la formación de carbonato de amonio al reaccionar con el amoniaco en el cuarto paso del compresor 103-J, además de que son veneno para el catalizador de síntesis.

Los óxidos de carbono reaccionan con hidrogeno para formar vapor de agua y metano en un catalizador de níquel como fase activa soportado sobre alúmina. Las reacciones de metanación son:



estas reacciones son exotérmicas. Las ventajas de la metanación como lo es la simplicidad y bajos costos operacionales son mayores que las desventajas ya que se consume hidrógeno potencial y se producen inertes (CH_4) en el ciclo de producción de gas de síntesis.

Los requerimientos de catalizadores son relativamente pequeños y si hay un aumento de las cantidades de monóxido de carbono en el mutador de baja temperatura o de bióxido de carbono en el sistema de absorción, puede provocar elevación de la temperatura hasta de $72\text{ }^\circ\text{C}$ por cada 1 % de CO y $60\text{ }^\circ\text{C}$ por cada 1 % de CO_2 , ya que la reacción de metanación es altamente exotérmica, es por ello que se instalan sistemas de control y medidas de seguridad para evitar que el catalizador se descomponga o que la presión rebasa la máxima permitida por el recipiente.

Descripción del flujo:

El gas que proviene del 103-F a $371\text{ }^\circ\text{C}$ y con 1% de CO_2 y 0.5% de CO pasa por el cambiador 136-C donde intercambia calor con la descarga de la primera etapa del compresor de síntesis 103-J y después entra al cambiador 104-C intercambiando calor con el efluente del mutador de alta temperatura. El gas caliente se introduce al metanador y fluye hacia abajo sobre el catalizador. El calor liberado aumenta la temperatura hasta $360\text{ }^\circ\text{C}$ y en seguida se enfría hasta una temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ en los cambiadores 114-C y 115-C, posteriormente se pasa a un tanque separador 104-F donde se elimina parcialmente el agua. A continuación se procede a comprimir el gas de síntesis limpio de óxidos de carbono.

2.1.2. Compresión del gas de síntesis:

Por los requerimientos de presión impuestos por el reactor de síntesis, es necesario comprimir el gas de síntesis, para ello el proceso Kellogg utiliza un compresor centrífugo de 4 pasos 103-J accionado por una turbina de vapor.

El compresor cumple con dos funciones:

- a) Comprimir el gas de síntesis hasta la presión del circuito del gas de síntesis.
- b) Recircular el gas del circuito de gas de síntesis.

Es por lo anterior que la variable principal que afecta el diseño del circuito de gas de síntesis es la *presión*, afectando a la construcción de todos los equipos y tuberías pero además de todo esto, determina la economía de la energía de toda la planta, por un lado las altas presiones incrementan la

rapidez de la reacción y favorece el equilibrio a altos contenidos de amoníaco para una producción dada, esto provoca una reducción del flujo de recirculación en el circuito además de requerirse menos cantidades de catalizador, también la licuefacción del amoníaco es más fácil. Sin embargo por otro lado para alcanzar altas presiones los costos de inversión y operación en el compresor se incrementan considerablemente en la figura se muestran todos los trabajos de compresión para el circuito de recirculación.

Descripción del flujo:

El compresor esta conformado por cuatro etapas de compresión, en la primera etapa el gas de síntesis fresco se lleva hasta una presión de 53 kg/cm² abs. y a una temperatura de 110 °C, condensando y eliminando el agua en un tanque separador 142-F para posteriormente alimentarlo a la segunda etapa de compresión.

En la segunda etapa se comprime hasta una presión de 99 kg/cm² abs. y 110 °C de temperatura, en seguida pasan por los enfriadores 116-C y 129-C saliendo a una temperatura de 8 °C, para alimentarlo al tercer paso.

En el tercer paso se comprime hasta 185-200 kg/cm² abs. para así incorporarlo al circuito de síntesis. El efluente del tercer paso se une con el producto del reactor y juntos pasan al sistema de refrigeración para separar el amoníaco del los gases que no reaccionaron. Los gases después de calentarse en el cambiador 120-C a 15 °C entran al cuarto paso de compresión donde se comprime hasta 200 kg/cm² abs. y es alimentado al reactor de síntesis.

2.1.3. Síntesis de amoníaco:

1) Reacción.

Química del proceso:

La reacción de síntesis de amoníaco se lleva a cabo en un catalizador de hierro promovido y es la siguiente:



Esta reacción es exotérmica por lo que el equilibrio químico para esta reacción se favorece a muy bajas temperaturas o a muy altas presiones.

No obstante los nuevos catalizadores permiten obtener una rapidez de reacción satisfactoria, iniciando a temperaturas de alrededor de 350 °C. A condiciones de operación normales la conversión por paso es de 13.2 %, siempre las conversiones por paso son bajas, es por eso que prácticamente todas las plantas comerciales de amoniaco usan el circuito del proceso Haber para hacer substancialmente completa la conversión del gas de síntesis.

Descripción del flujo:

El gas de síntesis es introducido al convertidor, el cual consta de tres camas siendo la superior la más pequeña de las tres con el objeto de controlar el calor de reacción; el reactor tiene en su interior un cambiador de calor 122-C donde intercambia calor el influente con el efluente del reactor, saliendo el gas a 306 °C.

Usualmente el gas de síntesis fresco contiene pequeñas cantidades de componentes inertes como metano y argón, los cuales se concentran en el circuito de gas de síntesis que es controlado por la eliminación de una pequeña corriente de lateral llamada: gas de purga.

El agua y el dióxido de carbono son venenos para el catalizador, por que el catalizador es un material activo cuando esta en estado reducido y se hace inactivo por oxidación, la inactividad puede ser temporal o permanente dependiendo del grado de oxidación; Es por ello que el amoniaco se condensa arrastrando agua y el dióxido de carbono en una etapa de condensación localizada antes del convertidor de gas de síntesis, teniendo la desventaja de que la concentración del amoniaco para la condensación es reducida por dilución con el gas de síntesis fresco.

Por otro lado el funcionamiento del convertidor disminuye con el incremento en el nivel de gas inerte, siendo el intervalo usual de 0-15 % vol. para complementar el sistema de gas de purga, el mismo efecto se tiene cuando aumenta el contenido de oxígeno en la entrada del convertidor, por lo que este no debe de exceder de 3 ppm. En contraste con lo antes mencionado, la dependencia del funcionamiento del reactor con la relación H_2/N_2 muestra un verdadero máximo en función del espacio-velocidad ($sv = m^3 \text{ std} / h \cdot m^3 \text{ cat}$), a espacios de velocidad altos H_2/N_2 óptimo es alrededor de 2 y para espacios-velocidad bajos es aproximadamente 3, la razón de esto es que el equilibrio químico juega un papel muy importante a bajos espacios velocidad.

El convertidor diseñado por Kellogg consiste en dividir la carga del reactor en dos proporciones. La mayor parte se calienta y se alimenta a la primera cama, el restante no se calienta, se subdivide y además se inyecta como tiro frío a los espacios de las camas de catalizador, dando ventajas como: disminuir la temperatura de salida de la última cama y diluir el contenido de la mezcla de reacción y desplazar el equilibrio hacia productos, el diseño del reactor es de tal modo que al salir de cada cama de catalizador esté prácticamente al equilibrio por lo que se enfría para desplazar el equilibrio nuevamente y lograr una mayor conversión, cuidando no enfriar demasiado porque disminuye la rapidez de reacción.

2) Separador de gas de purga 108-F:

La función de este equipo es de eliminar los inertes (metano y argon) arrastrados en el amoniaco condensado. Una parte del gas de salida del 121-C se envía al enfriador 139-C donde intercambia calor con la salida del 108-F y después se pasa por el enfriador 125-C donde se enfría a $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ para alimentarse al separador 108-F, el gas de purga incondensable es enviado al sistema de gas combustible para los quemadores del reformador primario.

3) Condensación.

La función de esta sección es de lograr la separación del amoniaco por medio de cuatro etapas de refrigeración donde se alcanzan temperaturas de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta sección consta de los siguientes equipos: Compresor 105-J, condensadores 127-C tanque de balance 109-F, tambores de refrigeración 110-F, 141-F, 112-F y separador primario 107-F.

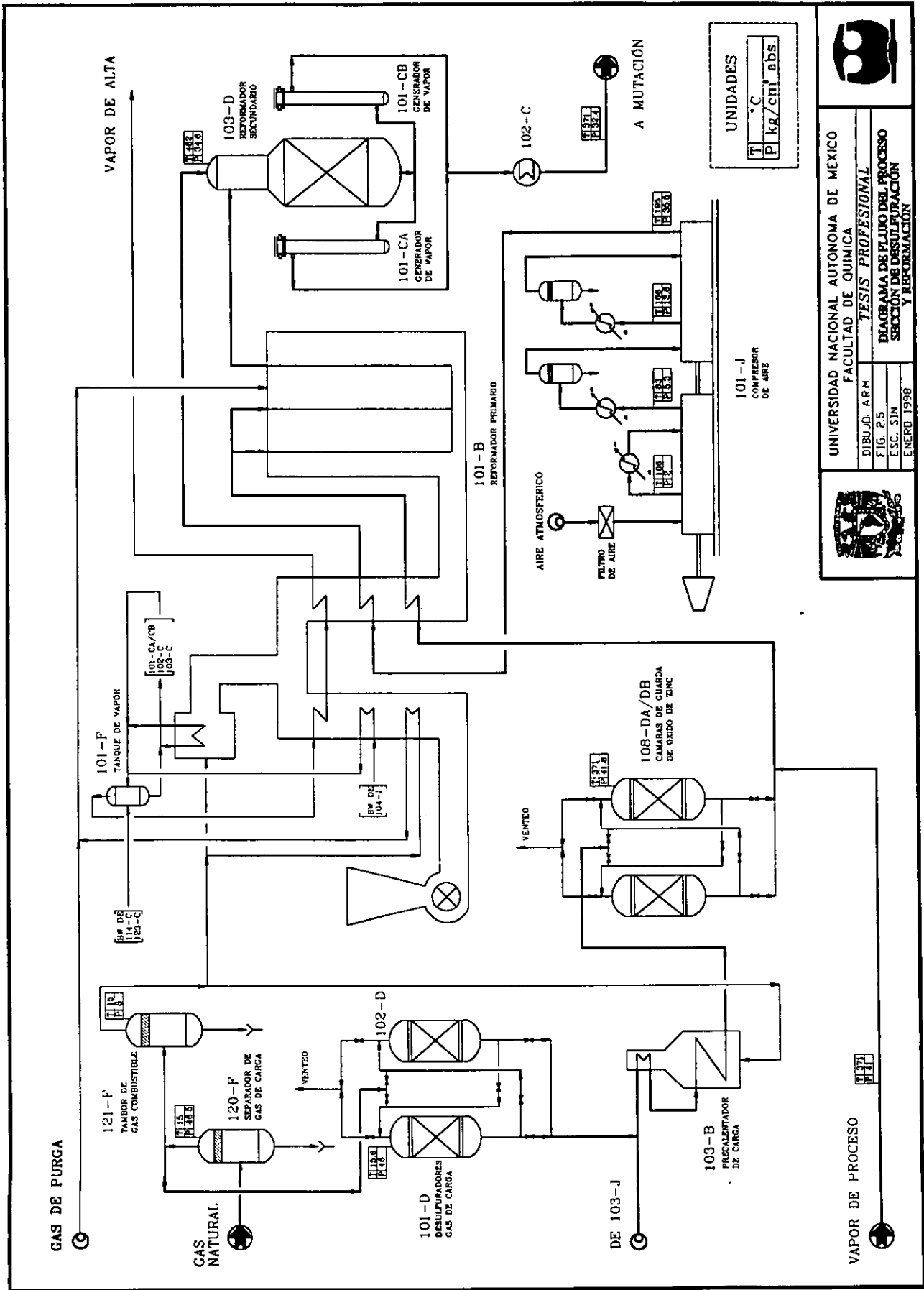
Descripción del flujo:

El compresor 105-J es de tipo centrífugo de dos barriles y cuatro etapas de compresión. Los vapores provenientes del 112-F a $1.07\text{ kg/cm}^2\text{ abs.}$ y $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ entran a la primera etapa, se le unen los vapores del 111-F y se comprime hasta $4.4\text{ kg/cm}^2\text{ abs.}$ en seguida pasa por el enfriador interetapa 167-C, a la salida se le unen los vapores del tanque 141-F a $4.3\text{ kg/cm}^2\text{ abs.}$ y $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para entrar a la tercera etapa para comprimirse a $8.8\text{ kg/cm}^2\text{ abs.}$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a este se le unen los vapores del 110-F para entrar a la cuarta etapa de succión, saliendo de la etapa de compresión a $18.6\text{ kg/cm}^2\text{ abs.}$ y $118\text{ }^{\circ}\text{C}$. para pasar por el condensador 127-C1/C2.

El efluente del compresor 105-J pasa al condensador 127-C1/C2 para condensar los vapores de amoníaco que se recibe en el tanque de balance 109-F que opera a 18.5 kg/cm^2 abs. en la parte superior del 109-F se encuentra el enfriador 126-C que condensa los vapores que son liberados del líquido.

El tanque 110-F corresponde al tercer nivel de refrigeración a 2 kg/cm^2 abs. y $-17 \text{ }^\circ\text{C}$, recibe el amoníaco del 141-F y del 107-F y suministra el amoníaco a los evaporadores 118-C y 125-C.

El tanque 112-F recibe el amoníaco del 111-F y del 107-F y corresponde al cuarto nivel de condensación a 1.014 kg/cm^2 abs. y $-33 \text{ }^\circ\text{C}$. el líquido se saca como amoníaco producto frío y se une con el amoníaco producto caliente del 110-F para controlar la temperatura del amoníaco producto a esferas a $-2 \text{ }^\circ\text{C}$.



UNIDADES


T	°C
P	kg/cm ² abs.

A MUTACION


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

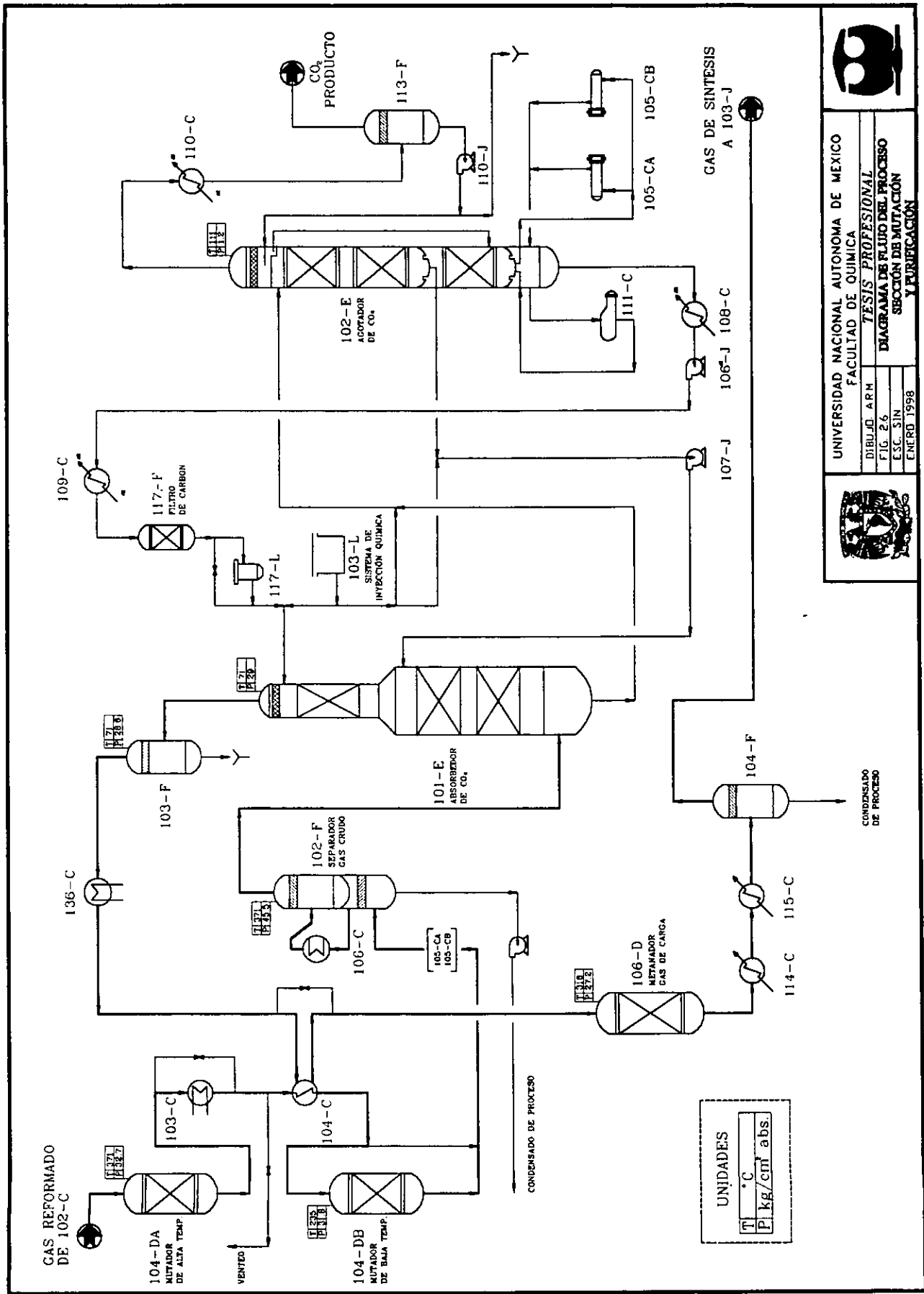
TESIS PROFESIONAL


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO
SECCION DE DESULFURACION
Y REFORMACION



DIBUJO: A.R.H.
FIG. 2/5
ESC. SIN
ENERO 1998







UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO


FACULTAD DE QUÍMICA

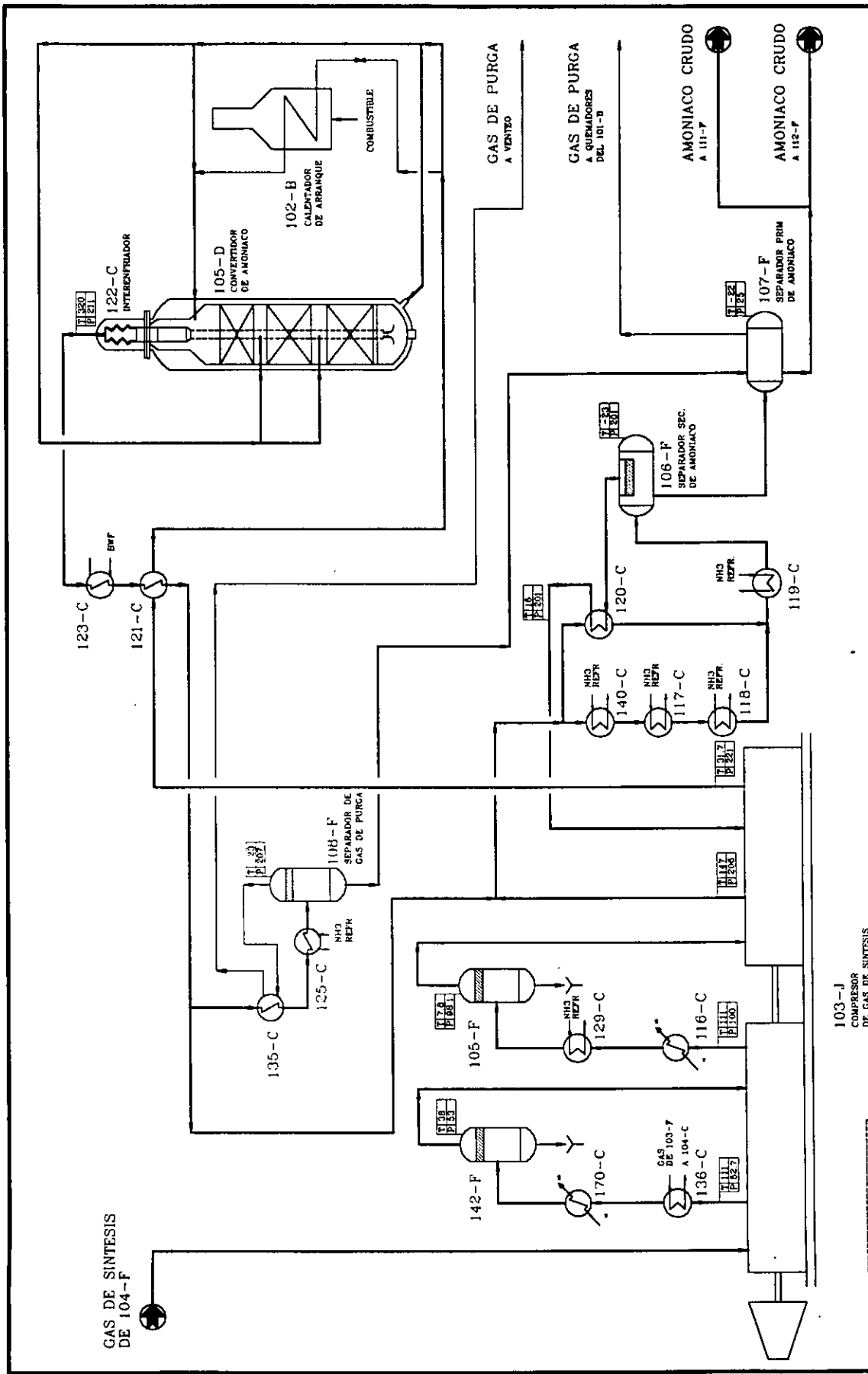
TESIS PROFESIONAL

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

SECCIÓN DE MUTACIÓN Y PURIFICACIÓN

ENTRO 1998





UNIDADES

T	°C
P	kg/cm ² abs.

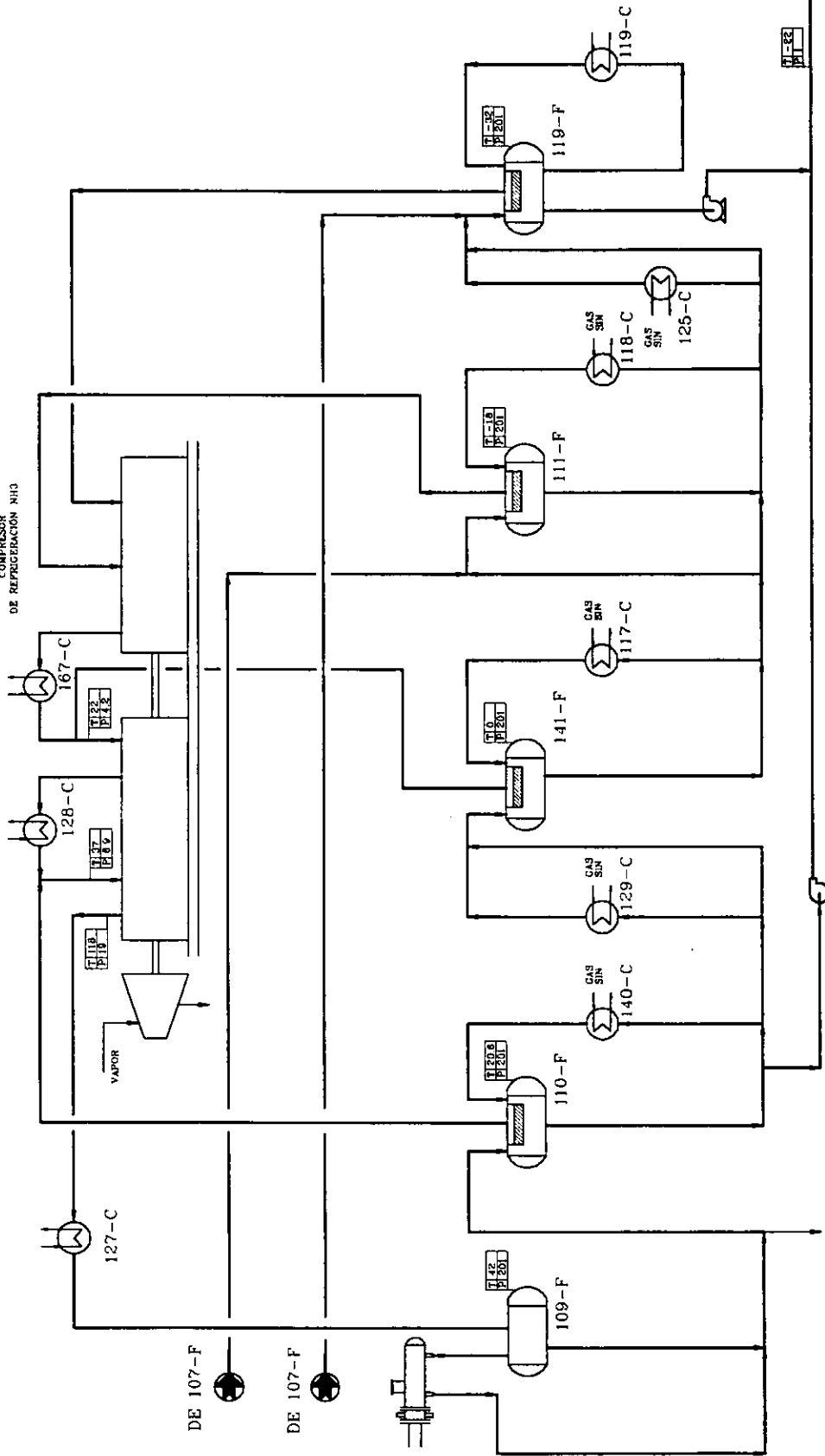
103-J
COMPRESOR
DE GAS DE SINTESIS



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
TESIS PROFESIONAL
DIAGRAMA DE FLUIDO DEL PROCESO
SECCION DE COMPRESION
Y SINTESIS
DIBUJ.D: A.R.M.
FIG. 2.7
E.S.C. SIN
ENERO 1998



105-J
COMPRESOR
DE REFRIGERACION NH3



A INTERETAPA
DE 103-J

AMONIACO PRODUCTO

UNIDADES	
T	°C
P	kg/cm ² abs.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIBUJ. ARM.
FIG. 29
ESC. SIN
ENERO 1998



TESIS PROFESIONAL
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO
SECCION DE REFRIGERACION
COMPRESION Y SEPARACION

**ANÁLISIS DEL
PROCESO
ACTUAL**

En éste capítulo se presentan los resultados obtenidos de la simulación llevada a cabo en la sección de reformación, con las condiciones actuales de diseño, las cuales fueron obtenidas directamente de la Planta de Amoniaco No. 7 en los libros de Diseño de Proceso y en los Manuales de Operación.

Los Esquemas de Simulación en ASPEN para los equipos principales se presentan en el Anexo A.

El objetivo de este capítulo es determinar el consumo de energía con respecto al gas natural, para ello se logró reproducir satisfactoriamente las condiciones de diseño en acorde a los datos disponibles. En el reformador primario que es el equipo principal por su consumo de energía, se disponen de todos los datos requeridos para realizar el balance de materia y energía, tanto por el lado de los tubos, como por el lado de los gases de combustión, ya que se conoce la carga de gas natural a reformar y la cantidad de gas combustible que se alimenta.

El reformador primario se simuló como reactor al equilibrio por minimización de energía libre de Gibbs y el reformador secundario se simuló como un reactor estequiométrico.

Todos quemadores se simularon con 15% de exceso de aire y una temperatura de salida de los gases de combustión de alrededor de 200 °C.

3.1. Lista de Equipo y Condiciones de Diseño de la Sección de Reformación:

Clave	Servicio
101-B	Reformador Primario Serpentín Calentador de Gas de Proceso Serpentín Calentador de Aire de Proceso Serpentín Supercalentador de Vapor (Sección de convección caliente) Serpentín Supercalentador de Vapor (Sección de convección fría) Serpentín Calentador de Agua saturada Serpentín Calentador de Combustible Caldera Auxiliar
103-B	Precalentador de Gas de Carga
101-CA	Generador de Vapor
101-CB	Generador de Vapor
102-C	Generador de Vapor
103-C	Generador de Vapor
104-C	Generador de Vapor
101-D	Desulfurador de Gas de Carga
102-D	Desulfurador de Gas de Carga
103-D	Reformador Secundario
104-DA	Mutador de Alta Temperatura
104-DB	Mutador de Baja Temperatura
108-DA	Cámara de Guarda
108-DB	Cámara de Guarda
101-F	Tanque de Vapor de Alta Presión
120-F	Separador de Gas de Carga
121-F	Separador de Gas Combustible
101-J	Compresor de Aire
129-JC	Enfriador de la Primera Etapa del 101-J
130-JC	Enfriador de la Segunda Etapa del 101-J
131-JC	Enfriador de la Tercera Etapa del 101-J
102-L	Filtro de Aire

Características :

101-B Reformador Primario

Temperatura de Entrada:	510	° C
Temperatura de Salida:	851	° C
Presión de Entrada:	40.8	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	84.23	MMkCal/h
Calor Perdido a la atm:	18	MMkCal/h
Caída de Presión:	5.8	kg/cm ²
Conversión de Metano:	0.63	%
Fuga de Metano:	10.5	% mol base seca
Catalizador:	Ni soportado en alúmina	

Serpentín Calentador de Gas de Proceso

Temperatura de Entrada:	369	° C
Temperatura de Salida:	510	° C
Presión de Entrada:	41.8	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	11.51	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.98	kg/cm ²

Serpentín Calentador de Aire de Proceso

Temperatura de Entrada:	196	° C
Temperatura de Salida:	482	° C
Presión de Entrada:	35.5	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	4.91	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.90	kg/cm ²

Serpentín Supercalentador de Vapor de Alta Presión
(Sección de convección caliente)

Temperatura de Entrada:	482	° C
Temperatura de Salida:	498	° C
Presión de Entrada:	108.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	3.01	MMkCal/hr.

Serpentín Supercalentador de Vapor de Alta Presión (Sección de convección fría)

Temperatura de Entrada:	314	° C
Temperatura de Salida:	482	° C
Presión de Entrada:	108.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	34.036	MMkCal/hr.

Serpentín Calentador de Condensado

Temperatura de Entrada:	115	° C
Temperatura de Salida:	300	° C
Presión de Entrada:	121	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	15.66	MMkCal/hr.

Serpentín Calentador de Combustible

Temperatura de Entrada:	16	° C
Temperatura de Salida:	482	° C
Presión de Entrada:	8	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	5.47	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.3	kg/cm ²

Caldera Auxiliar

Temperatura de Entrada:	314	° C
Temperatura de Salida:	314	° C
Presión de Entrada:	108.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	23.8	MMkCal/hr.
Fracción Vaporizada:	0.03	

103-B Precalentador de Gas de Carga

Temperatura de Entrada:	34	° C
Temperatura de Salida:	371	° C
Presión de Entrada:	43.4	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	6.48	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.38	kg/cm ²

101-CA Generador de Vapor

Temperatura de Entrada:	1004	° C
Temperatura de Salida:	482	° C
Presión de Entrada:	33.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	28.98	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.9	kg/cm ²

101-CB Generador de Vapor

Temperatura de Entrada:	1004	° C
Temperatura de Salida:	482	° C
Presión de Entrada:	33.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	28.98	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.9	kg/cm ²

102-C Generador de Vapor

Temperatura de Entrada:	482	° C
Temperatura de Salida:	371	° C
Presión de Entrada:	32.7	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	11.59	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.3	kg/cm ²

103-C Generador de Vapor

Temperatura de Entrada:	441	° C
Temperatura de Salida:	342	° C
Presión de Entrada:	32.1	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	10.44	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.14	kg/cm ²

104-C Generador de Vapor

Temperatura de Entrada:	342	° C
Temperatura de Salida:	235	° C
Presión de Entrada:	31.9	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	11.11	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.1	kg/cm ²

101-D/102-D Desulfurador de Gas de Carga

Temperatura de Entrada:	16	° C
Temperatura de Salida:	37	° C
Presión de Entrada:	46	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.18	kg/cm ²
Medio Adsorbente:	Oxido de Zinc	

103-D Reformador Secundario

Temperatura de Entrada:	791	° C
Temperatura de Salida:	1004	° C
Presión de Entrada:	34.52	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.92	kg/cm ²
Catalizador :	Cr/Ni soportado en Alúmina	
Calor perdido:	18.59	MMkCal/h
Fuga de Metano:	0.33	% mol base seca
Conversión de metano:	98.31	% con respecto a la entrada del reformador primario.

104-DA Mutador de Alta Temperatura

Temperatura de Entrada:	371	° C
Temperatura de Salida:	441	° C
Presión de Entrada:	32.4	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.31	kg/cm ²
Catalizador :	Fe ₂ O ₄ Activado con Cr ₂ O ₃	

104-DB Mutador de Baja Temperatura

Temperatura de Entrada:	235	° C
Temperatura de Salida:	253	° C
Presión de Entrada:	31.8	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.30	kg/cm ²
Catalizador:	CuO con promotores de ZnO/Al ₂ O ₃	

108-DA/DB Cámaras de Guarda

Temperatura de Entrada:	371	° C
Temperatura de Salida:	371	° C
Presión de Entrada:	41.8	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.31	kg/cm ²
Catalizador:	Co/Mo soportado en alúmina	
Medio Adsorbente	ZnO (cama inferior)	

101-F Tanque de Vapor de Alta Presión

Temperatura de Entrada:	314	° C
Temperatura de Salida:	314	° C
Presión de Entrada:	121	kg/cm ² abs.
Presión de Salida:	108.6	kg/cm ² abs.

120-F Separador de Gas de Carga

Temperatura de Entrada:	16	° C
Temperatura de Salida:	16	° C
Presión de Entrada:	46.5	kg/cm ² abs.

121-F Tambor de Gas Combustible

Temperatura de Entrada:	16	° C
Temperatura de Salida:	16	° C
Presión de Entrada:	46.5	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	36.5	kg/cm ²

101-J Compresor de Aire

Temperatura de Entrada:	25	° C
Temperatura de Salida:	195	° C
Presión de Entrada:	1.03	kg/cm ² abs.
Presión de Salida:	35.5	kg/cm ² abs.
Potencia :	9470	KW
Eficiencia Politrópica:	0.72	

129-JC Enfriador de la Primera Etapa del 101-J

Temperatura de Entrada:	106	° C
Temperatura de Salida:	40	° C
Presión de Entrada:	2	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	2.39	MMkCal/hr.

130-JC Enfriador de la Segunda Etapa del 101-J

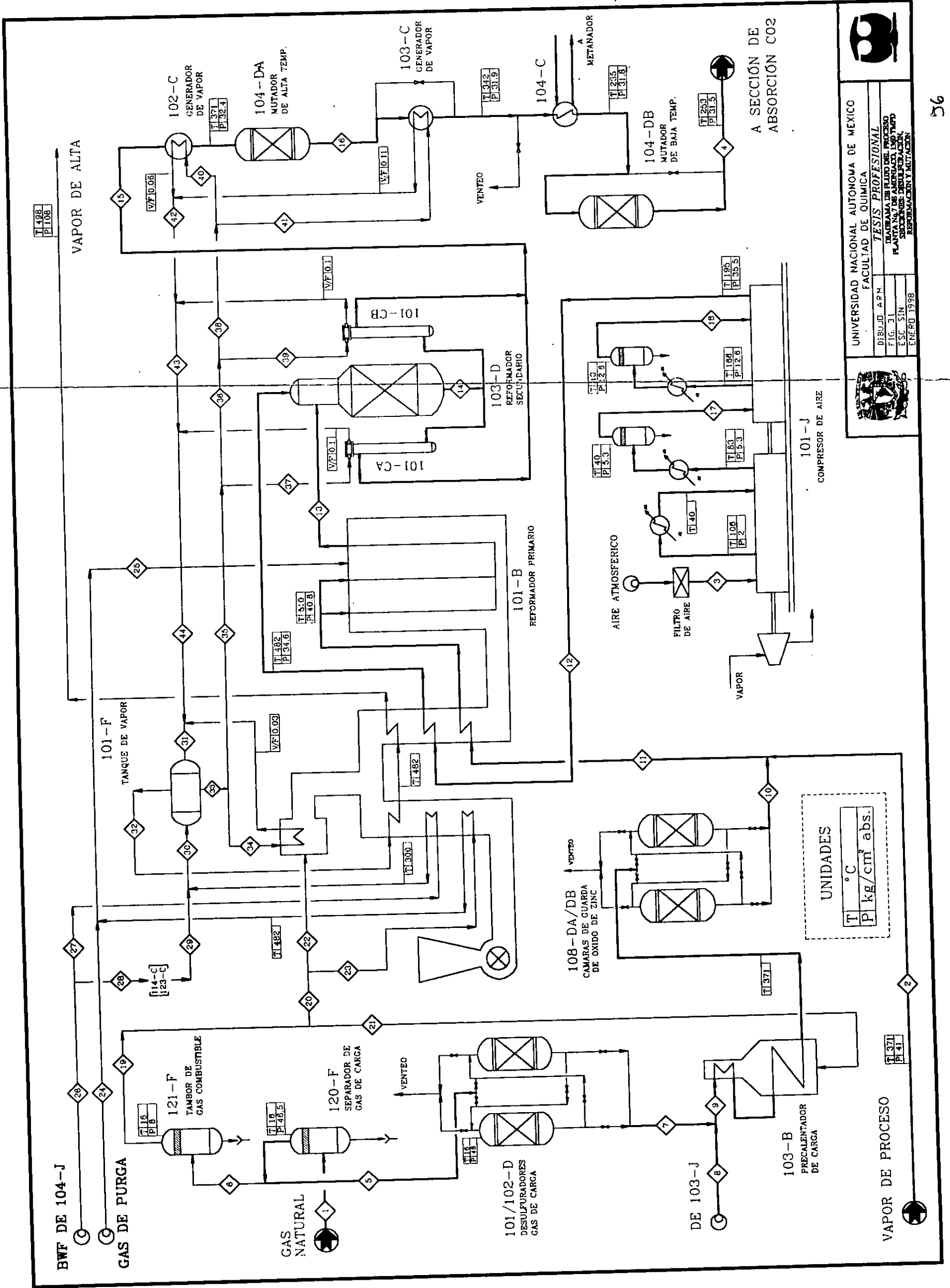
Temperatura de Entrada:	83	° C
Temperatura de Salida:	40	° C
Presión de Entrada:	5.3	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	2.46	MMkCal/hr.

131-JC Enfriador de la Tercera Etapa del 101-J

Temperatura de Entrada:	166	° C
Temperatura de Salida:	40	° C
Presión de Entrada:	12.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	2.27	MMKCal/hr.

3.2. Diagrama de Flujo del Proceso Actual (Sección de Reformación).

El diagrama de flujo de proceso de la sección de reformación del proceso actual se presenta en la figura 3.1 y el Balance de materia y energía correspondiente se presenta en la tabla 3.1. La descripción del proceso detallado se encuentra en el capítulo No. 2.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
 FACULTAD DE QUÍMICA
TESIS PROFESIONAL
 TÍTULO: CÁMARA DE FLUIDO DEL PROCESO
 PLANTA Nº 7 DE AMONÍACO, USO TIPO
 SECCIONES: DESULFURACIÓN,
 REFORMACIÓN Y MUTACIÓN
 ENERO 1998

Tabla No. 3.1
Balance de Materia y Energía del Proceso Actual

Corriente	<1>	<2>	<3>	<4>	<5>	<6>	<7>	<8>	<9>	<10>	<11>
Temperatura, °C	16	371	20	253	16	16	37	1.5	34	371	369
Presión, kg/cm ² abs	46	41	1.03	31.5	46	46	45.8	55.8	43.4	43	41.8
V/F	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Entalpía, MMkCal/h	-49.54	-326.1	-10.5	-339.8	-29.9	-19.6	-29.56	-2.5	-29.6	-23.1	-349.2
Densidad, kg/m ³	33.9	14.8	1.2	11.1	33.9	33.9	30.7	20.1	28.5	12.55	14.12
Cp, J/kg·K	2,545	2,270	1,046	2,160	2,544	2,544	2,520	3,404	2,513	3,450	2,488
Peso Molec., kg/kgmol	16.5	18	28.2	15.74	16.5	16.5	16.5	8.7	16.15	16.15	17.6
Flujo Total, kg/h	44801	106,480	70,278	20,138	27,049	17,753	27,049	599.3	27,648	27,648	134,130
Componentes, kg/h											
CH ₄	42382	-	-	431.6	25,588	16,794	25,588	12.37	25,601	25,601	25,601
H ₂ O	-	106,480	3,242	64,917	-	-	-	-	-	-	106,480
CO	-	-	-	948.6	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	95.88	-	-	71,722	57.9	38	57.9	-	57.9	57.9	57.9
H ₂	-	-	-	11,384	-	-	-	102.7	102.7	102.7	102.7
O ₂	-	-	15,549	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	50,562	51,038	-	-	-	475.2	475.2	475.2	475.2
Ar	-	-	924	933	-	-	-	9	9	9	9
C ₂ H ₆	2257	-	-	-	1,362	894.33	1,362.6	-	1,362.6	1,362.6	1,362.6
C ₃ H ₈	53	-	-	-	32	20.99	32	-	32	32	32
C ₄ H ₁₀₋₂	4.4	-	-	-	2.66	1.74	2.7	-	2.7	2.7	2.7
C ₄ H ₁₀₋₁	8.72	-	-	-	5.26	3.45	5.3	-	5.3	5.3	5.3

Corriente	<12>	<13>	<14>	<15>	<16>	<17>	<18>	<19>	<20>	<21>	<22>
Temperatura, °C	195	851	1004	482	441	40	40	16	16	16	16
Presión, kg/cm ² abs	35.5	35	33.6	32.7	32.1	5.3	12.6	8	8	8	8
V/F	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Entalpía, MMkCal/h	2.1	-253.4	-249.7	-307.7	-318.3	-1.29	-0.46	-19.36	-18.7	-0.68	-3.9
Densidad, kg/m ³	25.43	4.98	4.85	8	8.3	5.76	13.72	5.28	5.28	5.28	5.28
Cp, J/kg·K	1,047	2,974	2,428	2,191	2,206	1,020	1,028	2,246	2,246	2,246	2,246
Peso Molec., kg/kgmol	28.9	13.65	15.74	15.74	15.74	28.8	28.9	16.5	16.5	16.5	16.5
Flujo Total, kg/h	67,243	134,130	201,380	201,380	201,380	67,509	67,243	17,753	17,127	625.8	3,622
Componentes, kg/h											
CH ₄	-	9,448	431.6	431.6	431.6	-	-	16794	16202	592	3,427
H ₂ O	207.3	75,955	82,932	82,932	70,106	473	207	-	-	-	-
CO	-	14,164	28,959	28,959	9,015	-	-	-	-	-	-
CO ₂	-	26,220	27,712	27,712	59,047	-	-	38	36.6	1.3	7.7
H ₂	-	7,859	9,368	9,368	10,803	-	-	-	-	-	-
O ₂	15,549	-	-	-	-	15,549	15,549	-	-	-	-
N ₂	50,562	475.2	51,038	51,038	51,038	50,562	50,562	-	-	-	-
Ar	924	9	933	933	933	924	924	-	-	-	-
C ₂ H ₆	-	0.8	-	-	-	-	-	894.3	862.8	31.5	182.5
C ₃ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	21	20.3	0.7	4.3
C ₄ H ₁₀₋₂	-	-	-	-	-	-	-	1.7	1.68	0.06	0.35
C ₄ H ₁₀₋₁	-	-	-	-	-	-	-	3.4	3.3	0.12	0.7

Tabla 3.1 (CONTINUACIÓN)
Balance de Materia y Energía del Proceso Actual

Corriente	<23>	<24>	<25>	<26>	<27>	<28>	<29>	<30>	<31>	<32>	<33>
Temperatura, °C	16	19.7	247	116	116	116	290	292	314	314	314
Presión, kg/cm² abs	8	7.9	7.7	121	121	121	121	121	108.6	108.6	108.6
V/F	1	1	1	0	0	0	0	0	0.06	1	0
Entalpía, MMkCal/h	-14.7	-1.8	-12.5	-1,143	-238.5	-904	-847.5	-1,071	-18,813	-921.9	-18,963
Densidad, kg/m³	5.28	6.9	3.45	901	901	901	664	663	385	55.9	622
Cp, J/kg·K	2,246	1,365	1,857	4,882	4,882	4,882	6961	6,962	8,219	3,804	8,504
Peso Molec., kg/kgmol	16.46	21.7	19.9	18	18	18	18	18	18	18	18
Flujo Total, kg/h	13,504	33,897	47401	306,910	64,032	242,878	242,878	306,910	5'478,100	293,670	5'478,100
Componentes, kg/h											
CH ₄	12,775	1,542	14,317	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	306,910	64,032	242,878	242,878	306,910	5'478,100	293,670	5'491,400
CO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	28.9	-	28.9	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂	-	695.2	695.2	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	-	30,788	30,788	-	-	-	-	-	-	-	-
Ar	-	872	872	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₆	680.3	-	680	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈	15.9	-	15.9	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀₋₂	1.3	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀₋₁	2.6	-	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-

Corriente	<34>	<35>	<36>	<37>	<38>	<39>	<40>	<41>	<42>	<43>	<44>
Temperatura, °C	314	314	314	314	314	314	314	314	314	314	314
Presión, kg/cm² abs	108.6	108.6	108.6	108.6	108.6	108.6	108.6	108.6	108.6	108.6	108.6
V/F	0	0	0	0	0	0	0	0	0.075	0.087	0.092
Entalpía, MMkCal/h	-9,065	-9,851	-6,601	-3,295	-3,305	-3,295	-2,247	-1,012	3,287	6,565	9,843
Densidad, kg/m³	622	622	622	622	622	622	622	622	390	385	378
Cp, J/kg·K	8,504	8,504	8,504	8,504	8,504	8,504	8,504	8,504	8,231	8,225	8,232
Peso Molec., kg/kgmol	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Flujo Total, kg/h	2'625,200	2'852,900	1'911,800	954,400	957,400	954,400	650,073	293,340	957,400	1'911,800	2'866,200
Componentes, kg/h											
CH ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	2'625,200	2'852,900	1'911,800	954,400	957,400	954,400	650,073	293,340	957,400	1'911,800	2'866,200
CO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀₋₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀₋₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.3. Cálculo del Consumo de Energía por Gas Natural.

Consumo Total de Gas Natural (diseño).

a) Gas Natural Combustible:

Equipo	Clave	ton/d	m ³ n/d (1 atm. y 0 °C)
• Reformador Primario	101-B	324	439,821
• Precalentador de Carga	103-B	15	20,362
• Caldera Auxiliar		86.93	117,055
	Subtotal	425.9	577,238

b) Gas Natural de Proceso

• Reformador Primario	101-B	649.2	883,413
	Total	1,075	1'460,651

A continuación se presenta el consumo total de gas natural, para la planta de amoniaco No. 7, el flujo volumétrico fue determinado a condiciones que reportan los balances de materiales del Complejo Petroquímico Cosoleacaque.

Tabla 3.2 Consumo Total de Gas Natural
(Condiciones de Diseño)

Unidades	Gas Combustible	Gas Proceso	Total
ton/día	425.9	649.2	1,075
m ³ n/día (0°C, 1 atm.)	577,238	883,413	1'460,651
m ³ /día @ 20°C y 1 kg/cm ²	641,124	977,266	1,618,390

Tabla No. 3.3
Parámetros de Consumo de Gas Natural

Parámetro	Diseño Simulado	Operación Promedio
Producción de Amoniaco, ton metrica/día	1402	1401
ton de G.N.C. / ton de Amoniaco	0.3038	0.3047
ton de G.N.P. / ton de Amoniaco	0.4631	0.4380

Consumo de Energía por Gas Natural.

Datos:

- Poder Calorífico del gas natural referido al L.H.V.^[25] =

$$8599.5 \text{ kCal/m}^3 \text{ (20 } ^\circ\text{C y 1 kg/cm}^2\text{)}$$

- Peso molecular del gas natural referido al diseño =

$$16.5 \text{ kg/kgmol}$$

Cálculos:

$$1'618,390 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} * 8599.5 \frac{\text{kCal}}{\text{m}^3 \cdot \text{Std}} = 13,917 \text{ E}6 \frac{\text{kCal}}{\text{día}}$$

$$13,917 \frac{\text{MMkCal}}{\text{día}} * \frac{1 \text{ día}}{1402 \text{ ton metrica NH}_3} = 9.92 \frac{\text{MMkCal}}{\text{ton metrica NH}_3}$$

$$9.92 \frac{\text{MMkCal}}{\text{ton metrica NH}_3} = 39.4 \frac{\text{MMBtu}}{\text{ton metrica NH}_3}$$

3.4. Resultados.

- Consumo de energía por gas natural de diseño: (calculado)

39.4 MMBtu/ton métrica NH₃ (referido al L.H.V.)

- Consumo de energía por gas natural de diseño: (reportado en los libros)

37.21 MMBtu/ton métrica NH₃ (referido al L.H.V.)

- Consumo de energía por gas natural de operación promedio:

37.4 MMBtu/ton métrica NH₃ (referido al L.H.V.)

3.5. Conclusión.

El consumo de energía por gas natural calculado varía con respecto al reportado en el libro de proceso de la planta y al de operación, esto puede deberse a que se reporta en los libros de diseño un mayor consumo de gas natural de proceso por tonelada de producto, con respecto al de operación como se muestra en la Tabla No. 3.3, sin embargo es necesario hacer un seguimiento operacional para detectar cuál es el origen de esta diferencia ya que posiblemente se tenga una mayor recuperación en la sección de purificación de amoníaco y se tenga un menor consumo de gas de proceso. Para los fines de este trabajo, se toma como referencia el consumo de energía calculado, ya que se tienen las mismas circunstancias para la simulación del esquema propuesto KRES.

De acuerdo a los resultados de la simulación, la proporción de alimentación es de 28% al reformador intercambiador 109-D y 72% al reformador secundario 103-D; en el Anexo B se muestra el análisis de sensibilidad de las variables del esquema KRES.

4) Calentamiento de las corrientes de proceso.

Calentador de Proceso 104-B (Adicionado)

Este equipo es adicionado en sustitución de los serpentines del reformador primario. En este Calentador a fuego directo se alimentan las siguientes corrientes de proceso:

- Mezcla de vapor-gas carga del Reformador Secundario 103-D
- Mezcla de vapor-gas carga del Reformador Intercambiador 109-D
- Aire de proceso enriquecido con oxígeno.

5) Planta y Compresión de Oxígeno. (adicionado)

En el Reformador Secundario (Autotérmico) ocurren reacciones de combustión altamente exotérmicas, simultáneamente a las de reformación altamente endotérmicas, ambas para el metano, por ello no se requiere calentamiento, siendo el proceso autosuficiente térmicamente (autotérmico) y por ende adiabático. En el proceso convencional el calor generado por exotermicidad es mayor que el calor consumido por endotermicidad por lo que la diferencia se convierte en calor sensible, haciendo que la temperatura se eleve hasta 1004 °C.

En la modificación propuesta KRES el gas alimentado al reformador secundario 103-D se encuentra a una temperatura de 620 °C, a diferencia del proceso convencional en el cuál se alimenta a 851 °C y además de que se alimenta una mayor cantidad de reactivo con respecto al convencional, es por ello que se requiere mayor energía para llevar a cabo las reacciones de reformación y por cuestiones de equilibrio químico y cinética, se requiere que el producto salga a la misma temperatura que en el proceso convencional y así alcanzar una conversión alta de metano al equilibrio y tener rapidez de reacción altas a la salida del reformador (ver sección 2.1.1 del capítulo 2); por esta razón se alimenta aire enriquecido con oxígeno para aumentar el calor producido por las reacciones de combustión (exotérmicas) y así satisfacer la energía para la reformación y calor sensible obteniendo una temperatura de

salida de 1000 °C, sin modificar la cantidad de nitrógeno alimentada y conservar la relación estequiométrica H_2/N_2 3:1 a la entrada del reactor de síntesis.

El aire enriquecido entra con un 31.25 % mol de Oxígeno, el cuál fue determinado por un análisis de sensibilidad en el Simulador ASPEN, (ver gráficos del Anexo B) a diferencia del reportado por el tecnólogo Kellogg de alrededor de 30% mol.

El oxígeno es obtenido en una planta criogénica, Planta de Oxígeno 102-P, obteniéndose oxígeno al 99.5 % de pureza a 15 °C y 1 kg/cm² abs.^[29] Posteriormente es comprimido en el Compresor 106-J de cuatro etapas de compresión hasta 35.5 kg/cm² abs., este compresor es de material de acero inoxidable.

El oxígeno también se puede obtener de plantas PSA's que tienen muy bajos costos de producción y de inversión, sin embargo esta tecnología no está disponible en nuestro país.

CAPÍTULO
CUATRO

**ANÁLISIS DE LA
MODIFICACIÓN
KRES**

En éste capítulo se presentan los resultados obtenidos de la simulación de la sección de reformación con el esquema propuesto KRES, ajustando las condiciones de diseño expuestas en el capítulo anterior.

Los principales cambios en cuanto a equipos son:

- Eliminación del reformador primario con serpentines y caldera auxiliar.
- Eliminación de un generador de vapor 101-CB.
- Adición de un reformador intercambiador y caldera paquete.
- Adición de una planta de oxígeno y compresor de oxígeno.
- Adición de un calentador de proceso.
- Modificación de un generador de vapor 101-CA.

Antes de presentar los resultados de la simulación se hace una descripción detalla del proceso con la modificación propuesta haciendo mención de las variables claves que involucra la modificación y por último, se presenta el consumo de energía por gas natural de acuerdo al poder calorífico L.H.V.

Los Esquemas de Simulación en ASPEN para los equipos principales se presentan en el Anexo C.

4.1. Descripción del Proceso con el Esquema Propuesto, KRES.^{[26], [27], [28]}

La modificación con el concepto KRES (Kellogg Reformer Exchanger System) afecta solo a la sección de reformación como se mencionó en la sección 1.2.2.

La sección de reformación es dividida en las siguientes partes:
(Ver Diagrama de Flujo de Proceso, Fig. 4.1).

- 1) Desulfurización.
- 2) Pre calentamiento del gas de carga.
- 3) División de la corriente de mezcla metano-vapor.
- 4) Calentamiento de las corrientes de proceso. (*adicionado*)
- 5) Planta de oxígeno y compresión. (*adicionado*)
- 6) Reformación secundaria (*Reformación Autotérmica*).
- 7) Reformación en el reformador intercambiador (*adicionado*)
- 8) Enfriamiento generando vapor (*modificado*)
- 9) Mutación de alta y baja temperatura.
- 10) Generación de vapor (*adicionado*)

1) Desulfuración:

El gas natural es desulfurizado utilizando el proceso convencional reduciendo los compuestos con contenido de azufre de un 5-15 ppm. hasta menos de 0.5 ppm. en los mismos equipos. Puesto que en el proceso modificado se maneja una mayor carga de gas natural de proceso en un 10% más, el efecto que produce es de reducir el tiempo de corrida de los desulfuradores, ya que como se mencionó estos eliminan el azufre por adsorción en carbon activado y operan en reelevo.

2) Pre calentamiento de las alimentaciones:

Pre calentador de Carga 103-B.

El gas parcialmente desulfurizado y con contenido de hidrógeno entra a los serpentines del pre calentador 103-B, donde la temperatura se eleva a

^[26] J.R. LeBlanc, Ammonia 2000, Kellogg Technology for the Future, The M.W. Kellogg Technology Company, Asia Nitrogen '96 February, Singapore.

^[27] J.R. LeBlanc, Robert V Schneider III, Kenneth W, Reforming Exchanger System: First unit case study. The M.W. Kellogg Company, PTQ Summer 1996, pp. 99-103.

^[28] Ammonia, The M.W. Kellogg Technology Company (Información Tecnológica).

371° C al igual que en proceso convencional, sólo que como se maneja una mayor carga, se consume más gas natural combustible en un 5 %, posteriormente el gas natural desulfurizado se envía a las Cámaras de Guarda 108-DA y 108D-B para eliminar completamente los compuestos de azufre, las reacciones se presentan en la sección 2.1.1 del capítulo 2.

3) División de la corriente de mezcla Metano-Vapor.

El gas natural de proceso que proviene de las cámaras de guarda 108-DA/DB es dividido en dos corrientes. Las dos corriente se calientan y posteriormente se alimentan en paralelo al Reformador Secundario 103-D y al Reformador Intercambiador 109-D. La proporción de la división depende de tres cuestiones:

1) La carga alimentada al Reformador Secundario debe ser tal, que su producto tenga la suficiente energía para proporcionar el calor sensible y de reacción requerido en los tubos del Reformador Intercambiador

2) La carga al reformador secundario debe ser tal, que el calor de reacción de reformación sea satisfecho por el calor de reacción de combustión, de tal manera que se obtenga una temperatura de 1000 °C a la salida, en una operación adiabática.

3) De la relación de vapor/carbón de alimentación a los reformadores. En el reformador primario del proceso convencional se tiene una relación de 3.5; con esto se evita la formación de coque y se promueve una mayor conversión de metano. Para el esquema propuesto KRES se tiene lo siguiente:

a) Reformador intercambiador: Este es similar al reformador primario solo que no hay una segunda etapa de reformación, por lo que se tiene que alcanzar la máxima conversión posible y para ello, se propone una relación de mayor al convencional, de 3.6 mol de vapor/mol de carbón alcanzando una fuga de metano de 0.92% mol base seca, mientras el reportado por M.W. Kellogg es de 1% mol.

b) Reformador secundario: A este reformador se alimenta una mayor cantidad de oxígeno que promueve las reacciones de combustión de metano, generándose una gran cantidad de agua, esto permite que la relación de vapor/carbón de alimentación se reduzca. La variación de ésta afecta directamente a la carga de metano de alimentación y por tanto a la proporción de alimentación a cada reformador. La relación determinada fue de 2.72 mol vapor/mol de carbón, una relación menor aumenta la fuga de metano a la salida del reformador.

De acuerdo a los resultados de la simulación, la proporción de alimentación es de 28% al reformador intercambiador 109-D y 72% al reformador secundario 103-D; en el Anexo B se muestra el análisis de sensibilidad de las variables del esquema KRES.

4) Calentamiento de las corrientes de proceso.

Calentador de Proceso 104-B (Adicionado)

Este equipo es adicionado en sustitución de los serpentines del reformador primario. En este Calentador a fuego directo se alimentan las siguientes corrientes de proceso:

- Mezcla de vapor-gas carga del Reformador Secundario 103-D
- Mezcla de vapor-gas carga del Reformador Intercambiador 109-D
- Aire de proceso enriquecido con oxígeno.

5) Planta y Compresión de Oxígeno. (adicionado)

En el Reformador Secundario (Autotérmico) ocurren reacciones de combustión altamente exotérmicas, simultáneamente a las de reformación altamente endotérmicas, ambas para el metano, por ello no se requiere calentamiento, siendo el proceso autosuficiente térmicamente (autotérmico) y por ende adiabático. En el proceso convencional el calor generado por exotermicidad es mayor que el calor consumido por endotermicidad por lo que la diferencia se convierte en calor sensible, haciendo que la temperatura se eleve hasta 1004 °C.

En la modificación propuesta KRES el gas alimentado al reformador secundario 103-D se encuentra a una temperatura de 620 °C, a diferencia del proceso convencional en el cuál se alimenta a 851 °C y además de que se alimenta una mayor cantidad de reactivo con respecto al convencional, es por ello que se requiere mayor energía para llevar a cabo las reacciones de reformación y por cuestiones de equilibrio químico y cinética, se requiere que el producto salga a la misma temperatura que en el proceso convencional y así alcanzar una conversión alta de metano al equilibrio y tener rapidez de reacción altas a la salida del reformador (ver sección 2.1.1 del capítulo 2); por esta razón se alimenta aire enriquecido con oxígeno para aumentar el calor producido por las reacciones de combustión (exotérmicas) y así satisfacer la energía para la reformación y calor sensible obteniendo una temperatura de

salida de 1000 °C, sin modificar la cantidad de nitrógeno alimentada y conservar la relación estequiométrica H_2/N_2 3:1 a la entrada del reactor de síntesis.

El aire enriquecido entra con un 31.25 % mol de Oxígeno, el cuál fue determinado por un análisis de sensibilidad en el Simulador ASPEN, (ver gráficos del Anexo B) a diferencia del reportado por el tecnólogo Kellogg de alrededor de 30% mol.

El oxígeno es obtenido en una planta criogénica, Planta de Oxígeno 102-P, obteniéndose oxígeno al 99.5 % de pureza a 15 °C y 1 kg/cm² abs.^[29] Posteriormente es comprimido en el Compresor 106-J de cuatro etapas de compresión hasta 35.5 kg/cm² abs., este compresor es de material de acero inoxidable.

El oxígeno también se puede obtener de plantas PSA's que tienen muy bajos costos de producción y de inversión, sin embargo esta tecnología no está disponible en nuestro país.

6) Reformación Secundaria (autotérmica):

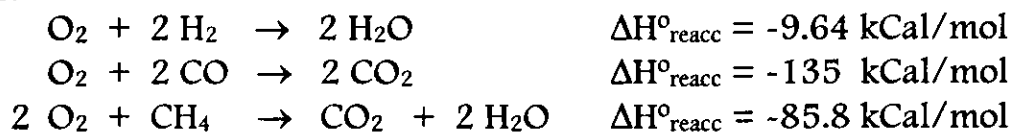
La corriente de mezcla metano-vapor es dividida para alimentar en paralelo al reformador intercambiador y al reformador secundario como se expuso en el punto 4, las reacciones que tienen lugar son las mismas que en el proceso convencional, así que el reformador secundario cuenta con dos secciones:

- Sección de combustión.
- Sección de reacción.

El catalizador es el mismo que el utilizado en el reformador secundario del proceso convencional: Cr/Ni soportado en alúmina y la relación de vapor /carbón es de 2.72.

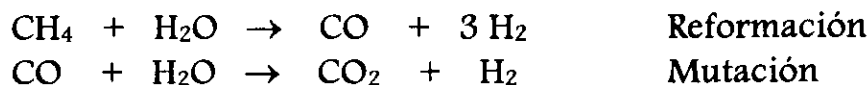
Sección de combustión:

La mezcla de vapor-hidrocarburo precalentada es combinada con aire enriquecido con oxígeno al 31.25% mol y a 640 °C en un quemador especial en el domo del reformador donde se llevan a cabo parcialmente las reacciones de combustión, las cuales son altamente exotérmicas, por lo que se generan temperaturas de flama muy altas, hasta de 1100 °C, y son las siguientes:



Sección de reacción de reformación:

La mezcla formada, fluye hacia abajo a través de una cama empacada de catalizador. El resto de las reacciones de combustión se completan simultáneamente a las reacciones de reformación hasta agotar prácticamente todo el oxígeno y proporcionando así el calor para la reformación hasta una temperatura de 1000 °C, las reacciones de reformación que ocurren en el reformador autotérmico, son las mismas que en el reformador intercambiador, obteniéndose así una fuga de metano de 0.13 % mol (base seca):

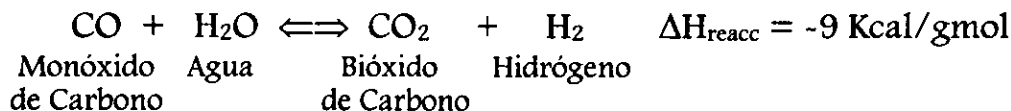
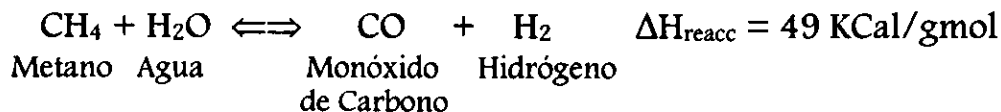


La cantidad de nitrógeno alimentado es de acuerdo a los requerimientos estequiométricos: 3 mol de nitrógeno por 1 mol del hidrógeno, medido en la entrada del convertidor de amoníaco 105-D.

7) Reformación en el Reformador Intercambiador 109-D

Química del Proceso:

El catalizador empleado en el Reformador Intercambiador es el mismo que el empleado en el reformador primario del proceso convencional por lo que la química y termodinámica son iguales a lo expuesto en la sección 2.1.1 del capítulo 2. El metano, es convertido a hidrógeno y monóxido de carbono, de acuerdo a las siguientes reacciones de reformación y mutación:

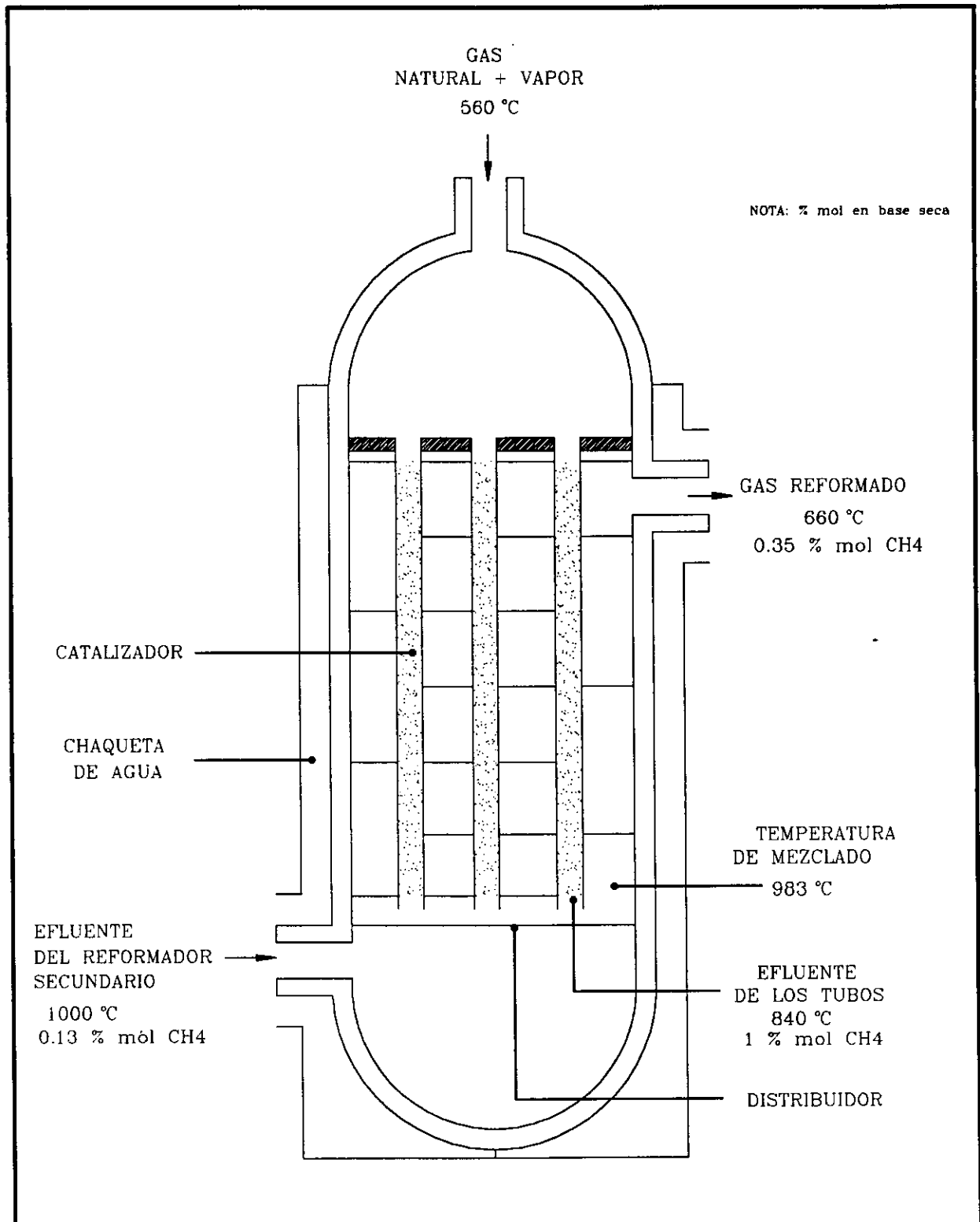


Descripción del Flujo:

El reformador intercambiador 109-D tiene como función hacer reaccionar el gas natural de proceso con vapor de agua en un 95.7 % respecto a la entrada del reformador

La mezcla de hidrocarburo-vapor que provienen del calentador de proceso 104-B a una temperatura de 560 °C y con una relación de mol de vapor por mol de hidrocarburo de 3.6 entra al reformador intercambiador y fluyen hacia abajo a través de los tubos que contienen catalizador de níquel y se llevan a cabo las reacciones de reformación y mutación; el calor de reacción requerido es obtenido por calentamiento directo por los gases que pasan por coraza los cuales están compuestos por el mismo efluente de los tubos de reacción a 840 °C y el efluente del reformador secundario a 1000 °C; los gases de la coraza salen del a una temperatura de 660 °C. El reformador cuenta con tubos flotantes y una chaqueta de agua (Ver fig. 4.1).

Como el catalizador es extremadamente sensible a los compuestos de azufre, en la parte superior de los tubos correspondiente a la entrada del gas, se coloca una pequeña cama con catalizador de níquel con contenido de cromo con soporte de alúmina el cuál es más resistente al azufre.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

DIBUJO: A.R.M. TESIS PROFESIONAL

FIG. 4.1

ESC. SIN ESQUEMA DE PROCESO

ENERO-1998 REFORMADOR INTERCAMBIADOR



8) Enfriamiento generando vapor.

El gas efluente del reformador intercambiador se alimenta solo al generador de vapor 101-CA y queda eliminado el 101-CB, ya que la carga térmica es menos de la mitad con respecto al proceso convencional. La temperatura disminuye de 660 °C hasta una temperatura de 495 °C, posteriormente entra al generador de vapor 102-C donde su temperatura disminuye a 385 °C que es una temperatura requerida para el mutador de alta temperatura 104-DA.

9) Mutador de alta y baja temperatura.

Química del proceso:

Esta sección es idéntica al proceso convencional donde se elimina el CO a través de la reacción de mutación ya antes mencionada:



En la que el monóxido de carbono es convertido a dióxido de carbono en los mutadores de alta y baja temperatura, al igual que en el proceso convencional.

El gas proveniente del generador de vapor 102-C entra al mutador de alta temperatura y sale a 441 °C y nuevamente se enfría pasando por el generador de vapor 103-C en donde baja su temperatura a 342 °C, después entra al enfriador 104-C saliendo a una temperatura de 236 °C, para entrar al mutador 104-DB donde se lleva a cabo la reacción de mutación, obteniéndose una concentración de 0.3 % mol (base seca) de CO en la salida.

10) Generación de Vapor (adicionado)

En el proceso convencional para aprovechar la energía al máximo, los gases de combustión del reformador primario, (efluentes de la sección de radiación) son pasados por recuperadores de calor donde se calientan las corrientes de proceso y se genera vapor de alta presión con ayuda de una caldera auxiliar y generadores de vapor (ver sección 2.2). Puesto que el vapor

se genera involuntariamente ya que se cumple con enfriar las corrientes de proceso, la planta de amoniaco fue diseñada para aprovechar ese vapor, utilizándose como vapor motriz en la turbina 103-JT del compresor de síntesis 103-J y el vapor de media que resulta es utilizado como vapor motriz de los compresores 101-J, 105-J, 104-J y como vapor de proceso al 101-B, también se usa como vapor motriz para las bombas 112-J, 123-J, 125-J, 106-J y para inyección en algunos equipos y líneas de control, y el resto se vende como servicio de vapor.

En el proceso propuesto, se elimina el reformador primario con la caldera auxiliar y el generador de vapor 101-CB y por lo expuesto en el párrafo anterior es necesario suministrar todo el vapor producido en el proceso convencional, para ello, se propone la instalación de una caldera paquete generadora de vapor de alta presión alimentando agua a ebullición a 322 °C y 120 kg/cm² abs. (Ver diagrama de flujo de proceso, fig. 4.2).

4.2. Lista de Equipo y Condiciones de Operación de la Sección de Reformación.

Clave	Servicio	Estado
101-B	Reformador Primario Incluyendo Caldera Aux. y Serpentes	Eliminado
103-B	Precalentador de Gas de Carga	
104-B	Calentador de Proceso	Adicionado
101-CA	Generadores de Vapor	Modificado
101-CB	Generadores de Vapor	Eliminado
102-C	Generador de Vapor	
103-C	Generador de Vapor	
104-C	Generador de Vapor	
101/102-D	Desulfurador de Gas de Carga	
103-D	Reformador Secundario	
104-DA	Mutador de Alta Temperatura	
104-DB	Mutador de Baja Temperatura	
108-DA	Cámara de Guarda	
108-DB	Cámara de Guarda	
109-D	Reformador Intercambiador	Adicionado
101-F	Tanque de Vapor de Alta Presión	Eliminado
120-F	Separador de Gas de Carga	
121-F	Separador de Gas Combustible	
101-J	Compresor de Aire	
129-JC	Enfriador de la 1ª Etapa del 101-J	
130-JC	Enfriador de la 2ª Etapa del 101-J	
131-JC	Enfriador de la 3ª Etapa del 101-J	
106-J	Compresor de Oxígeno	Adicionado
132-JC	Enfriador de la 1ª Etapa del 106-J	Adicionado
133-JC	Enfriador de la 2ª Etapa del 106-J	Adicionado
134-JC	Enfriador de la 3ª Etapa del 106-J	Adicionado
102-L	Filtro de Aire	
101-P	Caldera Paquete	Adicionado
102-P	Unidad Separadora de Aire	Adicionado

Características :

103-B Precalentador de Gas de Carga

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	34	34	° C
Temperatura de Salida:	371	371	° C
Presión de Entrada:	43.4	45.5	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	6.48	7	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.38	0.38	kg/cm ²

104-B Calentador de Proceso *Adicionado*

•Serpentín Calentador de Carga a Reformador Secundario

Temperatura de Entrada:	368	° C
Temperatura de Salida:	640	° C
Presión de Entrada:	41.8	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	15.6	MMkCal/hr.
Área requerida:	19.6	m ²
Caída de Presión:	0.98	kg/cm ²

•Serpentín Calentador de Carga a Reformador Intercambiador

Temperatura de Entrada:	368	° C
Temperatura de Salida:	560	° C
Presión de Entrada:	35.5	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	4.9	MMkCal/hr.
Área requerida:	12.4	m ²
Caída de Presión:	0.98	kg/cm ²

• Serpentín Calentador de Aire de Proceso

Temperatura de Entrada:	191	° C
Temperatura de Salida:	640	° C
Presión de Entrada:	35.5	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	9	MMkCal/hr.
Área requerida:	86.6	m ²
Caída de Presión:	0.3	kg/cm ²

101-CA	Generador de Vapor	<i>Modificado</i>	
		Diseño	Requerida
Temperatura de Entrada:	1004	660	° C
Temperatura de Salida:	482	495	° C
Presión de Entrada:	33.6	33.3	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	28.98	17.9	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.9	0.9	kg/cm ²
102-C	Generador de Vapor		
		Diseño	Requerida
Temperatura de Entrada:	482	495	° C
Temperatura de Salida:	371	385	° C
Presión de Entrada:	32.7	32.4	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	11.59	11.59	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.3	0.3	kg/cm ²
103-C	Generador de Vapor		
		Diseño	Requerida
Temperatura de Entrada:	441	441	° C
Temperatura de Salida:	342	342	° C
Presión de Entrada:	32.1	31.8	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	10.44	10.44	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.14	0.14	kg/cm ²
104-C	Generador de Vapor		
		Diseño	Requerida
Temperatura de Entrada:	342	342	° C
Temperatura de Salida:	235	236	° C
Presión de Entrada:	31.9	31.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	11.11	11.11	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.1	0.1	kg/cm ²

101-D/102-D Desulfurador de Gas de Carga

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	16	16	° C
Temperatura de Salida:	37	37	° C
Presión de Entrada:	46	46	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.18	0.18	kg/cm ²
Medio Adsorbente:	Oxido de Zinc		

103-D Reformador Secundario

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	791	640	° C
Temperatura de Salida:	1004	1000	° C
Presión de Entrada:	34.52	35.5	kg/cm ² abs.
Calor Perdido:	18.6	0.6	MMkCal/hr.
Caída de Presión:	0.92	0.92	kg/cm ² -
Fuga de Metano:	0.33	0.13	% mol base seca
Catalizador:	Ni/Cr soportado en Alúmina		

104-DA Mutador de Alta Temperatura

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	371	385	° C
Temperatura de Salida:	441	441	° C
Presión de Entrada:	32.4	32.4	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.31	0.31	kg/cm ²
Catalizador:	Fe ₂ O ₄ Activado con Cr ₂ O ₃		

104-DB Mutador de Baja Temperatura

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	235	236	° C
Temperatura de Salida:	253	253	° C
Presión de Entrada:	31.8	31.5	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.30	0.30	kg/cm ²
Catalizador:	CuO con promotores de ZnO/Al ₂ O ₃		

108-DA/DB Cámaras de Guarda

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	371	371	° C
Temperatura de Salida:	371	371	° C
Presión de Entrada:	41.8	41.8	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	0.31	0.31	kg/cm ²
Catalizador:	Co/Mo soportado en alúmina		
Medio Adsorbente	ZnO (cama inferior)		

109-D Reformador Intercambiador *Adicionado*

Temperatura de Entrada:	560	° C
Temperatura de Salida:	660	° C
Carga Térmica:	36.4	MMkCla/h
Presión de Entrada:	40.8	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	8	kg/cm ²
Fuga de Metano:	0.92	% mol base seca
Catalizador:	Ni soportado en alúmina	

120-F Separador de Gas de Carga

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	16	16	° C
Temperatura de Salida:	16	16	° C
Presión de Entrada:	46.5	46.5	kg/cm ² abs.

121-F Tambor de Gas Combustible

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	16	16	° C
Temperatura de Salida:	16	16	° C
Presión de Entrada:	46.5	46.5	kg/cm ² abs.
Caída de Presión:	36.5	36.5	kg/cm ²

101-J Compresor de Aire

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	25	25	° C
Temperatura de Salida:	195	195	° C
Presión de Entrada:	1.03	1.03	kg/cm ² abs.
Presión de Salida:	35.5	35.5	MMkCal/hr.
Potencia:	9470	9470	KW
Eficiencia Politrópica :	0.72	0.72	

129-JC Enfriador de la Primera Etapa del 101-J

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	106	106	° C
Temperatura de Salida:	40	40	° C
Presión de Entrada:	2	2	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	2.39	2.39	MMkCal/hr.

130-JC Enfriador de la Segunda Etapa del 101-J

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	83	83	° C
Temperatura de Salida:	40	40	° C
Presión de Entrada:	5.3	5.3	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	2.46	2.46	MMkCal/hr.

131-JC Enfriador de la Tercera Etapa del 101-J

	Diseño	Requerida	
Temperatura de Entrada:	166	166	° C
Temperatura de Salida:	40	40	° C
Presión de Entrada:	12.6	12.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	2.27	2.27	MMkCal/hr.

106-J Compresor de Oxígeno *Adicionado*

Temperatura de Entrada:	25	° C
Temperatura de Salida:	192	° C
Presión de Entrada:	1.03	kg/cm ² abs.
Presión de Salida:	35.5	kg/cm ² abs.
Potencia :	1222	KW
Eficiencia Politrópica:	0.72	

132-JC Enfriador de la Primera Etapa del 106-J

Temperatura de Entrada:	111	° C
Temperatura de Salida:	40	° C
Presión de Entrada:	2	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	0.145	MMkCal/hr.

133-JC Enfriador de la Segunda Etapa del 106-J

Temperatura de Entrada:	183	° C
Temperatura de Salida:	40	° C
Presión de Entrada:	5.3	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	0.296	MMkCal/hr.

134-JC Enfriador de la Tercera Etapa del 106-J

Temperatura de Entrada:	164	° C
Temperatura de Salida:	40	° C
Presión de Entrada:	12.6	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	0.259	MMkCal/hr.

101-P Caldera Paquete *Adicionado*

Temperatura de Entrada:	322	° C
Temperatura de Salida:	498	° C
Presión de Entrada:	121	kg/cm ² abs.
Producción:	308	ton/h
Carga Térmica:	120.6	MMkCal/hr.
Fracción Vaporizada:	1	

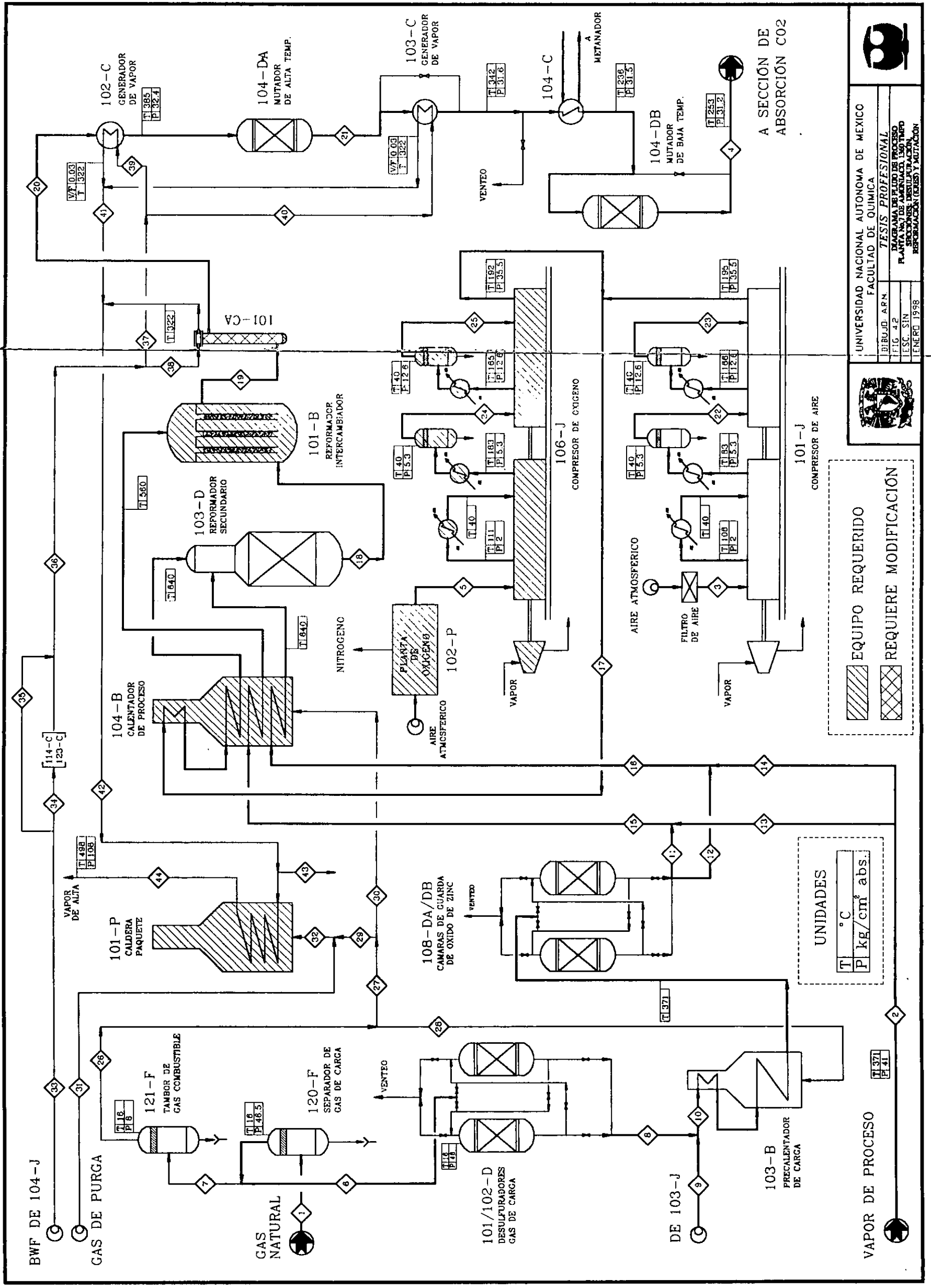
101-P Unidad separadora de Aire *Adicionado*

Temperatura de Entrada:	20	° C
Temperatura de Salida:	20	° C
Presión de Salida:	1	kg/cm ² abs.
Producción de oxígeno:	10.7	ton/h
Producción de nitrógeno:	35.4	ton/h

4.3. Diagrama de Flujo del Proceso Propuesto KRES. (Sección de Reformación).

El diagrama de flujo de proceso de la sección de reformación con la modificación propuesta KRES, se presenta en la figura 4.2, se achuraron los equipos adicionados para una mayor claridad de la modificación. El Balance de materia y energía correspondiente se presenta en la tabla 4.1.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
 FACULTAD DE QUIMICA
 TESIS PROFESIONAL
 PROGRAMA DE INGENIERIA DE PROCESO
 PLANTAS DE ALIMENTACION, 1500 TIPO
 SERVICIOS, DESULFURACION, REFORMACION (GAS) Y MUTACION
 DIBUJ. A.R.M.
 FIG. 4.2
 ESC. SIN
 ENERO 1998



EQUIPO REQUERIDO
 REQUIERE MODIFICACION

UNIDADES
 T °C
 P kg/cm² abs.

VAPOR DE PROCESO

A SECCION DE ABSORCION CO2

Tabla 4.1
Balance de Materia y Energía del Proceso Modificado KRES

Corriente	<1>	<2>	<3>	<4>	<5>	<6>	<7>	<8>	<9>	<10>	<11>
Temperatura, °C	16	371	20	253	20	16	16	36.8	1.5	35.4	371
Presión, kg/cm ² abs	46	41	1.03	31.2	1	46	46	45.8	55.78	45.8	45.5
V/F	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Entalpía, MMkCal/h	-45.7	-303.3	-10.5	-351.7	-0.012	-32.9	-12.8	-32.5	-0.03	-32.54	-7.12
Densidad, kg/m ³	33.9	14.8	1.2	11.3	1.29	33.9	33.9	30.7	20.1	30.1	13.3
Cp, J/kg·K	2,545	2,270	1,046	2,121	918	2,544	2,544	2,521	3,404	2,529	3,453
Peso Molec., kg/kgmol	16.5	18	28.2	16.1	32	16.5	16.5	16.5	8.7	16.2	16.2
Flujo Total, kg/h	41,335	99,048	70,278	20,733	10,720	29,758	11,577	29,758	599	30,357	8,500
Componentes, kg/h											
CH ₄	39,103	-	-	465	-	28,151	10,952	28,151	12.37	28,163	7,886
H ₂ O	-	99,048	3,243	63,382	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	-	765.3	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	88.46	-	-	79,367	-	63.7	24.8	63.7	-	63.7	17.8
H ₂	-	-	-	11,384	-	-	-	-	102.7	102.7	28.7
O ₂	-	-	15,549	-	10,720	-	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	50,562	51,037	35	-	-	-	475.2	475.2	133
Ar	-	-	924	933	-	-	-	-	9	9	2.53
C ₂ H ₆	2,082.5	-	-	-	-	1,499	583.3	1,499	-	1,499	419.8
C ₃ H ₈	48.9	-	-	-	-	35.2	14	35.2	-	35.2	9.8
C ₄ H ₁₀₋₂	4	-	-	-	-	2.9	1.1	2.9	-	2.9	0.8
C ₄ H ₁₀₋₁	8	-	-	-	-	5.7	2.3	5.8	-	5.8	1.6

Corriente	<12>	<13>	<14>	<15>	<16>	<17>	<18>	<19>	<20>	<21>	<22>
Temperatura, °C	371	371	371	368	368	191	1000	660	475	441	40
Presión, kg/cm ² abs	45.5	41.8	41.8	41.8	41.8	35.5	34.3	33.3	32.4	31.8	5.3
V/F	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Entalpía, MMkCal/h	-18.3	-103.2	-200	-110.3	-218.5	2.52	-192.4	-298.3	-316.2	-328.4	-1.1
Densidad, kg/m ³	13.3	14.8	14.8	14.14	13.99	26	5.5	6.7	7.9	8.4	5.8
Cp, J/kg·K	3,453	2,270	2,270	2,483	2,538	1,038	2,209	2,228	2,155.4	2,165.5	1,019
Peso Molec., kg/kgmol	16.8	18	18	17.6	17.5	29.3	17.4	16.1	16.1	16.1	28.8
Flujo Total, kg/h	21,857	33,689	65,359	42,189	87,217	77,927	16,514	20,733	20,733	20,733	67,425
Componentes, kg/h											
CH ₄	20,278	-	-	7,886	20,278	0	128.4	464.6	464.6	464.6	-
H ₂ O	-	33,689	65,359	33,689	65,359	172.6	61,209	83,073	83,073	69,921	390.6
CO	-	-	-	-	-	-	21,793	31,381	31,381	10,933	-
CO ₂	45.8	-	-	17.8	45.6	-	24,335	31,264	31,264	63,391	-
H ₂	73.9	-	-	28.7	73.9	-	5,844	9,180	9,180	10,652	-
O ₂	-	-	-	-	-	26,269	-	-	-	-	15,549
N ₂	342	-	-	133	342.2	50,562	50,904	51,037	51,037	51,037	50,562
Ar	6.5	-	-	2.5	6.5	924	930.5	933	933	933	924
C ₂ H ₆	1,079	-	-	419.7	1,079	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈	25.3	-	-	9.9	25.3	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀₋₂	2	-	-	0.81	2.1	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀₋₁	4.2	-	-	1.62	4.2	-	-	-	-	-	-

Tabla 4.1 (CONTINUACIÓN)
Balance de Materia y Energía del Proceso Modificado KRES

Corriente	<23>	<24>	<25>	<26>	<27>	<28>	<29>	<30>	<31>	<32>	<33>
Temperatura, °C	40	40	16	16	16	16	16	16	20	18	116
Presión, kg/cm ² abs	12.6	5.3	8	8	8	8	8	8	8	8	121
V/F	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Entalpía, MMkCal/h	-0.041	0.032	0.028	-12.68	-11.96	-0.72	-8.9	-2.99	-1.78	-10.7	-1,143
Densidad, kg/m ³	13.8	6.4	15.26	5.5	5.46	5.47	5.47	5.47	6.9	6.56	901
Cp, J/kg·K	1,028.3	927.6	938	2,227	2,227	2,227	2,227	2,227	1,365	1,532	4,882
Peso Molec., kg/kgmol	28.9	32	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	21.7	20.4	18
Flujo Total, kg/h	67,207	10,720	10,720	11,577	10,918	658.7	8,185	2,734	33,897	42,082	306,910
Componentes, kg/h											
CH ₄	-	-	-	10,952	10,329	623.2	7,743	2,586	1,542	9,285	-
H ₂ O	172.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	306,910
CO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	24.8	23.36	1.4	17.5	5.85	-	17.5	-
H ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	695	695.2	-
O ₂	15,549	10,720	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	50,562	-	-	-	-	-	-	-	30,788	30,788	-
Ar	924	-	-	-	-	-	-	-	872	872	-
C ₂ H ₆	-	-	-	583.3	550	33.2	412.3	37.7	-	412	-
C ₃ H ₈	-	-	-	13.7	12.9	0.8	9.7	3.23	-	9.7	-
C ₄ H ₁₀₋₂	-	-	-	1.12	1.1	0.06	0.8	0.26	-	0.8	-
C ₄ H ₁₀₋₁	-	-	-	2.25	2.12	0.13	1.6	0.53	-	1.6	-
Corriente	<34>	<35>	<36>	<37>	<38>	<39>	<40>	<41>	<42>	<43>	<44>
Temperatura, °C	116	116	242	242	242	242	242	242	322	322	499
Presión, kg/cm ² abs	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121
V/F	0	0	0	0	0	0	0	0	0.034	0.034	1
Entalpía, MMkCal/h	-90.4	-238.5	-1,095	-556	-539	-292	-264.3	-534.5	-1,052	-45.38	-886
Densidad, kg/m ³	901	901	745	745	745	745	745	745	470	470	37
Cp, J/kg·K	4,882	4,882	4,882	5,725	5,724	5,724	5,724	5,724	9,076	9,076	2,592
Peso Molec., kg/kgmol	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Flujo Total, kg/h	24,288	64,032	306,910	155,940	150,970	81,852	74,089	306,910	306,910	13,242	293,370
Componentes, kg/h											
CH ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	24,288	64,032	306,910	155,940	150,970	81,852	74,089	306,910	306,910	13,242	293,670
CO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀₋₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀₋₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

4.4. Lista de Equipos Requeridos Para la Modificación Propuesta KRES.

Clave	Servicio
104-B	Calentador de Proceso
109-D	Reformador Intercambiador
106-J	Compresor de Oxígeno
132-JC	Enfriador de la 1ª Etapa del 106-J
133-JC	Enfriador de la 2ª Etapa del 106-J
134-JC	Enfriador de la 3ª Etapa del 106-J
101-P	Caldera Paquete
102-P	Unidad Separadora de Aire

Modificaciones a equipo:

101-CA	Generador de Vapor
--------	--------------------

Se requiere reducir su capacidad de transferencia a un 62% de su capacidad, ya sea eliminando o tapando algunos tubos, este punto se deja pendiente para un trabajo posterior, considerando solo un costo extra por acondicionamiento de equipo en el estudio económico.

4.5. Cálculo del Consumo de Energía por Gas Natural.

Consumo Total de Gas Natural.

a) Gas Natural Combustible:

Equipo	Clave	ton/d	m ³ n/d (1 atm. y 0 °C)
• Precalentador de Carga	103-B	15.8	21,448
• Calentador de Proceso	104-B	65.6	89,050
• Caldera Paquete	101-P	196.4	266,608
	Subtotal	277.8	377,106

b) Gas Natural de Proceso

• Reformador Primario	101-B	714.2	969,507
	Total	992	1'346,613

A continuación se presenta el consumo total de gas natural, para el proceso con la modificación propuesta KRES, el flujo volumétrico fue determinado a las condiciones que se reportan en los balances de materiales del Complejo Petroquímico Cosoleacaque.

Tabla No. 4.2
Consumo Total de Gas Natural
(Esquema propuesto KRES)

Unidades	Gas Combustible	Gas Proceso	Total
ton/día	277.8	714.2	992
m ³ n/día (0°C, 1 atm.)	377,106	969,507	1'346,613
m ³ /día (20°C, 1 kg/cm ²)	418,183	1'075,113	1'493,296

Tabla No. 4.3
Parámetros de Consumo de Gas Natural
(Esquema propuesto KRES)

Parámetro	Diseño	Propuesto KRES
Producción de Amoniaco, ton metrica/día	1402	1402
ton de G.N.C. / ton de Amoniaco	0.3047	0.198
ton de G.N.P. / ton de Amoniaco	0.4631	0.509

Consumo de Energía por Gas Natural.

Datos:

- Poder Calorífico del G.N. referido al L.H.V. =

$$8599.5 \text{ kCal/m}^3 \text{ (20 } ^\circ\text{C y 1 kg/cm}^2\text{)}$$

- Peso molecular del G.N. referido al diseño =

$$16.5 \text{ kg/kgmol}$$

Cálculos:

$$1'493,296 \frac{m^3 \text{ Std}}{\text{día}} * 8599.5 \frac{kCal}{m^3 \cdot \text{Std}} = 12,841 E6 \frac{kCal}{\text{día}}$$

$$12,841 \frac{MMkCal}{\text{día}} * \frac{1 \text{ día}}{1402 \text{ ton métrica } NH_3} = 9.16 \frac{MMkCal}{\text{ton métrica } NH_3}$$

$$9.16 \frac{MMkCal}{\text{ton métrica } NH_3} = 36.35 \frac{MMBtu}{\text{ton métrica } NH_3}$$

$$(\text{DISEÑO} = 39.4 \frac{MMBtu}{\text{ton métrica } NH_3})$$

4.6. Resultados:

- Consumo de Energía por gas natural del proceso propuesto, KRES:

36.35 MMBtu/ton métrica NH₃ (referido al L.H.V.)

- Consumo de Energía por gas natural de Diseño: (calculado)

39.4 MMBtu/ton métrica NH₃ (referido al L.H.V.)

De acuerdo con el resultado anterior con la modificación propuesta KRES, el consumo de energía por gas natural se reduce en un 7.7%, y a pesar de que es un resultado atractivo, es necesario contemplar el costo de la inversión necesaria para este ahorro como se trata en el capítulo No. 6.

DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS

En éste capítulo se tiene por objetivo determinar de manera aproximada las dimensiones de los equipos requeridos para la modificación propuesta KRES, para una posterior estimación de los costos de inversión.

Para el 104-B, calentador de proceso, se tomaron las dimensiones determinadas por el simulador ASPEN, mientras que el compresor de oxígeno, la caldera paquete y la unidad separadora de oxígeno, sólo se deben especificar las condiciones de operación y capacidad para determinar su costo, quedando así sólo el dimensionamiento del reformador intercambiador y evaluación del reformador secundario, ambos considerando la cinética para las reacciones de reformación.

En la segunda parte de este capítulo se presenta el desarrollo del modelo cinético que se utilizó para el dimensionamiento, para ello se elaboró un programa en lenguaje Fortran 77 que integra ecuaciones de balances de materia y energía, leyes de termodinámica y fenómenos fundamentales, así como rutinas para la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (GEAR).

*Lista de Equipos Requeridos Para la Modificación
Propuesta KRES.*

Clave	Servicio
104-B	Calentador de Proceso
103-D	Reformador Secundario (Evaluación del actual)
109-D	Reformador Intercambiador
106-J	Compresor de Oxígeno de cuatro etapas
101-P	Caldera Paquete
102-P	Unidad Separadora de Aire

5.1. Dimensiones determinadas por el Simulador Aspen.

Ya que el objetivo del dimensionamiento es tener el tamaño aproximado para hacer una estimación de la inversión de cada equipo, esta sección se concreta a definir los datos necesarios para dicha estimación, los cuales fueron tomados de los resultados de la simulación, que para los fines de este estudio son suficientes. En lo que respecta a los reformadores 103-D y 109-D, se hizo un dimensionamiento con ciertas consideraciones que se explican en la sección 5.3 de éste capítulo.

En la siguiente lista, se muestran sólo los datos necesarios para el cálculo económico y en el capítulo No. 6 sólo se reportan los costos para cada equipo, determinados con un paquete de Ingeniería Económica, "Qestimate" e información proporcionada por CRYOINFRA para la planta de oxígeno.

Datos para la Evaluación Económica:

104-B Calentador de Proceso

•Serpentín Calentador de Carga a Reformador Secundario

Temperatura de Diseño:	418	° C
Presión de Diseño:	46	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	15.6	MMkCal/hr.
Área requerida:	19.6	m ²
Material:	Acero al Carbón.	

•Serpentín Calentador de Carga a Reformador Intercambiador

Temperatura de Diseño:	418	° C
Presión de Diseño:	39	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	4.9	MMKCal/hr.
Área requerida:	12.4	m ²
Material:	Acero al Carbon.	

• Serpentín Calentador de Aire de Proceso

Temperatura de Diseño:	241	° C
Presión de Diseño:	39	kg/cm ² abs.
Carga Térmica:	9	MMKCal/hr.
Área requerida:	86.6	m ²
Material:	Acero al Carbon.	

106-J Compresor de Oxígeno de cuatro etapas

Temperatura de Entrada:	25	° C
Temperatura de Salida:	192	° C
Presión de Entrada:	1.03	kg/cm ² abs.
Presión 1ª Etapa	2	kg/cm ² abs.
Presión 2ª Etapa	5.3	kg/cm ² abs.
Presión 3ª Etapa	12.6	kg/cm ² abs.
Presión de Salida:	35.5	MMKCal/hr.
Potencia total:	1222	KW
Eficiencia Politrópica:	0.72	
Flujo:	9.2	Ton/h
Flujo volumétrico:	6450	m ³ /h STD
Material:	Acero Inoxidable.	

101-P Caldera Paquete

Temperatura de Salida:	498	° C
Presión de Entrada:	121	kg/cm ² abs.
Producción:	293.7	ton/h
Carga Térmica:	89.34	MMkCal/hr.

101-P Unidad separadora de Aire

Temperatura de Entrada :	15	° C
Producción de oxígeno:	9.2	ton/h

5.2. Dimensionamiento de los Reformadores 103-D y 109-D.

5.2.1 Modelos Operacionales:

Un modelo es la representación de un proceso, fenómeno natural u operación, se basan en un conjunto de relaciones (ecuaciones matemáticas). para describir:

- Leyes de la conservación: Balances de materia y energía.
- Leyes de la Termodinámica: Ecuaciones de Estado, cálculo de propiedades termodinámicas (H, S, G, f, γ , etc.), Teoría de Soluciones, equilibrios físico y químico.
- Fenómenos Fundamentales: Ecuaciones de Propiedades Termofísicas (C_p, ρ , etc.) y de transporte (μ, k, D_{AB}).

Las relaciones Pueden ser de tipo :

- Algebraicas :
 - No lineales
 - Lineales
- Diferenciales :
 - Ordinarias
 - Parciales

5.2.2. Desarrollo del Modelo Cinético para el Reformador

Para determinar las dimensiones del reformador se hace resolviendo 4 ecuaciones diferenciales simultaneas que corresponden a dos ecuaciones de balance de materia, un balance de energía y una ecuación de conservación del momentum, todas son leyes de la conservación. Para ello se utilizó una rutina en Fortran: "GEAR", el cuál resuelve las ecuaciones por el método de Adam-Basford con un tamaño de paso variable.

Para integrar las ecuaciones anteriores con las de cinética, propiedades termofísicas y de transporte, se elaboró un programa en fortran 77 que se muestra en el anexo C, así como el diagrama de bloques de su estructura.

Rapidez de Reaccion:

Para evaluar la rapidez de reacción se utilizaron dos modelos cinéticos:

- Modelo Froment^[30]: Propuesto por Gilbert F. Froment y Jianguo Xu en 1989: Este modelo proporciona rapidezces de reacción intrínsecas y se requiere determinar las resistencias de transferencia de masa interna mediante los factores de eficiencia por cada reacción.
- Modelo Saraf^[31]: Propuesto por Saraf y Singh en 1979: Este modelo considera las resistencias internas directamente y fue determinado por análisis estadístico.

Restricciones del Modelo Utilizado:

Se usó modelo uni-dimensional heterogeneo (Froment y Bischoff, 1979)^[32], este modelo incluye las siguientes consideraciones:

- Sistema a régimen permanente.
- c_p constante a lo largo del reactor.
- No se consideran las resistencias a la transferencia de masa externa (difusión radial y axial)
- No se considera resistencia a la transferencia de calor interna.
- No se consideran las pérdidas de calor al ambiente.

Para el calculo del coeficiente de transferencia de calor se utilizo un modelo bi-dimensional de Froment y Bischoff, 1979^[33]

Además, se hicieron las siguientes simplificaciones:

- No existe distinción entre los elementos de la superficie del tubo por distribución geométrica o distancia de los quemadores
- Se considera un perfil lineal de la temperatura de la pared del tubo.
- Para el modelo de Froment se ajustaron los factores de eficiencia y se mantuvieron constantes a lo largo del reactor ($\eta_I=0.037$, $\eta_{II}=0.015$, $\eta_{III}=0.037$, bazados en los resultados del modelo de Froment^[32]).

^[30] G. F. Froment, Jianguo Xu, Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, AIChE Journal, Vol. 35, No. 1 January 1989, pp 88-98.

^[31] Asghar Husain, Chemical Process Simulation, Ed. Wiley Eastern, 1986, pp 119-126.

^[32] G. F. Froment, Jianguo Xu, Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitation and Reactor Simulation, AIChE Journal, Vol. 35, No. 1 January 1989, pp 97-103.

^[33] G. F. Froment, Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley, New York 1979, pp 451-456.

Las ecuaciones para el modelo Froment son las siguientes:

a) Leyes de la conservación:

- *Balances de materia:*

Las ecuaciones de balance de materia, corresponden a dos ecuaciones, una por cada reacción independiente:



$$\frac{d x_{\text{CH}_4}}{d z} = \frac{\Omega \rho_B \eta_{\text{CH}_4} r_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4}^0} \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{d x_{\text{CO}_2}}{d z} = \frac{\Omega \rho_B \eta_{\text{CO}_2} r_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CH}_4}^0} \dots\dots\dots (2)$$

donde:

- x_{CH_4} = conversión total de CH_4 .
- x_{CO} = conversión de CH_4 en CO_2 .
- Ω = Sección transversal del tubo, m^2 .
- η_{CH_4} = factor de eficiencia para la desaparición del CH_4 .
- η_{CO_2} = factor de eficiencia para la formación de CO_2 .
- ρ_B = densidad de la cama catalítica, $\text{kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3_{\text{lecho}}$.
- r_{CH_4} = rapidez de desaparición de CH_4 en la reformación de vapor, $\text{kgmol CH}_4/(\text{kg cat} \cdot \text{h})$.
- r_{CO_2} = rapidez de formación de CO_2 en la reformación de vapor, $\text{kgmol CO}_2/(\text{kg cat} \cdot \text{h})$.
- $F_{\text{CH}_4}^0$ = razón de flujo molar de CH_4 en la alimentación, $\text{kgmol CH}_4/\text{h}$.

- *Balance de conservación de energía:*

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{c_p \rho_g u_s} \left[\rho_B \sum (-\Delta H_i) r_i \eta_i - 4 \frac{U}{d_{ii}} (T - T_w) \right] \dots\dots (3)$$

donde:

- T = Temperatura del gas de proceso, K.
- z = coordenada del reactor, m.
- c_p = Capacidad calorífica del gas de proceso, kJ/(kg · K).
- ρ_g = densidad del gas de proceso, kg/m³ fluido.
- u_s = velocidad superficial, m³_f/(m²_r · h).
- ΔH_i = cambio de entalpía reacción $i=I, II, III$, kJ/kgmol.
- r_i = rapidez de reacción $i=I, II, III$, kgmol/(kg cat · h).
- η_i = factor de eficiencia para la reacción $i=I, II, III$.
- U = coeficiente global de transferencia de calor, kJ/(m²·h·K).
- d_{Hi} = diámetro interno del tubo del reactor, m.
- T_w = temperatura de pared del tubo, K

• *Ecuación de la conservación del momentum:*

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{f\rho_g u_s^2}{g d_p} \dots\dots\dots (4)$$

donde:

- P = Presión total del gas de proceso, bar.
- f = factor de fricción, para lechos catalíticos.
- u_s = velocidad superficial, m³_f/(m²_r · h).
- g = aceleración de la gravedad, m/h².
- d_p = diámetro equivalente a una esfera de catalizador, m

• *Ecuaciones y definiciones para cada término:*

- Conversión total de CH₄ a productos, x_{CH_4} :

$$x_{CH_4} = \left(\frac{n_{CH_4}^o - n_{CH_4}}{n_{CH_4}^o} \right) \dots\dots\dots (5)$$

- Conversión de CH₄ en CO₂, x_{CO_2} :

$$x_{CO_2} = \left(\frac{n_{CO_2} - n_{CO_2}^o}{n_{CH_4}^o} \right) \dots\dots\dots (6)$$

- Factor de eficiencia para la desaparición del CH₄, η_{CH_4} :

$$\eta_{CH_4} = \frac{\eta_I \cdot r_I + \eta_{III} \cdot r_{III}}{r_I + r_{III}} \dots\dots\dots (7)$$

- Factor de eficiencia para la formación de CO₂, η_{CO_2} :

$$\eta_{CO_2} = \frac{\eta_{II} \cdot r_{II} + \eta_{III} \cdot r_{III}}{r_{II} + r_{III}} \dots\dots\dots (8)$$

- Rapidez de desaparición de CH₄ en la reformación, r_{CH_4} :

$$r_{CH_4} = r_I + r_{III} \dots\dots\dots (9)$$

- Rapidez de formación de CO₂ en la reformación, r_{CO_2} :

$$r_{CO_2} = r_{II} + r_{III} \dots\dots\dots (10)$$

• *Ecuaciones de rapidez intrínseca para cada reacción:*

Para la reacción I:

$$r_I = \frac{k_I}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{K_I} \right) / (DEN)^2 \dots\dots\dots (11)$$

Para la reacción II:

$$r_{II} = \frac{k_{II}}{P_{H_2}} \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{II}} \right) / (DEN)^2 \dots\dots\dots (12)$$

Para la reacción III:

$$r_{III} = \frac{k_{III}}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 \cdot P_{CO_2}}{K_{III}} \right) / (DEN)^2 \dots\dots\dots (13)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \dots\dots (14)$$

donde:

k_i = constante de rapidez de reacción $i=I,II,III$,
 $i=I, III$, $\text{kgmol}\cdot\text{bar}^{0.5}/(\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$,
 $i=II$, $\text{kgmol}/(\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$.

K_i = constante de equilibrio para la reacción $i=I, II, III$,
 $i=I, III$, bar^2 ,
 $i=II$, adimensional.

p_j = presión parcial del componente $j=\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2,$
 CO_2, CO ; en el seno de la fase gaseosa, bar.

DEN = común denominador para las rapidezces de reacción.

$K_{\text{CH}_4}, K_{\text{CO}}, K_{\text{H}_2}$ = Constantes de adsorción para: CH_4, CO y H_2 , bar^{-1} .

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ = Constantes de adsorción disociativa del H_2O .

• *Ecuaciones de las constantes de rapidez para cada reacción:*

$$k_i = A_i * \text{EXP}\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (15)$$

donde:

A_i = factor preexponencial para la constante de rapidez
 Para cada reacción $i=I,II,III$

E_i = energía de activación para cada reacción $i=I, II, III$,
 kJ/kmol

R = constante de los gases, kJ/kmol

T = temperatura, K

Para la reacción I:

$$k_I = 4.22E15 * \text{EXP}\left(\frac{-240,100}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (16)$$

Para la reacción II:

$$k_{II} = 1.955E6 * \text{EXP}\left(\frac{-67,130}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (17)$$

Para la reacción III:

$$k_{III} = 1.02E15 * \text{EXP}\left(\frac{-243,900}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (18)$$

- *Presiones parciales para cada componente i*

$$p_j = \frac{n_j}{n_T} P \quad \dots\dots\dots (19)$$

donde:

- n_j = flujo molar de cada componente j,
j=CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂, O₂, N₂, Ar, kgmol/h.
- n_T = flujo molar total, kmol/h.

- *Balance estequiométrico por componente en función de la conversión:*

1. Metano, CH₄:

$$n_{CH_4} = n_{CH_4}^o * (1 - x_{CH_4}) \quad \dots\dots\dots (20)$$

2. Agua, H₂O:

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^o - n_{CH_4}^o * (x_{CH_4} + x_{CO_2}) \quad \dots\dots\dots (21)$$

3. Monóxido de Carbono, CO:

$$n_{CO} = n_{CO}^o + n_{CH_4}^o * (x_{CH_4} - x_{CO_2}) \quad \dots\dots\dots (22)$$

4. Dióxido de Carbono, CO₂:

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}^o + n_{CH_4}^o * (x_{CO_2}) \quad \dots\dots\dots (23)$$

5. Hidrógeno, H₂:

$$n_{H_2} = n_{H_2}^o + n_{CH_4}^o * (3 \cdot x_{CH_4} + x_{CO_2}) \quad \dots\dots\dots (24)$$

6. Oxígeno, O₂:

$$n_{O_2} = n_{O_2}^o \quad \dots\dots\dots (25)$$

7. Nitrógeno, N₂:

$$n_{N_2} = n_{N_2}^o \quad \dots\dots\dots (26)$$

8. Argón, Ar:

$$n_{Ar} = n_{Ar}^o \quad \dots\dots\dots (27)$$

b) *Leyes de la Termodinámica:*

- *Constante de Equilibrio Químico*^[34]:

$$K_i^o = EXP\left(-\frac{\Delta G_i^o}{R T_o}\right) \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$\begin{aligned} \log(K_i^T) = & \log(K_i^o) + \frac{\Delta H_i^o}{R \cdot T_o} \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) - \frac{\Delta A_i}{R} \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T} - \log\left(\frac{T}{T_o}\right)\right) \\ & + \frac{\Delta B_i}{2} \cdot \left(\frac{T_o}{R}\right) \cdot \left(\frac{T}{T_o} + \frac{T_o}{T} - 2\right) + \frac{\Delta C_i}{6} \cdot \left(\frac{T_o^2}{R} \cdot \left(\frac{T}{T_o}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right) - 3\right) \\ & - \frac{\Delta D_i}{2} \cdot \left(\frac{1}{R \cdot T_o^2}\right) \cdot \left(\left(\frac{T_o}{T}\right)^2 - 2 \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right) + 1\right) \quad \dots\dots\dots (29) \end{aligned}$$

donde:

- K_i^o = constante de equilibrio químico para cada reacción $i=I,II,III$, a la temperatura de referencia T_o .
- K_i^T = constante de equilibrio químico para cada reacción $i=I,II,III$, a temperatura T .
- ΔG_i^o = cambio en la energía libre de Gibbs de formación para cada reacción $i=I, II, III$, a T_o , kJ/kmol·K
- ΔH_i^o = cambio en la entalpía de formación para cada reacción $i=I, II, III$, a T_o , kJ/kmol
- T_o = temperatura de referencia = 298.15 K

$$\Delta G_i^o = \sum_{j=1}^{Nc} (\Delta G_j^o \cdot (v_i)_j) \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$\Delta H_i^o = \sum_{j=1}^{Nc} (\Delta H_j^o \cdot (v_i)_j) \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$\Delta A_i = \sum_{j=1}^{Nc} (Cpa_j \cdot (v_i)_j) \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$\Delta B_i = \sum_{j=1}^{Nc} (Cpb_j \cdot (v_i)_j) \quad \dots\dots\dots (33)$$

^[34] E. Bazúa Rueda, Apuntes de Equilibrio Químico, 1995.

$$\Delta C_i = \sum_{j=1}^{Nc} (Cpc_j \cdot (v_i)_j) \quad \dots\dots\dots (34)$$

$$\Delta D_i = \sum_{j=1}^{Nc} (Cpd_j \cdot (v_i)_j) \quad \dots\dots\dots (35)$$

donde:

Cpa_j = constante a de la ecuación del c_p del componente j.

Cpb_j = constante b de la ecuación del c_p del componente j.

Cpc_j = constante c de la ecuación del c_p del componente j.

Cpd_j = constante d de la ecuación del c_p del componente j.
 $j=CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2, O_2, N_2, Ar.$

$(v_i)_j$ = coeficiente estequiométrico del componente $j=1..Nc$,
 para la reacción $i=I,II,III.$

$(v_i)_j < 0$ si el componente j es reactivo, en la reacción i.

$(v_i)_j > 0$ si el componente j es producto, en la reacción i.

$(v_i)_j = 0$ si el componente j es inerte, en la reacción i.

Tabla 5.1

Coefficientes estequiométricos, $(v_i)_j$, para cada componente j y reacción i.

Reacción	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Ar
I	-1	-1	1	0	3	0	0	0
II	0	-1	-1	1	1	0	0	0
III	-1	-2	0	1	4	0	0	0

ΔG_j^o = cambio en la energía libre de Gibbs de formación
 para cada componente $j=1..Nc$, kJ/kmol·K.

ΔH_j^o = cambio en la entalpía de formación
 para cada componente $j=1..Nc$, kJ/kmol.

Tabla 5.2

Entalpías y Energía Libre de Gibbs de formación^[35]

j	Componente	$\Delta H_j^o, kJ/kgmol$	$\Delta G_j^o, kJ/kgmol \cdot K$
1	CH ₄	-74,520	-50,460
2	H ₂ O	-241,818	-228,572
3	CO	-110,525	-137,169
4	CO ₂	-393,509	-394,359
5	H ₂	0.0	0.0
6	O ₂	0.0	0.0
7	N ₂	0.0	0.0
8	Ar	0.0	0.0

[35] Smith and Vaness, Ingeniería de la Termodinámica, Ed. Mg Graw Hill

- *Ecuaciones de las constantes de adsorción para cada componente, K_j :*

$$K_j = A_j * EXP\left(-\frac{\Delta H_j}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (36)$$

donde:

A_j = factor preexponencial para la constante de adsorción
j=CO, H₂, CH₄, H₂O.

ΔH_j = cambio de entalpía de adsorción para cada componente
j=CO, H₂, CH₄, H₂O, kJ/kmol

Para el CO:

$$K_{CO} = 8.23E-5 * EXP\left(\frac{70,650}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (37)$$

Para el H₂:

$$K_{H_2} = 6.12E-9 * EXP\left(\frac{82,900}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (38)$$

Para el CH₄:

$$K_{CH_4} = 6.65E-4 * EXP\left(\frac{38,280}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (39)$$

Para el H₂O:

$$K_{H_2O} = 1.77E5 * EXP\left(\frac{-88,680}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (40)$$

c) Fenómenos Fundamentales:

- *Propiedades Termofísicas (Cp, ρ)*

- *Ecuaciones para el cp^[36]:*

$$(c_p)_j = Cpa_j + Cpb_j \cdot T + Cpc_j \cdot T^2 + Cpd_j \cdot T^3 \dots\dots\dots (41)$$

$$c_p = \sum_{j=1}^{Nc} \left((c_p)_j \cdot \bar{y}_j \right) \dots\dots\dots (42)$$

$$\bar{y}_j = \frac{n_j}{n_T} \dots\dots\dots (43)$$

Tabla 5.3
Constantes para el (c_p)_j

<i>j</i>	<i>Compo</i>	<i>Cpa/R</i>	<i>Cpb/R</i>	<i>Cpc/R</i>	<i>Cpd/R</i>
1	CH ₄	1.702	9.081E-3	-2.164E-6	0.0
2	H ₂ O	3.470	1.450E-3	0.0	0.121E5
3	CO	3.376	0.557E-3	0.0	-0.031E5
4	CO ₂	5.457	1.045E-3	0.0	-1.157E5
5	H ₂	3.249	0.422E-3	0.0	0.083E5
6	O ₂	3.693	0.506E-3	0.0	-0.227E5
7	N ₂	3.280	0.593E-3	0.0	0.040E5
8	Ar	20.8	0.0	0.0	0.0

- *Ecuaciones para la densidad del gas (a 40 bar), ρ_g:*
Determinadas por el simulador Aspen Plus 9.3-2

$$\rho_j = a_j \cdot T^{b_j} \dots\dots\dots (44)$$

$$\rho_g = \sum_{j=1}^{Nc} \left(\rho_j \cdot \bar{y}_j \right) \dots\dots\dots (45)$$

Tabla 5.4
Constantes para la densidad, ρ_j

<i>j</i>	<i>Compo</i>	<i>A_j</i>	<i>b_j</i>
1	CH ₄	5,019.67	-0.993335
2	H ₂ O	8,783.04	-1.055564
3	CO	8,606.23	-0.990632
4	CO ₂	14,284.06	-0.998573
5	H ₂	634.84	-0.993777
6	O ₂	10,022.98	-0.993163
7	N ₂	8615.63	-0.990745
8	Ar	12,557.6	-0.993675

^[36] Idem. [35]

- *Propiedades de transporte* (μ, U, λ_g, f):
- *Ecuaciones para la viscosidad del gas (a 40 bar), μ , [kg/mh]:*
 Determinadas con el simulador Aspen Plus 9.3-2

$$\mu_j = 3.6 \cdot a_j \cdot T^{b_j} \quad \dots\dots\dots (46)$$

$$\mu = \sum_{j=1}^{N_c} (\mu_j \cdot \bar{y}_j) \quad \dots\dots\dots (47)$$

Tabla 5.5
Constantes para la viscosidad, μ_j

<i>j</i>	<i>Compo</i>	<i>a_j</i>	<i>B_j</i>
1	CH ₄	2.723809E-4	0.668129
2	H ₂ O	9.095646E-5	0.866491
3	CO	4.389140E-4	0.650177
4	CO ₂	2.788493E-4	0.721113
5	H ₂	1.912046E-4	0.656145
6	O ₂	5.229046E-4	0.656405
7	N ₂	4.639082E-4	0.649172
8	Ar	5.934409E-4	0.654172

- *Ecuaciones para el Calculo del Coeficiente global de transferencia de calor, U [kJ/(m²hk)]*

$$\frac{1}{U} = \frac{d_{ii}}{2\lambda_{st}} \cdot \ln\left(\frac{d_{re}}{d_{ii}}\right) + \frac{1}{\alpha_i} \quad \dots\dots\dots (48)$$

$$\alpha_i = \frac{8 \cdot \lambda_{er} \cdot \alpha_w}{8 \cdot \lambda_{er} + \alpha_w d_{ii}} \quad \dots\dots\dots (49)$$

$$\alpha_w = \alpha_w^o + 0.033 \text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot \frac{\lambda_g}{d_p} \quad \dots\dots\dots (50)$$

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^o + 0.14 \cdot \lambda_g \cdot \text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot \frac{\lambda_g}{d_p} \quad \dots\dots\dots (51)$$

$$\alpha_w^o = \frac{10.21 \cdot \lambda_{er}^o}{(d_i)^{4/3}} \quad \dots\dots\dots (52)$$

λ_{er}^o es calculada por la ecuación de Kunni y Smith (1960)^[37]

^[37] Idem [33].

- *Ecuaciones para la conductividad térmica del gas (a 40 bar), λ_g , [kJ/(m²hk)]:*

Determinadas con el simulador Aspen Plus 9.3-2

$$\lambda_j = 3.6 \cdot (a_j + b_j \cdot T + c_j \cdot T^2 + d_j \cdot T^3) \quad \dots\dots\dots (53)$$

$$\lambda_g = \sum_{j=1}^{Nc} (\lambda_j \cdot \bar{y}_j) \quad \dots\dots\dots (54)$$

Tabla 5.6
Constantes para la conductividad térmica

j	Compo	Aj·10 ³	Bj·10 ⁵	Cj·10 ⁷	Dj·10 ¹¹
1	CH ₄	-1.869	8.72	1.179	-3.614
2	H ₂ O	7.341	-1.013	1.801	-9.1
3	CO	0.567	9.125	-0.352	0.8199
4	CO ₂	-7.215	8.015	0.05477	-1.053
5	H ₂	-8.099	6.689	-4.158	15.62
6	O ₂	-0.327	9.966	-0.3743	0.9732
7	N ₂	0.391	9.816	-0.5067	-1.504
8	Ar	2.714	5.54	-0.2178	0.5528

- *Ecuaciones para el Calculo del factor de fricción de Ergun^[38], f*

$$f = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \left(1.75 + \frac{180 \cdot (1 - \varepsilon)}{Re} \right) \quad \dots\dots\dots (55)$$

Las ecuaciones para el modelo Saraf son las siguientes:

$$\eta_{CH_4} r_{CH_4} = 127 \cdot \sqrt{P \cdot \frac{760}{750}} \exp\left(\frac{-36753}{R \cdot T}\right) \left(\bar{y}_{CH_4} - \frac{\left(\bar{y}_{H_2}^{-3} \cdot \bar{y}_{CO}^{-2} \left(P \cdot \frac{760}{750} \right)^2 \right)}{K_I \bar{y}_{H_2O}} \right) \dots\dots\dots (56)$$

$$\eta_{CO_2} r_{CO_2} = \sqrt{P \cdot \frac{760}{750}} \exp\left(\frac{-58153.5}{R \cdot T} - 8.02\right) \left(\bar{y}_{CO} - \frac{\left(\bar{y}_{H_2}^{-3} \cdot \bar{y}_{CO_2}^{-2} \right)}{K_{II} \bar{y}_{H_2O}} \right) \dots\dots\dots (57)$$

En unidades y nomenclatura congruente con las ecuaciones (1) y (2), correspondientes al balance de materia, donde: \bar{y}_j es la fracción mol del componente j.

[38] Idem. [33] pp. 405-407.

5.2.3. Validación del Modelo Cinético.

Simulación del Reformador Primario de la planta de amoniaco No. 7:

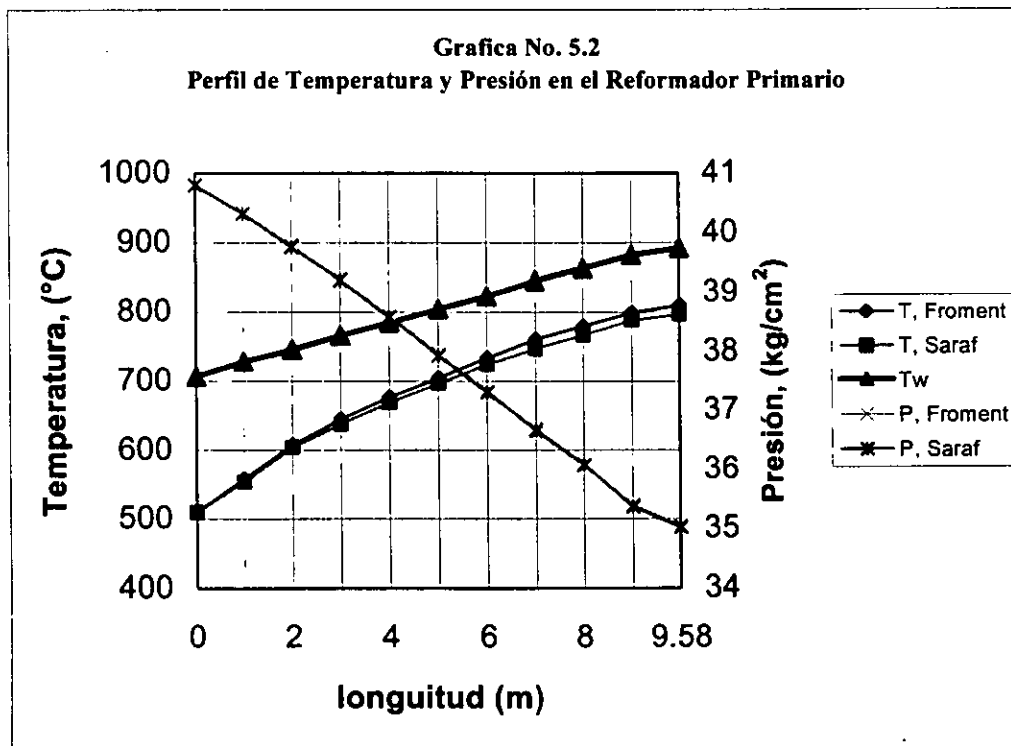
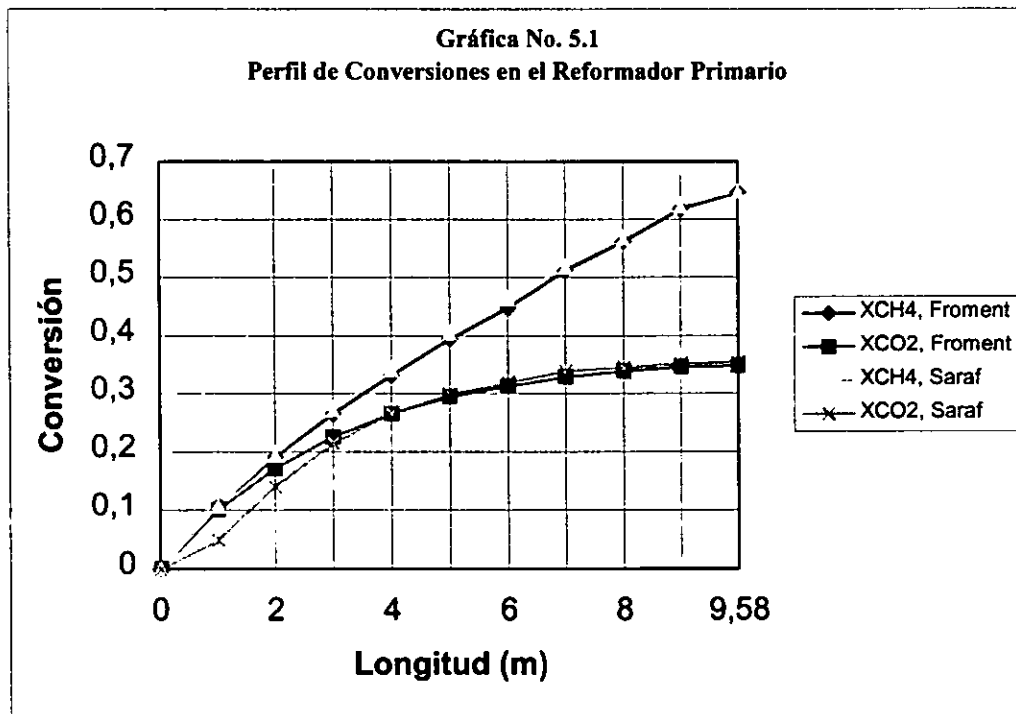
Datos de entrada:

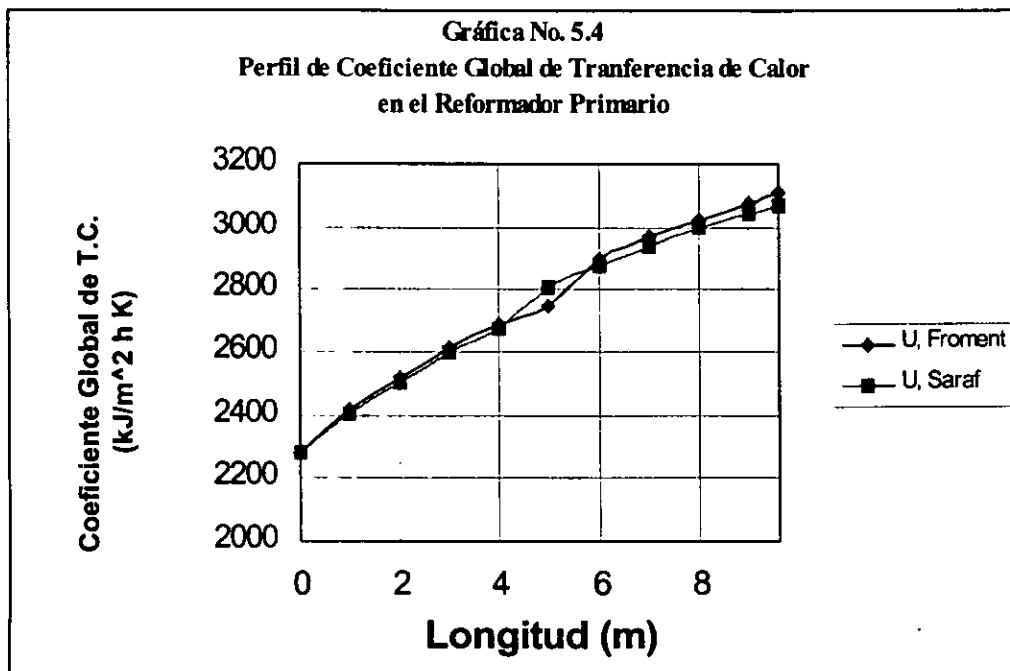
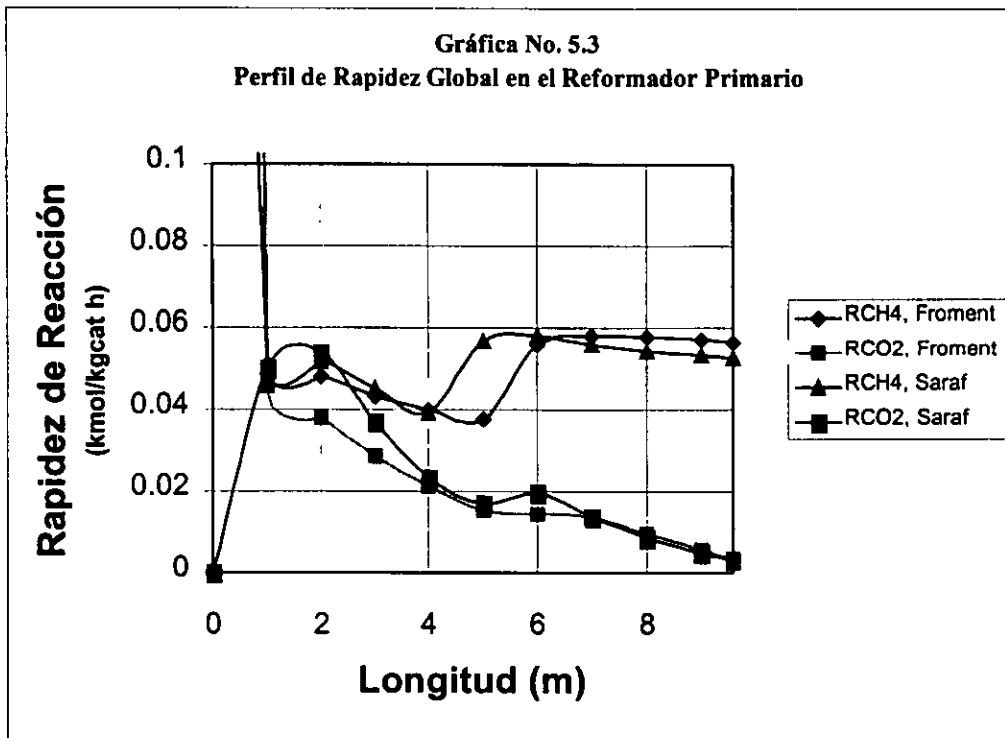
Tabla 5.7
Datos del Reformador Primario

Longitud total, m	9.58
Conversión de metano, X_{CH_4}	0.0
Conversión de CO_2 , X_{CO_2}	0.0
Temperatura, °C	510
Presión, kg/cm^2 abs.	40.03
Diámetro interno del tubo, m	0.07112
Diámetro externo del tubo, m	0.11557
Número de tubos	504
Flujo molar CH_4 , $kgmol/h$	1565.8
Flujo molar H_2O , $kgmol/h$	5910.76
Flujo molar CO , $kgmol/h$	0.0
Flujo molar CO_2 , $kgmol/h$	1.3152
Flujo molar H_2 , $kgmol/h$	50.938
Flujo molar N_2 , $kgmol/h$	16.96
Flujo molar Ar, $kgmol/h$	0.2277
Sección I : Z=0.0 a 5.56 m	
Diámetro de partícula, m	8.176e-3
Densidad del lecho, kg/m^3	1350.7
Sección II : Z=5.56 a 9.58 m	
Diámetro de partícula, m	9.49e-3
Densidad de lecho, kg/m^3	809.73

Tabla 5.8
Condiciones de salida de los tubos del Reformador Primario

Modo de calculo:	Diseño	Aspen	Froment	Saraf
Conversión de metano, X_{CH_4}	0.6465	0.6465	0.6459	0.6472
Conversión de CO_2 , X_{CO_2}			0.3488	0.3546
Temperatura, °C	810	810	811	797.6
Presión, kg/cm^2 abs.	35	35	35.05	35.02
Flujo molar CH_4 , $kgmol/h$	588.9	588.93	589.78	587.5
Flujo molar H_2O , $kgmol/h$	4248.3	4216.15	4253.63	4241.7
Flujo molar CO , $kgmol/h$	538.23	505.68	494.86	487.5
Flujo molar CO_2 , $kgmol/h$	652.9	595.77	582.4	592.05
Flujo molar H_2 , $kgmol/h$	3864.98	3898.7	3860.0	3876
Flujo molar N_2 , $kgmol/h$	16.96	16.69	16.96	16.96
Flujo molar Ar, $kgmol/h$	0.227	0.227	0.227	0.2277





Simulación del Reformador Secundario de la planta de amoníaco No. 7:

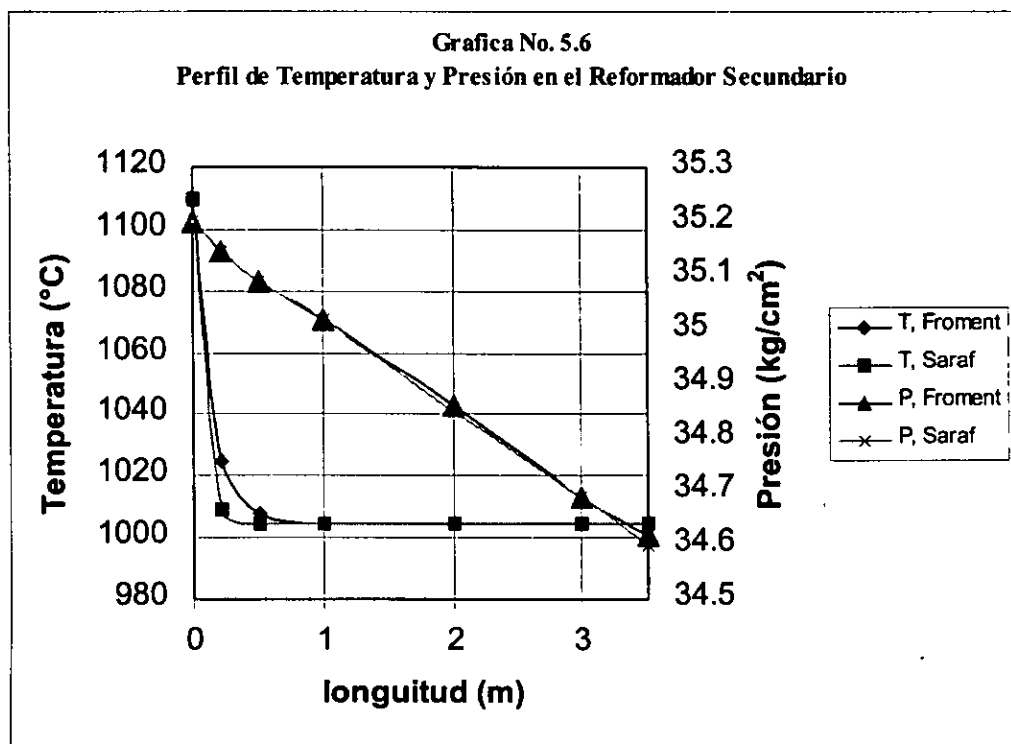
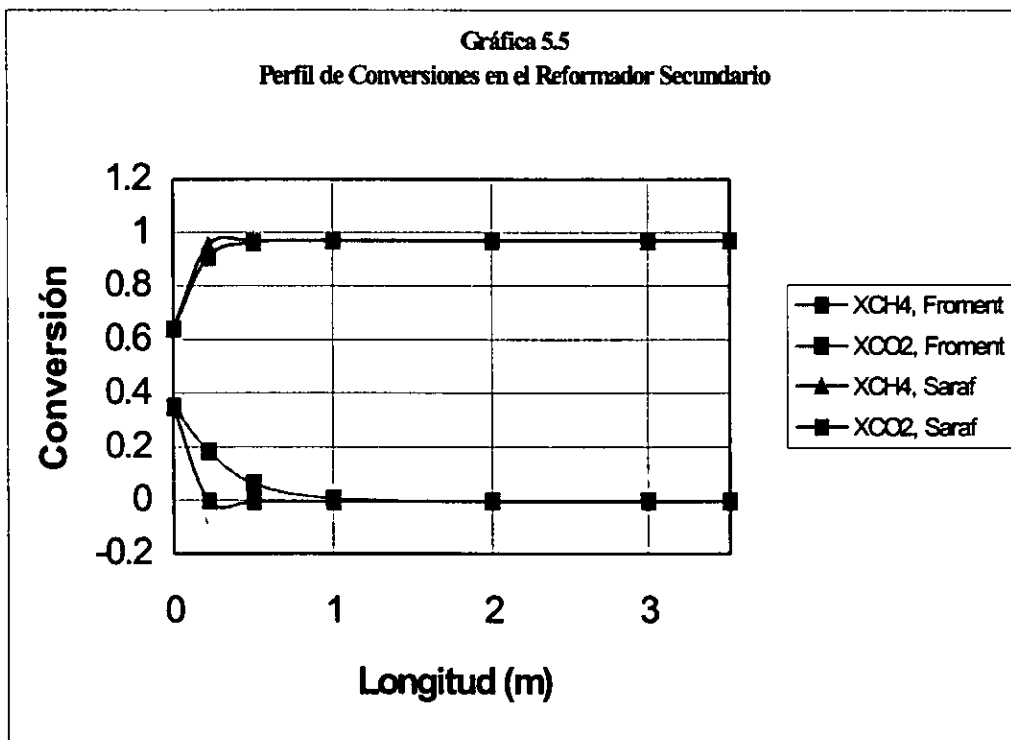
Datos de entrada:

Tabla 5.9
Datos del Reformador Secundario

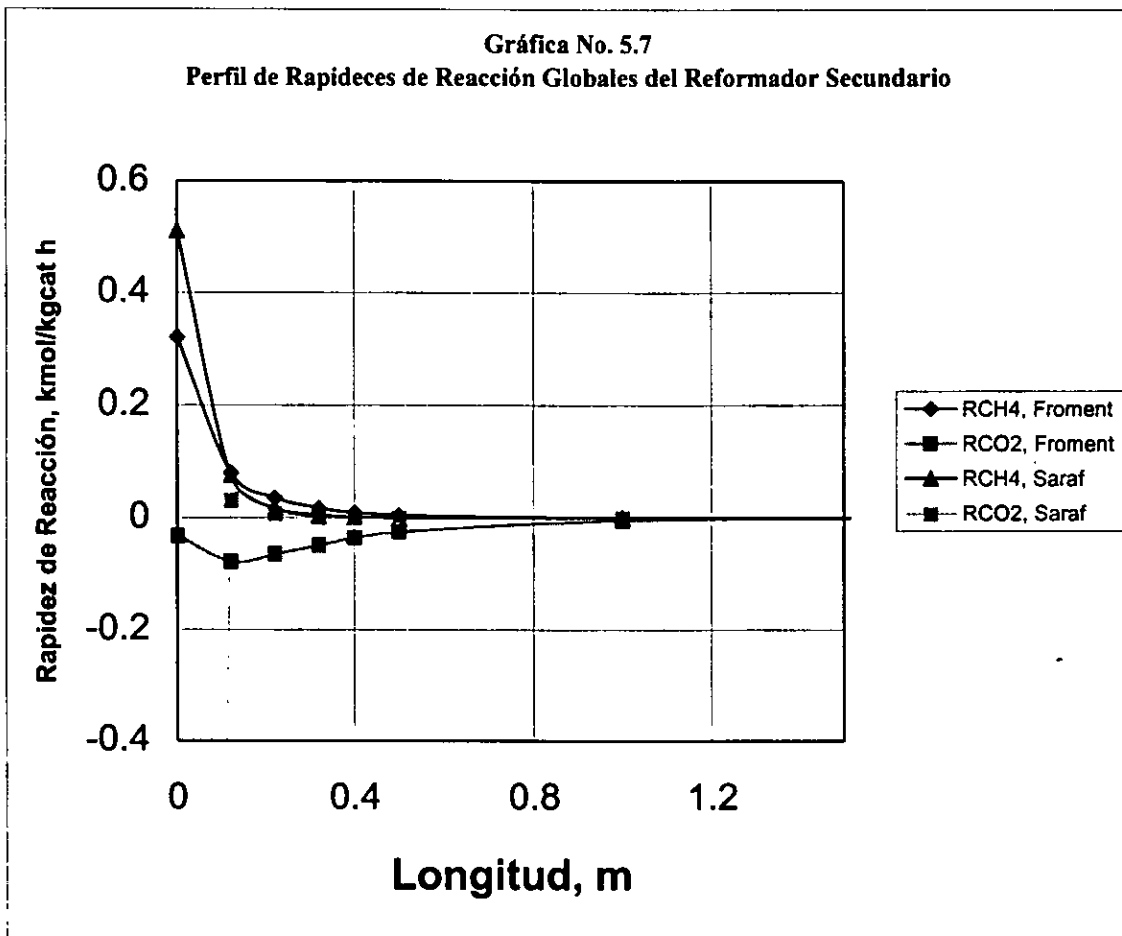
Longitud total, m	3.517
Conversión de metano, X_{CH_4}	0.6465
Conversión de CO_2 , X_{CO_2}	0.3488
Temperatura, °C	1100
Presión, kg/cm^2 abs.	35
Diámetro interno del tubo, m	3.734
Flujo molar CH_4 , $kgmol/h$	578.6
Flujo molar H_2O , $kgmol/h$	5155.15
Flujo molar CO , $kgmol/h$	482.16
Flujo molar CO_2 , $kgmol/h$	629.67
Flujo molar H_2 , $kgmol/h$	2991.9
Flujo molar N_2 , $kgmol/h$	1821
Flujo molar Ar, $kgmol/h$	23.36
Sección I : Z=0.0 a 0.61 m (Cat:Cromo)	
Diámetro de partícula, m	0.01565
Densidad del lecho, kg/m^3	1041
Sección II : Z=0.61 a 3.517 m (Cat: Niquel)	
Diámetro de partícula,	0.01143
Densidad de lecho, kg/m^3	801

Tabla 5.10
Condiciones de salida del Reformador Secundario

Modo de calculo:	Diseño	Aspen	Froment	Saraf
Conversión de metano, X_{CH_4}	0.97	0.97	0.97016	0.9695
Conversión de CO_2 , X_{CO_2}			-0.0028	-0.0031
Temperatura, °C	1004	1004	1004	1004
Presión, kg/cm^2 abs.	34.6	34.6	34.63	34.63
Flujo molar CH_4 , $kgmol/h$	17.26	17.61	17.26	17.61
Flujo molar H_2O , $kgmol/h$	4595	4596	4595	4596
Flujo molar CO , $kgmol/h$	1045	1045	1045	1045
Flujo molar CO_2 , $kgmol/h$	628	627.8	628	627.8
Flujo molar H_2 , $kgmol/h$	4674	4673	4674	4673
Flujo molar N_2 , $kgmol/h$	1821	1821	1821	1821
Flujo molar Ar, $kgmol/h$	23.36	23.36	23.36	23.36



Gráfica No. 5.7
 Perfil de Rapideces de Reacción Globales del Reformador Secundario



Conclusiones de la validación del modelo:

El modelo cinético desarrollado en la presente tesis, reproduce satisfactoriamente el comportamiento para los reformadores primario y secundario de la planta de Amoniaco No. 7 como se muestra en las tablas 5.8 y 5.10.

El modelo de rapidez de Froment presenta pequeñas discrepancias comparado con el de Saraf, como se observa en las gráficas 5.1 a 5.7, sin embargo se utiliza el modelo de Saraf para el dimensionamiento del reformador intercambiador y evaluación del reformador secundario, por no tener incertidumbre en los valores de los factores de eficiencia como en el modelo de Froment y además porque se reporta que es válido para describir el comportamiento del reformador secundario.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el reformador secundario tiene un volumen mucho mayor al requerido. Una variación podría ser el que dicho reformador, tiene una capa superior de catalizador de cromo (0.6 m de altura) del cuál no se dispone de la cinética para su modelamiento, por lo que se considero como catalizador de níquel. Aun con ésta consideración este reformador resulta sobrado en un 143 % ya que se alcanza un estado estable en una altura de 1.2 m aproximadamente y se dispone de una altura de catalizador de níquel de 2.92 m.

El reformador secundario tiene el doble de volumen con respecto al reformador primario y convierte alrededor del 37% del metano alimentado, además opera a una mayor temperatura que beneficia a la cinética, este sobredimensionamiento puede deberse a que debido a su gran diámetro de 3.7 m no haya una distribución uniforme del fluido en todo el lecho catalítico (existan zonas no utilizadas) y para asegurar una conversión total, se usa un mayor volumen de catalizador, además de amortiguar las variaciones de las cargas.

5.2.4. Dimensionamiento.

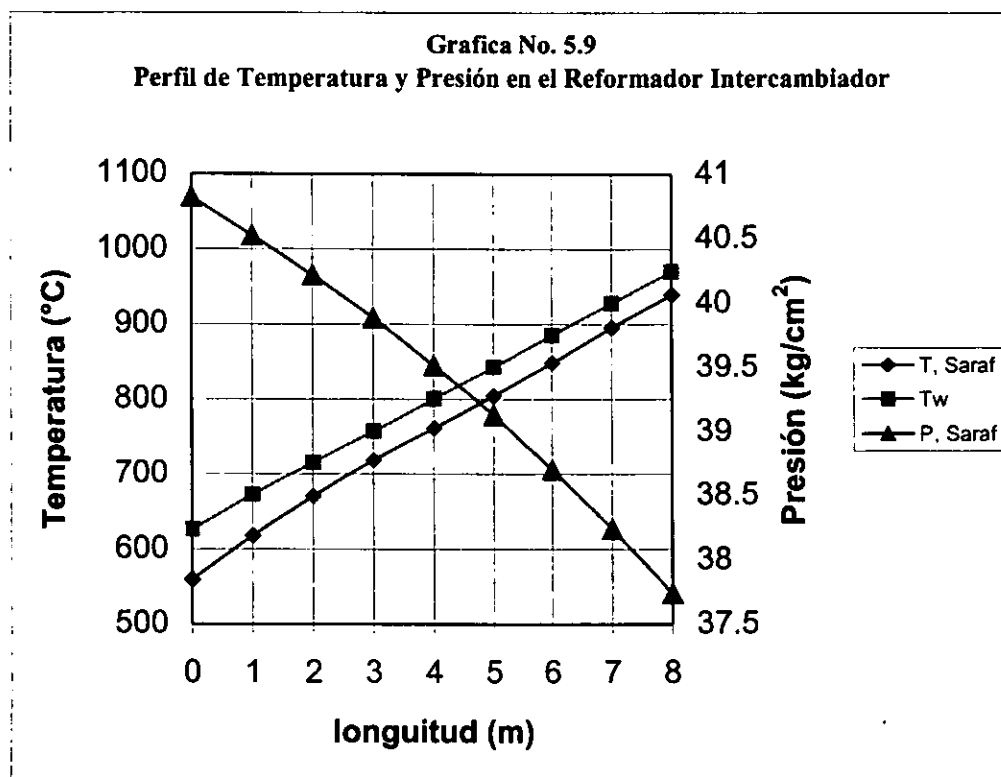
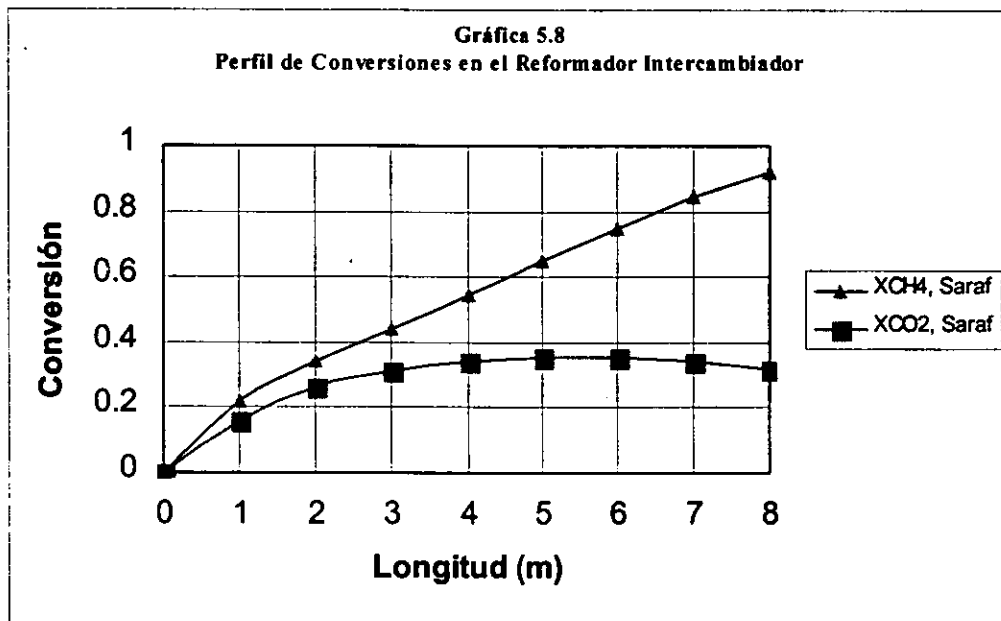
*Dimensionamiento del Reformador Intercambiador 101-B**Datos de entrada:*

Tabla 5.11
Datos del Reformador Intercambiador

Longitud total, m	8.0
Volumen, m ³	5.64
Área de T. C., m ²	750
Longitud total, m	8.0
Conversión de metano, X _{CH₄}	0.0
Conversión de CO ₂ , X _{CO₂}	0.0
Temperatura, °C	560
Presión, kg/cm ² abs.	40.05
Diámetro interno del tubo, m	0.041
Diámetro externo del tubo, m	0.055
Número de tubos	540
Flujo molar CH ₄ , kgmol/h	519.5
Flujo molar H ₂ O, kgmol/h	1870
Flujo molar CO, kgmol/h	0.0
Flujo molar CO ₂ , kgmol/h	0.4051
Flujo molar H ₂ , kgmol/h	14.26
Flujo molar N ₂ , kgmol/h	4.75
Flujo molar Ar, kgmol/h	0.063
Diámetro de partícula, m	8.176e-3
Densidad del lecho, kg/m ³	1350.7

Tabla 5.12
Condiciones de salida de los tubos del Reformador Intercambiador

Modo de calculo:	Aspen	Saraf
Conversión de metano, X _{CH₄}	0.95	0.917
Conversión de CO ₂ , X _{CO₂}		0.302
Temperatura, °C	940	940
Presión, kg/cm ² abs.	36.8	37.7
Flujo molar CH ₄ , kgmol/h	20.95	45.87
Flujo molar H ₂ O, kgmol/h	1213.6	1228.5
Flujo molar CO, kgmol/h	342	305.7
Flujo molar CO ₂ , kgmol/h	157.4	168.3
Flujo molar H ₂ , kgmol/h	1654.81	1603
Flujo molar N ₂ , kgmol/h	4.74	4.75
Flujo molar Ar, kgmol/h	0.063	0.063
Fuga de metano, % mol base seca	1.00	2.155



Evaluación del Reformador Secundario 103-D, con la carga propuesta.

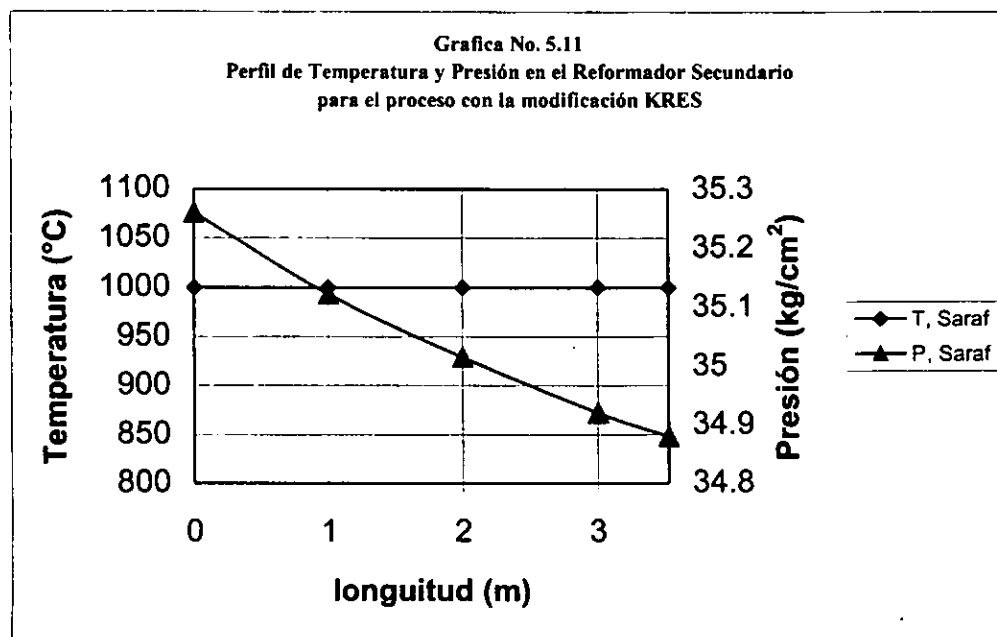
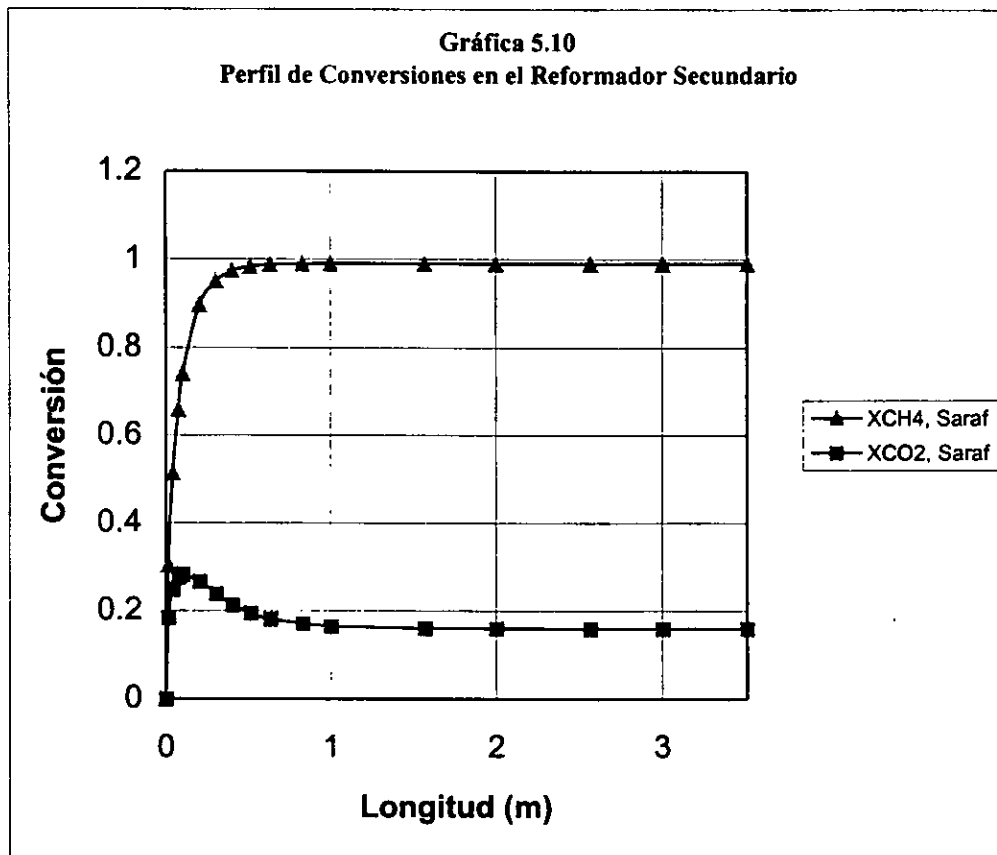
Datos de entrada:

Tabla 5.13
Datos del Reformador Secundario
Con la Modificación Propuesta KRES

Longitud total, m	3.517
Conversión de metano, X_{CH_4}	0.0
Conversión de CO_2 , X_{CO_2}	0.0
Temperatura, °C	1000
Presión, Kg/cm ² , abs.	35.26
Diámetro interno del tubo, m	3.734
Flujo molar CH_4 , kgmol/h	939.7
Flujo molar H_2O , kgmol/h	4433.3
Flujo molar CO , kgmol/h	0.0
Flujo molar CO_2 , kgmol/h	399.26
Flujo molar H_2 , kgmol/h	0.0
Flujo molar N_2 , kgmol/h	1817
Flujo molar Ar, kgmol/h	23.29
Sección I : Z=0.0 a 0.61 m (Cat:Cromo)	
Diámetro de partícula, m	0.01565
Densidad del lecho, kg/m ³	1041
Sección II : Z=0.61 a 3.517 m (Cat: Níquel)	
Diámetro de partícula,	0.01143
Densidad de lecho, kg/m ³	801

Tabla 5.14
Condiciones de salida del Reformador Secundario
Con la Modificación Propuesta KRES

Modo de calculo:	Aspen	Saraf
Conversión de metano, X_{CH_4}	0.991	0.9907
Conversión de CO_2 , X_{CO_2}		0.159
Temperatura, °C	1000	1000
Presión, kg/cm ² abs.	34.28	34.188
Flujo molar CH_4 , kgmol/h	8.0	8.68
Flujo molar H_2O , kgmol/h	3397.6	3352
Flujo molar CO , kgmol/h	778	781
Flujo molar CO_2 , kgmol/h	553	549
Flujo molar H_2 , kgmol/h	2899	2943
Flujo molar N_2 , kgmol/h	1816.6	1816.6
Flujo molar Ar, kgmol/h	23.36	23.36
Fuga de Metano, %mol base seca	0.016	0.14



5.2.5 Comparación de los resultados con los reportados por la M.W. Kellogg.

Reformador Intercambiador:

a) Simulación en Aspen.

Para el caso de la simulación del reformador intercambiador en Aspen se considero como un reactor al equilibrio y a diferencia de los demás reformadores, éste se simuló con una temperatura de aproximación de 30 °C, es decir que el cálculo de las composiciones al equilibrio se hace a 30 °C más que la temperatura de salida del reformador y de ésta manera se ajustó la fuga de metano a 1.0 % mol base seca a la salida de los tubos, que es la reportada por la M.W. Kellogg^[39]. Lo anterior hace suponer que el catalizador del reformador intercambiador es diferente al del utilizado por el reformador primario convencional ya que no tienen el mismo comportamiento, (según el equilibrio químico a la temperatura de salida de 940 °C el mínimo de metano residual es de 2.15 % mol base seca). La unión entre el efluente de los tubos del reformador intercambiador mencionado anteriormente y el efluente del reformador secundario produce un efecto de dilución, obteniéndose una fuga de metano de 0.35 % mol base seca que es muy similar respecto al reportado de 0.3 % mol base seca, como se muestra en la tabla de 5.16.

b) Simulación en el modelo cinético Saraf.

Para este caso se observa discrepancia de la fuga de metano determinada, con respecto a los valores reportados por la M.W. Kellogg, ya que se obtienen un metano residual de 0.65 % mol base seca mientras que el reportado es de 0.3 % mol base seca, esta variación puede deberse al catalizador como ya se ha mencionado, pero para los fines de la presente tesis sólo se requiere de un volumen aproximado para el estudio económico.

Tabla 5.16
Condiciones de salida del Reformador Intercambiador

Modo de calculo:	Modelo De M.W. Kellogg	Simulador Aspen	Modelo Saraf
% mol CH ₄ , base seca	0.3	0.35	0.65
% mol CO, base seca	11.67	13.56	13.12
% mol CO ₂ , base seca	9.84	8.6	8.66
% mol H ₂ , base seca	51.14	55.14	54.91
% mol N ₂ , base seca	26.18	22.06	22.0
% mol Ar, base seca	0.46	0.28	0.28

Reformador Secundario:

En la Tabla 5.15 se muestra una comparación de los resultados obtenidos con los reportados por Kellogg del reformador secundario, se observan pequeñas variaciones, tanto con los resultados del simulador aspen como con los resultados del modelo cinético desarrollado en la presente tesis.

Tabla 5.15
Condiciones de salida del Reformador Secundario
Con la Modificación Propuesta KRES

Modo de calculo:	Modelo De M.W. Kellogg	Simulador Aspen	Modelo Saraf
% mol CH ₄ , base seca	0.03	0.13	0.14
% mol CO, base seca	11.23	12.79	12.69
% mol CO ₂ , base seca	9.89	9.09	8.93
% mol H ₂ , base seca	44.47	47.69	47.85
% mol N ₂ , base seca	33.78	29.89	29.54
% mol Ar, base seca	0.59	0.38	0.38

5.2.6. Discusión del Dimensionamiento:

Dimensionamiento del Reformador Intercambiador 109-D:

El volumen determinado para el reformador intercambiador fue de 5.64 m³ que corresponde a una tercera parte del volumen del reformador primario del proceso convencional, mientras que el área de transferencia de calor determinada fue de 750 m² que corresponde al 43 % del área de transferencia del reformador primario, esto es acorde con lo esperado ya que se alimenta 28% de la carga original por lo que el volumen de catalizador requerido cambia proporcionalmente, sin embargo el flux de transferencia de calor es menor para este caso, por lo que se requiere de una mayor área de transferencia y esto a su vez se manipula con un mayor número de tubos de un menor diámetro.

Evaluación del Reformador Secundario 103-D

Para el caso del reformador secundario, se tienen 2 variantes: se alimenta una mayor carga de metano a reformar y se alimenta una mayor cantidad de oxígeno, sin embargo las reacciones de reformación (endotérmicas) aumentan en la misma proporción que las reacciones de combustión (exotérmicas) teniendo un perfil de temperatura similar al reformador secundario del proceso convencional. No obstante, el modelo desarrollado no describe las reacciones de combustión y para evaluarlo se hicieron las siguientes consideraciones:

1) Temperatura constante en el reformador secundario, correspondiente a la temperatura de salida del reformador. Esta consideración debe dar como resultado un mayor volumen de catalizador al real requerido por afectar directamente al valor de las constantes de rapidez de reacción, las cuales varían exponencialmente con la temperatura.

2) Que el oxígeno a la entrada del lecho catalítico está totalmente agotado. Esta consideración debe dar como resultado también un mayor volumen ya que se maneja una menor concentración de metano y por lo tanto la rapidez de reacción de reformación disminuye; sin embargo no tiene tanto impacto como el efecto de la temperatura.

Con a las consideraciones anteriores y los resultados obtenidos, se determino que el reformador secundario opera sin ningún problema con la carga propuesta y aún resulta sobrado en un 100%.

ESTUDIO ECONÓMICO

En éste capítulo se tienen por objetivos: Determinar la inversión total aproximada que implica la modificación propuesta KRES, los costos de producción para el proceso actual y propuesto así como los parámetros de evaluación de proyectos.

La inversión inicial comprende la adquisición de los activos fijos o tangibles y diferidos o intangibles, necesarios para llevar a cabo la instalación e iniciar las operaciones, con excepción del capital de trabajo.

Para llevar acabo la estimación de la inversión, se utilizó la información obtenida en el capítulo No. 5, donde fueron estimadas de manera preliminar las dimensiones de los equipos de proceso requeridas para costear los equipos. Para ello se utilizó el método de escalamiento de las "6 décimas", teniendo como referencia un precio de un equipo para cierta capacidad. Cabe mencionar que en el caso de la planta separadora de oxígeno, el costo fue proporcionado por CRYOINFRA para 1996, donde se considera la licencia de tecnología, ingeniería básica, ingeniería de detalle, construcción, etc. Con los índices Marshall & Swift se actualizaron los costos de los equipos a 1 año de 1997.

Posteriormente haciendo uso de un método de estimación de inversión por porcentajes, se estimó la inversión que se tendrá que hacer para llevar acabo este proyecto con una incertidumbre de +/-25%.

6.1. Estimación de la Inversión.

A continuación en la tabla No. 6.1 se muestran los resultados de la estimación de la inversión, determinados con el paquete de Ingeniería Económica "Qestimate", la especificación de cada equipo se muestra en detalle en el capítulo 5.

Tabla 6.1
Costos de Inversión en Equipo por "Qestimate"

Clave	Servicio	Costo, USD'97
104-B	Calentador de Proceso	1'209,000
106-J	Compresor de oxígeno	1'006,250
101-P	Caldera Paquete	1'729,000

Reformador Intercambiador:

El costo del reformador intercambiador se determino como un cambiador de coraza y tubos del cuál se agrego el 10 % por costo de la chaqueta de agua, se conoce que un cambiador de coraza y tubos con un área de 9.3 m² tiene un costo de 21,700 USD^[39], se tiene que el reformador intercambiador tiene un área de 750 m², su costo se determino por escalamiento de la siguiente manera:

$$\text{Costo}_A = \text{Costo}_B \left(\frac{\text{Capacidad}_A}{\text{Capacidad}_B} \right)^{0.6}$$

$$\text{Costo del reformador}_{1985} = 21,700 \text{USD}_{1985} \left(\frac{750 \text{m}^2}{9.3 \text{m}^2} \right)^{0.6} = 302,278 \text{USD}_{1985}$$

considerando el costo de la chaqueta:

$$\text{Costo del reformador}_{1985} = 332,505 \text{USD}_{1985}$$

corrigiendo por indice de Marshall & Swift^[40]:

$$\text{Costo del reformador}_{1997} = 318,224 \text{USD}_{1985} \left(\frac{1055.6_{1997}}{1000_{1985}} \right) = 350,992 \text{USD}_{1997}$$

el costo anterior corresponde a un material de acero al carbón, para corregir a material de HK-40, se multiplica por 2.5 reportado por Qestimate, quedando:

$$\text{Costo del reformador}_{1997} = 350,992 \cdot (2.5) = 877,480 \text{USD}_{1997}$$

$\text{Costo del reformador} = 877,480 \text{USD}_{1997}$

Unidad separadora de aire:

Una planta de oxígeno con capacidad de 144 ton/día, fue valuada en 15 millones de dólares para 1996^[41], este costo incluye instalación, en el proceso propuesto KRES, se requiere una capacidad de 258 ton/día, el costo de esta última se determino de la siguiente manera:

$$\text{Costo de la planta}_{1996} = 15'000,000 \text{ USD}_{1996} \left(\frac{257 \text{ ton}}{144 \text{ ton}} \right)^{0.6} = 21'230,000 \text{ USD}_{1996}$$

Y corregido para 1997 por índices de Marshall & Swift, se tiene:

$$\text{Costo de la planta}_{1997} = 21'230,000 \text{ USD}_{1996} \left(\frac{1055.6_{1997}}{1036.9_{1996}} \right) = 21'610,000 \text{ USD}_{1997}$$

$\text{Costo de la planta} = 21'610,000 \text{ USD}_{1997}$

En la tabla 6.2 se muestra el costo total por equipo de proceso y en la tabla 6.3 se presenta la inversión total para la modificación.

Tabla No. 6.2
Costo Total de Equipos de Proceso
Para la modificación KRES

Clave	Servicio	Costo
104-B	Calentador de Proceso	1'209,000
106-J	Compresor de Oxígeno	1'006,250
101-P	Caldera Paquete	1'729,000
109-D	Reformador Intercambiador	877,480
Costo Total de Equipo de Proceso		4'821,730
Costo Total de la Unidad separadora de aire		21'610,000

TABLA 6.3
ESTIMACIÓN DE INVERSIÓN TOTAL

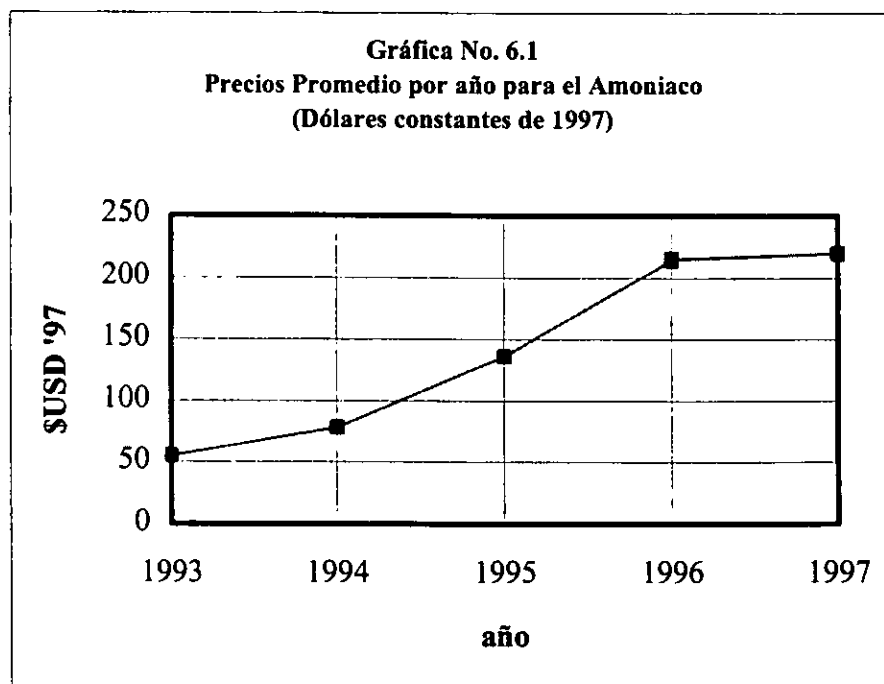
CONCEPTO	\$ USD'97
EQUIPO DE PROCESO	4,821,730.00
INSTALACIÓN DEL EQUIPO DE PROCESO (39%)	1,880,474.70
INSTRUMENTACIÓN (INSTALADA, 28%)	1,350,084.40
TUBERÍA (31%)	1,494,736.30
INSTRUMENTACIÓN ELÉCTRICA (10%)	482,173.00
TOTAL COSTOS DIRECTOS DE LA PLANTA	10,029,198.40
LICENCIA DE TECNOLOGÍA (8%)	385,738.40
INGENIERÍA Y SUPERVISIÓN (32%)	1,542,953.60
TOTAL COSTOS INDIRECTOS	1,928,692.00
COSTO DE LA PLANTA DE OXÍGENO	21,610,000.00
COSTO TOTAL DIRECTO E INDIRECTO + COSTO DE LA PLANTA DE OXÍGENO	33,953,628.80
CONTINGENCIAS (10% DEL TOTAL)	3,395,362.88
INVERSIÓN TOTAL	37,348,991.68

6.2. Precios de productos y Servicios.

Tabla No. 6.4
Precios de productos y servicios.

	Descripción	\$USD'97	Unidad
Materias primas	Gas natural	105	Ton
	Vapor de media presión	8.5	Ton
Productos	Amoniaco	219	Ton
	Anhídrido carbónico	7.18	Ton
	Nitrógeno	840	Ton
Servicios	Gas combustible	0.08825	m ³ n
	Agua de Enfriamiento	0.034	m ³
	Energía eléctrica	0.03	Kwh
	Vapor de media presión	8.5	Ton

El precio del amoniaco para los últimos 5 años se muestra en la gráfica 6.1 en dólares constantes de 1997, se observa una tendencia a aumentar.



6.3. Estimación de los costos de producción.

6.3.1. Variación en el consumo de servicios.

Tabla 6.5
Variación del consumo de servicios.

Concepto	Proceso Convencional	Planta de Oxígeno	Compresor de Oxígeno	Proceso KRES	Unidad
Gas natural proceso	649.2			714.2	Ton/día
Gas combustible	577,238			377,106	m ³ /día
Agua de Enfriamiento	491,368	1,894		493,262	m ³ /día
E. Eléctrica	2,109	12,628	1222	15,959	Kwh
Vapor de Media	674.5			495.5	Ton/día
Catalizador	2,264			2,144	\$USD/día

6.3.2. Costo de producción unitario del proceso actual.

Producción de Amoniaco: 1402 ton/día.

Días de un año: 330 días (factor de servicio=0.9).

Tabla No. 6.6
Costo de Producción Unitario para el Proceso Actual.

COSTO DE MATERIA PRIMA					
DESCRPCIÓN	UNIDAD	UNIDAD/DIA	USD/UNIDA	USD TOTAL/AÑ	\$USD/TON NH3
GAS NATURAL PROCES	TON	649.20	105.00	22,494,780.00	48.62
			TOTAL	22,494,780.00	48.62
COSTOS DE SERVICIOS AUXILIARES					
DESCRPCIÓN	UNIDAD	UNIDAD/DIA	USD/UNIDA	USD TOTAL/AÑ	\$USD/TON NH3
GAS COMBUSTIBLE	M ³	577,238.00	0.088	16,810,613.66	36.33
AGUA DE ENF.	M3	491,368.00	0.034	5,513,148.96	11.92
VAPOR DE M. P.	TON	674.50	8.50	1,891,972.50	4.09
ENERGÍA ELECT.	KWh	2,109.00	0.030	20,879.10	0.05
			TOTAL	24,236,614.22	52.39
COSTOS DE SUSTANCIAS QUIMICAS					
DESCRPCIÓN				\$USD TOTAL/AÑ	\$USD/TON NH3
CATALIZADORES				747,120.00	1.61
			TOTAL	747,120.00	1.61
COSTOS FIJOS DIRECTOS					
DESCRPCIÓN				\$USD TOTAL/AÑ	\$USD/TON NH3
MANO DE OBRA				1,229,579.00	2.66
MANTENIMIENTO				1,299,144.00	2.81
			TOTAL	2,528,723.00	5.47
COSTOS FIJOS INDIRECTOS					
DESCRPCIÓN				\$USD TOTAL/AÑ	\$USD/TON NH3
GASTOS DE ADMÓN				2,081,970.00	4.50
IMPUESTOS Y SEGUROS				1,029,203.00	2.22
			TOTAL	3,111,173.00	6.72
TOTAL DE COSTO DE PRODUCCION				53,118,410.22	114.81

6.3.3 Costo de producción unitario del proceso propuesto KRES.

Producción de Amoniaco: 1402 ton/día.

Días de un año: 330 días (factor de servicio=0.9).

Tabla No. 6.7
Costo de Producción Unitario para el Proceso Propuesto KRES.

COSTO DE MATERIA PRIMA					
DESCRPCIÓN	UNIDAD	UNIDAD/DIA	SUSD/UNIDAD	SUSD TOTAL/AÑO	SUSD/TON NH3
GAS NATURAL PROCESO	TON	714.20	105.00	24,747,030.00	53.49
			TOTAL	24,747,030.00	53.49
COSTOS DE SERVICIOS AUXILIARES					
DESCRPCIÓN	UNIDAD	UNIDAD/DIA	SUSD/UNIDAD	SUSD TOTAL/AÑO	SUSD/TON NH3
GAS COMBUSTIBLE	M ³ n	377,106.00	0.088	10,982,269.49	23.74
AGUA DE ENF.	M3	493,262.00	0.034	5,534,399.64	11.96
VAPOR DE M. P.	TON	495.50	8.50	1,389,877.50	3.00
ENERGÍA ELECT.	KWh	15,959.00	0.030	157,994.10	0.34
			TOTAL	18,064,540.73	39.04
COSTOS DE SUSTANCIAS QUIMICAS					
DESCRPCIÓN				SUSD TOTAL/AÑO	SUSD/TON NH3
CATALIZADORES				707,520.00	1.53
			TOTAL	707,520.00	1.53
COSTOS FIJOS DIRECTOS					
DESCRPCIÓN				SUSD TOTAL/AÑO	SUSD/TON NH3
MANO DE OBRA				1,229,579.00	2.66
MANTENIMIENTO				1,299,144.00	2.81
			TOTAL	2,528,723.00	5.47
COSTOS FIJOS INDIRECTOS					
DESCRPCIÓN				SUSD TOTAL/AÑO	SUSD/TON NH3
GASTOS DE ADMÓN				2,081,970.00	4.50
IMPUESTOS Y SEGUROS				1,029,203.00	2.22
			TOTAL	3,111,173.00	6.72
TOTAL DE COSTO DE PRODUCCIÓN				49,158,986.73	106.25

6.3.4. Resultados de costos de producción.

Costo de producción unitario, Actual: 114.8 \$USD'97/ton NH₃
 Costo de producción unitario, Proceso KRES: 110.37 \$USD'97/ton NH₃
 Ahorro: 7.5 %

Costo anual de Producción, Actual: 53'118,410 \$USD'97
 Costo anual de producción, Proceso KRES: 49'158,987 \$USD'97

Ahorro anual: 3'959,425 \$USD'97

6.4. Ingresos por ventas de nitrógeno.

Al instalar la planta separadora de aire, se tiene un subproducto que es el nitrógeno y considerando que se vende todo el producido, representa un beneficio más para esta propuesta, más sin embargo es necesario hacer un estudio de mercado para dicho producto que no esta dentro de los alcances de la presente tesis. Los ingresos son los siguientes:

Precio del nitrógeno:	42 \$USD/ton.
Producción de nitrógeno:	850 ton/día.
Ingresos anuales:	11'781,000 \$USD/año.

6.5. Evaluación Económica.

El estudio de la Evaluación Económica es la parte final de toda la secuencia de análisis de la factibilidad del proyecto. Una vez calculada la inversión necesaria para llevar a cabo el proyecto se demostrará que la inversión propuesta sea económicamente rentable.

Premisas para el estudio económico.

- a) Precios constantes de 1996, en dólares americanos.
- b) Horizonte de planeación de 15 años.
- c) La duración del proyecto para la modificación, se programa en 12 meses.
- d) Los costos de materias primas y servicios auxiliares (energía eléctrica, vapor, agua de enfriamiento, etc.) corresponden al promedio de enero de 1997 de precios interorganismos PEMEX.
- e) La depreciación se establece lineal a 10 años y los cargos anuales de amortización se aplican conforme a lo que dicta la "Ley del Impuesto sobre la Renta".
- f) Se considera que la capacidad de producción en el horizonte de planeación sea del 100%.

a) Ingresos:

Por ahorro en costos de producción:	3'959,425	\$USD'97/año
Por ventas de nitrógeno:	11'781,000	\$USD'97/año
Total:	15'740,425	\$USD'97/año

b) Flujo de efectivo.

Los flujos netos de efectivo del proyecto son, en forma general, el beneficio real de la operación de la planta que se obtienen restando a los ingresos todos los costos en que incurra la planta. Ver Tabla No. 6.8.

$$FNE = \text{Ingresos} + \text{Depreciación} + \text{Amortización} - \text{Inversión}$$

*c) Depreciación y Amortización: 3,318,215.20**d) Valor presente neto.*

Es el valor monetario que resulta de restar la suma de los flujos netos de efectivo a la inversión inicial.

El cálculo del VPN para un determinado periodo de años es (ver Tabla No. 6.8):

$$VPN = -INV + \frac{FNE}{(1+i)^1} + \frac{FNE}{(1+i)^2} + \frac{FNE}{(1+i)^3} + \dots + \frac{FNE}{(1+i)^n}$$

e) Tasa interna de retorno.

Es la tasa que iguala la suma de los flujos netos de efectivo a la inversión.

El cálculo de la TIR para un determinado periodo de años se calcula de la siguiente manera:

$$INV = \frac{FNE}{(1+i)^1} + \frac{FNE}{(1+i)^2} + \frac{FNE}{(1+i)^3} + \dots + \frac{FNE}{(1+i)^n}$$

f) Periodo de recuperación de la inversión, Porcentaje anual de recuperación de la inversión y razón beneficio/costo.

El periodo de recuperación de la inversión (PRI) y el porcentaje anual de recuperación de la inversión son parámetros económicos, que permiten evaluar a partir de que año comienza a haber ganancia, pagando la inversión.

La relación beneficio/costo se utiliza para ver que proporción de beneficios tiene un proyecto con respecto a sus costos, entonces si la relación es < 1 no conviene el proyecto y si es > 1 el proyecto es rentable, es decir mientras mayor sea la relación beneficio/costo los ingresos que se perciben son mayores.

Tabla No. 6.8
Flujo Neto de Efectivo y Valor Presente Neto

Periodo anual	Aprovechamiento de la capacidad instalada.(%)	Flujo neto de efectivo \$ usd	Valor Presente Neto \$ usd'97
1	100	19,058,640.20	15,750,942.31
2	100	19,058,640.20	14,319,038.47
3	100	19,058,640.20	13,017,307.70
4	100	19,058,640.20	11,833,916.09
5	100	19,058,640.20	10,758,105.54
6	100	19,058,640.20	9,780,095.94
7	100	19,058,640.20	8,890,996.31
8	100	19,058,640.20	8,082,723.92
9	100	19,058,640.20	7,347,930.83
10	100	19,058,640.20	6,679,937.12
11	100	15,740,425.00	5,015,384.49
12	100	15,740,425.00	4,559,440.44
13	100	15,740,425.00	4,144,945.86
14	100	15,740,425.00	3,768,132.60
15	100	15,740,425.00	3,425,575.09
VPN TOTAL SUSD			127,374,472.71

Tabla No. 6.9
Periodo de Recuperación de la Inversión.

PERIODO ANUAL	PERÍODO DE RECUPERACIÓN DE LA INVERSIÓN
1	-37,348,991.68
2	-21,598,049.37
3	-7,279,010.90
4	5,738,296.80
5	17,572,212.89
6	28,330,318.42
7	38,110,414.36
8	47,001,410.67
9	55,084,134.59
10	62,432,065.43
11	69,112,002.55
12	74,127,387.04
13	78,686,827.48
14	82,831,773.34
15	86,599,905.94
16	90,025,481.03

Beneficio	90,025,481.03
Costo	37,348,991.68

6.5.1 Resultados de la Evaluación Económica

En la Tabla No. 6.10 se muestran los resultados de la evaluación económica.

Tabla No. 6.10
Resultados de la Evaluación Económica.

Parámetro Económico	Valor
Periodo de recuperación de la inversión	3.56 años
Porcentaje anual de recuperación	22.74 %
Tasa interna de retorno	24.31 % anual
Relación beneficio/costo	3.41

De acuerdo a los resultados de la evaluación económica se observa que se tiene un periodo de recuperación relativamente bajo de 3.56% y que la tasa interna de retorno es muy atractiva, del 24.31 % anual comparada con la tasa Libor^[40] que es del 5%.

^[40] Es el interés que se da en una inversión en EE.UU.

RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados y un análisis comparativo de los aspectos más sobresalientes entre el proceso de reformación convencional y con la Modificación Propuesta: *Reformación con Sistema de Intercambio de calor "KRES"*.

R.1. Tabla comparativa de las variables del proceso convencional contra el modificado KRES

Variable	Diseño	Propuesta	Variación %
Consumo de Gas Combustible, m ³ n/día ^{Nota 4}	577,238	377,106	-34.7
Consumo de Gas Natural Proceso, ton/día	649.2	714.2	10
Consumo Total de Gas Natural, m ³ n/día ^{Nota 4}	1'460,651	1'346,613	-7.7
Consumo de Aire, ton/día	1,687	1,687	0.0
Consumo de Vapor Proceso, ton/día	2,556	2,377	-7
Consumo de Oxígeno, ton/día	0.0	257	
Producción de H ₂ , ton/día ^{Nota 1}	273	273	0.0
Producción de CO ₂ , ton/día ^{Nota 1}	1,721	1,905	10.7
Producción de CO, ton/día ^{Nota 1}	20	19.4	-3
Producción de H ₂ O, ton/día ^{Nota 1}	1,558	1,521	-2.4
Producción de Amoniaco, ton/ día	1,402	1,402	0.0
Fuga de metano ^{Nota 5} , %mol CH ₄ base seca ^{Nota 3}	0.33	0.35	6
Conversión de Metano, % mol ^{Nota 1 y 2}	98.9	98.35	-1.4
Producción de Vapor de Alta Presión, ton/día	7,048	7,048	0.0
Consumo de Electricidad, kWh	2,109	15,959	657
Consumo de Agua de Enfriamiento, m ³ /día	491,368	493,262	0.4
Consumo de Vapor de Media Presión, ton m/día	674.5	674.5	0.0
Consumo de Energía, MMBTU/ton NH ₃	39.4	36.35	-7.7

Nota 1: A la salida del mutador de baja temperatura.

Nota 2: Con respecto a la entrada a los reformadores

Nota 3: Con respecto a la salida de los reformadores.

Nota 4: Condiciones normales @ 0 °C y 1 atm.

Nota 5: Concentración de metano en base seca que no se convirtió en los reformadores.

Cambios en Equipos de Proceso que Implica la Modificación Propuesta KRES:

1. Eliminación del Reformador Primario con serpentines y caldera auxiliar.
2. Eliminación del Generador de Vapor 101-B.
3. Eliminación del Tanque de Vapor de Alta Presión 101-F.
4. Adición del Reformador Intercambiador 109-D.
5. Adición de una Caldera Paquete.
6. Adición de un Calentador de Proceso.
7. Adición de un Compresor de Oxígeno.
8. Adición de una Planta Separadora de Aire de 257 ton/día.
9. Modificación del Generador de Vapor 101-CA, a un 74 % de su capacidad.

Principales cambios en Interconexiones de Equipos de Proceso que Implica la Modificación Propuesta KRES:

1. Adición de líneas de abasto de gas combustible al Calentador de Proceso y Caldera Paquete.
2. Cambio de líneas de gas de proceso en la interconexión del Reformador Secundario, Reformador Intercambiador y Generadores de Vapor.
3. Cambio en las líneas de vapor que interconectan los Generadores de Vapor con la Caldera Paquete.
4. Adición de líneas de interconexión de la Planta Separadora de Aire con el Compresor de Oxígeno y con la corriente de aire de proceso.

Tabla No. R.2
Resultados de la Evaluación Cinética.

Reformador Intercambiador	Numero de tubos	540
	Diámetro interno de tubos	0.041 m
	Diámetro externo de tubos	0.055 m
	Volumen de catalizador	5.64 m ³
	Área de transferencia	750 m ²
Reformador Secundario	Carga actual	579 kgmol CH ₄ /h.
	Carga propuesta	939 kgmolCH ₄ /h.
	Resultado	Funcional

Tabla No. R.3
Resultados del Estudio Económico
para la modificación Propuesta KRES

Inversión Total, \$ USD'97	37'348,991
Costo de Producción Actual, \$ USD'97/ton NH ₃	114.81
Costo de Producción Propuesto KRES, \$ USD/ton NH ₃	106.25
Beneficio por reducción en costos de producción	3.96 MMUSD'97/año
Variación del Costo de Producción	-7.11
Ingresos por ventas de nitrógeno	11.78 MMUSD'97/año
Beneficio total de la Propuesta KRES	15.74 MMUSD'97/año

Tabla No. R.4
Resultados de la Evaluación Económica.

Parámetro Económico	Valor
Periodo de recuperación de la inversión	3.56 años
Porcentaje anual de recuperación	22.74 %
Tasa interna de retorno	24.31 % anual
Relación costo/beneficio	3.41

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se propone instalar un sistema de reformación con intercambio de calor tipo "KRES", (desarrollado por la compañía M.W. Kellogg) al proceso convencional de elaboración de amoníaco para la planta de 1360 tonNH₃/día del complejo petroquímico Cosoleacaque. Dicho cambio consiste en sustituir totalmente el reformador primario por un reformador-intercambiador que opere en paralelo con el reformador secundario.

Para establecer la factibilidad técnica de ésta propuesta se efectuaron las simulaciones del proceso actual y del esquema propuesto, además se hizo una evaluación cinética del reformador secundario con ambos casos así como el dimensionamiento del reformador-intercambiador

Para el estudio económico se evaluaron los costos de producción y el beneficio de la propuesta, se estimó la inversión requerida y con ello estableció una evaluación económica.

Del análisis comparativo realizado, destacan por su importancia los siguientes puntos:

Consumo de Gas Natural:

El consumo de gas natural disminuye en un 7.7% para el proceso propuesto KRES, con respecto al convencional, este cambio radica en que en el proceso convencional el 63% del metano alimentado se convierte en el reformador primario y en el esquema propuesto el 72% se convierte en el reformador secundario, lo anterior se sustenta en los aspectos siguientes:

a) En el reformador primario, el calor requerido por las reacciones de reformación es proporcionado por los quemadores de la caja de radiación, en este reformador la transferencia de calor depende de la geometría y del área disponible, a diferencia de que en el reformador secundario la transferencia de calor ocurre en la misma fase de reacción, es decir "in situ" y es por ello que brinda una mayor eficiencia térmica global.

b) Al aumentar la carga de metano al reformador secundario, también aumenta la proporción de las reacciones de combustión, (con el oxígeno alimentado) por lo que se resta metano potencial para producir hidrógeno y se debe de alimentar una cantidad extra de metano para compensar este efecto. Con base a lo anterior el gas natural de proceso aumenta en un 10% y el gas combustible disminuye en un 34.7%.

c) En el proceso propuesto KRES, el calor sensible del efluente de reformador secundario se usa para aportar la energía para el reformador intercambiador, donde se convierte el 28% del metano total alimentado. El diseño mecánico de dicho reformador ofrece una eficiencia térmica mayor a la del reformador primario convencional debido a las mamparas de la coraza.

d) Al aprovechar el calor sensible del efluente del reformador secundario y al eliminar los serpentines generadores de vapor del reformador primario, surge un déficit de vapor de alta presión, por lo cual se propone la instalación de una caldera paquete de alta eficiencia (del 95%) que contribuye a un mejor aprovechamiento de la energía y satisface las necesidades del vapor de la planta.

Consumo de vapor de proceso:

Como ya se ha mencionado, para el proceso propuesto KRES, la mayor conversión de metano ocurre en el reformador secundario, donde ocurren las reacciones de reformación simultáneamente con las de combustión, ambas para el metano, la combustión genera una gran cantidad de agua, lo que permite disminuir la relación de vapor hasta 2.8 mol vapor/mol de carbón, a la entrada del reformador. Esto es un beneficio adicional ya que el consumo total de vapor de proceso disminuye en un 7 % y por lo tanto también se ahorra energía.

Fuga de metano:

La fuga de metano es la cantidad de metano que no se convierte en el reformador, expresada como: % mol de metano en base seca, esté parámetro da una visión de la operación de los reformadores, así como la actividad del catalizador. De acuerdo a la simulación la fuga de metano aumenta de 0.33 a 0.35 % mol base seca, que representa el 6 % más que en el proceso convencional. Las consecuencias de esto son mínimas, sin embargo cabe señalar que de acuerdo con la experiencia del tecnólogo M.W. Kellogg reporta un valor de 0.03% mol base seca.

Consumo de Oxígeno:

Se requiere alimentar una mayor cantidad de oxígeno sin afectar la relación de nitrógeno/hidrógeno a la entrada del convertidor de amoníaco, por ello se alimenta aire enriquecido al 31.25 % mol de O_2 , lo que corresponde a un consumo de 257 ton/día, Dicho valor es muy similar al reportado por M.W. Kellogg de 30% mol.

Dimensionamiento del reformador intercambiador:

El modelo cinético desarrollado en la presente tesis reprodujo satisfactoriamente el comportamiento del reformador primario y secundario, esto brinda confiabilidad en los resultados para realizar el dimensionamiento y evaluación de los equipos involucrados en el proceso propuesto. El volumen requerido para el reformador-intercambiador es de 5.64 m^3 y un área de transferencia de 750 m^2 que corresponde al 33 % del vol. y 43% del área del reformador primario a eliminar.

Evaluación del reformador secundario.

El Reformador secundario tiene el doble de volumen de catalizador comparado con el reformador primario y además opera a una mayor temperatura, esto beneficia la cinética y por ello es fácil suponer que dicho reformador esta muy sobrado para los requerimientos del proceso convencional, lo cuál se demostró con la evaluación realizada en el capítulo No. 5. Se determinó que el reformador secundario opera sin ningún problema con la carga propuesta y aún resulta sobrado en un 100%.

Producción de amoniaco.

Se logra la misma producción de hidrógeno a la salida del mutador de baja temperatura, respecto al proceso convencional y por lo tanto la misma producción de amoniaco.

Producción de CO_2

La producción de dióxido de carbono a la salida del mutador de baja aumenta en un 10.7% comparándolo con el proceso convencional, por lo que en caso de continuar con el proyecto, se debe de evaluar si la torre absorbadora de CO_2 101-E, es capaz de eliminar dicho exceso o si es necesario sustituir el empaque actual por uno de alta eficiencia.

Cambios en equipos e inversión.

Los principales cambios en equipos son: La eliminación del reformador primario y el generador de vapor 101-CB, la adición de un reformador-intercambiador, una caldera paquete, un calentador de proceso; una planta y compresor de oxígeno, que considerando los costos de instalación, instrumentación, eléctricos, dan una inversión aproximada de 37.35 millones de dólares, de los cuales el 60 % corresponde a la generación de oxígeno.

Costos de producción.

El costo de producción disminuye en un 7 %, que es proporcional a la reducción del consumo de gas natural, que representa un beneficio de 3.96 millones de \$USD/año. Por otra parte, la producción de nitrógeno representa un ingreso de 11.78 millones de \$USD/año, para tener un beneficio total de 15.74 millones \$USD/año.

Evaluación económica.

Para la evaluación económica, se consideraron como los ingresos como el ahorro en los costos de producción anual sumados a los ingresos por nitrógeno generando un periodo de recuperación de 3.56 años, que debido a la importancia de este proyecto es atractivo. La tasa interna de retorno es de 24.31 % anual, que comparada con la tasa Libor en E.U.A. que es del 5% anual, representa gran rentabilidad del proyecto propuesto. Cabe mencionar que estos resultados están sujetos al precio del gas natural.

Conclusiones:

De acuerdo con el análisis técnico y económico efectuado, se concluye que las modificaciones propuestas "KRES" al proceso para la producción de amoníaco en el CPQ. Cosoleacaque, en Ver. son viables por las siguientes razones:

1. Se logra un ahorro de energía por consumo de gas natural de 125,094 m³/día (@ 20°C y 1 kg/cm²). Esto representa una reducción del 7.7% en el consumo de este servicio, comparado con el proceso convencional
2. De la evaluación cinética, se determinó que el volumen de catalizador requerido para el reformador-intercambiador es de 5.6 m³ y un área de transferencia de 750 m², que corresponden al 33% y 43% del reformador primario convencional. Se determinó que el reformador secundario opera sin ningún problema con la carga propuesta.
3. Se tiene una disminución en los costos de producción del 7.1% respecto a los costos del proceso convencional, con una inversión total de 37.35 millones de \$USD'97 que se recupera en 3.6 años con una tasa interna de retorno del 24.3 %

Por lo anterior, se recomienda ampliamente llevar a cabo las modificaciones sugeridas.

NOMENCLATURA

- A_i = factor preexponencial para la constante de rapidez
 Para cada reacción $i=I,II,III$
- A_j = factor preexponencial para la constante de adsorción
 $j=CO, H_2, CH_4, H_2O$.
- c_p = capacidad calorífica del gas de proceso, $kJ/(kg \cdot K)$.
- C_{pa_j} = constante a de la ecuación del c_p del componente j .
- C_{pb_j} = constante b de la ecuación del c_p del componente j .
- C_{pc_j} = constante c de la ecuación del c_p del componente j .
- C_{pd_j} = constante d de la ecuación del c_p del componente j .
 $j=CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2, O_2, N_2, Ar$.
- DEN = común denominador para las rapidezces de reacción.
- d_p = diámetro equivalente a una esfera de catalizador, m.
- d_{ti} = diámetro interno del tubo del reactor, m.
- d_{te} = diámetro externo del tubo del reactor, m.
- E_i = energía de activación para cada reacción $i=I, II, III$, $kJ/kmol$
- ev = espacio velocidad, s^{-1} .
- f = factor de fricción, para lechos catalíticos, adimensional.
- $F_{CH_4}^o$ = razón de flujo molar de CH_4 en la alimentación, $kgmol CH_4/h$.
- g = aceleración de la gravedad, m/h^2 .
- k_i = constante de rapidez de reacción $i=I,II,III$,
 $i=I, III$, $kgmol \cdot bar^{0.5}/(kg_{cat} \cdot h)$, $i=II$, $kgmol/(kg_{cat} \cdot h \cdot bar)$.
- K_i = constante de equilibrio para la reacción $i=I, II, III$,
 $i=I, III$, bar^2 , $i=II$, adimensional.
- K_{CH_4} = Constantes de adsorción para: CH_4 , bar^{-1} .
- K_{CO} = Constantes de adsorción para: CO , bar^{-1} .
- K_{H_2} = Constantes de adsorción para: H_2 , bar^{-1} .
- K_{H_2O} = constantes de adsorción disociativa del H_2O .
- K_i^o = constante de equilibrio químico para cada
 reacción $i=I,II,III$, a la temperatura de referencia T_o .
- KT_i = constante de equilibrio químico para cada
 reacción $i=I,II,III$, a temperatura T .
- n_j = flujo molar de cada componente j ,
 $j=CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2, O_2, N_2, Ar$, $kgmol/h$.
- n_T = flujo molar total, $kgmol/h$.
- N_C = número de componentes.
- P = presión total del gas de proceso, bar .
- p_j = presión parcial del componente $j=CH_4, H_2O, H_2$,
 CO_2, CO ; en el seno de la fase gaseosa, bar .
- Pr = número adimensional de Prant
- R = constante de los gases, $kJ/kmol \cdot K$.
- Re = número adimensional de Reynolds.

- r_{CH_4} = rapidez de desaparición de CH_4 en la reformación de vapor, $kgmol\ CH_4/(kg\ cat \cdot h)$.
 r_{CO_2} = rapidez de formación de CO_2 en la reformación de vapor, $kgmol\ CO_2/(kg\ cat \cdot h)$.
 r_i = rapidez de reacción $i=I, II, III$, $kgmol/(kg\ cat \cdot h)$.
 T = Temperatura del gas de proceso, K.
 T_w = temperatura de pared del tubo, K
 T_0 = temperatura de referencia = 298.15 K
 U = coeficiente global de transferencia de calor, $kJ/(m^2 \cdot h \cdot K)$.
 u_s = velocidad superficial, $m^3_f/(m^2_r \cdot h)$.
 X_{CH_4} = conversión total de CH_4 .
 X_{CO} = conversión de CH_4 en CO_2 .
 z = coordenada del reactor, m.
 α_i = coeficiente de transferencia de calor convectivo en el lecho catalítico, $kJ/m^2 \cdot h \cdot K$.
 α_w = coeficiente de transferencia de calor cerca de la pared, $kJ/m^2 \cdot h \cdot K$.
 α_w^o = contribución estática para el coeficiente de transferencia de calor cerca de la pared, $kJ/m^2 \cdot h \cdot K$.
 ΔH_i = cambio de entalpía reacción $i= I, II, III$, $kJ/kgmol$.
 ΔH_j = cambio de entalpía de adsorción para cada componente $j=CO, H_2, CH_4, H_2O$, $kJ/kmol$.
 ΔH_i^o = cambio en la entalpía de formación para cada reacción $i=I, II, III$, a T_0 , $kJ/kmol$
 ΔH_j^o = cambio en la entalpía de formación para cada componente $j=1..N_c$, $kJ/kmol$.
 ΔG_j^o = cambio en la energía libre de Gibbs de formación para cada componente $j=1..N_c$, $kJ/kmol \cdot K$.
 ΔG_i^o = cambio en la energía libre de Gibbs de formación para cada reacción $i=I, II, III$, a T_0 , $kJ/kmol \cdot K$
 ϵ = porosidad de la partícula catalítica.
 λ_g = conductividad térmica del gas de proceso, $kJ/m \cdot h \cdot K$.
 λ_{st} = conductividad térmica del metal del tubo, $kJ/m \cdot h \cdot K$.
 λ_{er} = conductividad térmica efectiva, $kJ/m \cdot h \cdot K$.
 λ_{er}^o = contribución estática, para la conductividad térmica efectiva del lecho catalítico, $kJ/m^2 \cdot h \cdot K$.
 η_{CH_4} = factor de eficiencia para la desaparición del CH_4 .
 η_{CO_2} = factor de eficiencia para la formación de CO_2 .
 η_i = factor de eficiencia para la reacción $i=I, II, III$.
 ρ_g = densidad del gas de proceso, kg/m^3_{fluido} .
 $(\nu_i)_j$ = coeficiente estequiométrico del componente $j=1..N_c$, para la reacción $i=I, II, III$.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Abs. Absoluta.

Cracking. Descomposición de las moléculas, en moléculas de menor peso molecular, acompañada de una generación de calor.

Espacio velocidad. El flujo volumétrico dividido entre el volumen de catalizador.

Fuga de metano. Concentración de metano sin reaccionar en los reformadores, expresada en % mol base seca.

Indice de Marshall & Swift. Factor de corrección para equipo de proceso, en función de la inflación en EEUU.

L.H.V. Poder calorífico bajo, es decir la energía generada por mol de combustible, sin considerar la energía potencial por condensación del vapor de agua producida en la combustión.

Planta criogénica. Planta en la cuál una mezcla gaseosa se separa en sus componentes, por medio de condensación por bajas temperaturas y altas presiones.

Planta endulzadora. Planta en la cuál se elimina principalmente el H_2S y CO_2 del gas natural, por absorción con aminas.

PSA's. Pressure Swing Adsorption. Es un sistema con un determinado número de recipientes empacados, para separar un componente de una mezcla gaseosa por medio de adsorción en un polímero.

Pseudocomponentes. Es un componente hipotético para el cálculo de propiedades, definido para una fracción destilada del petróleo, mediante temperaturas ebullición.

Rapidez de reacción intrínseca. Razón de aparición o desaparición de un reactivo o producto, por unidad de volumen-tiempo en un medio catalítico, en la cuál no existen fenómenos de resistencias de transferencia de calor y masa.

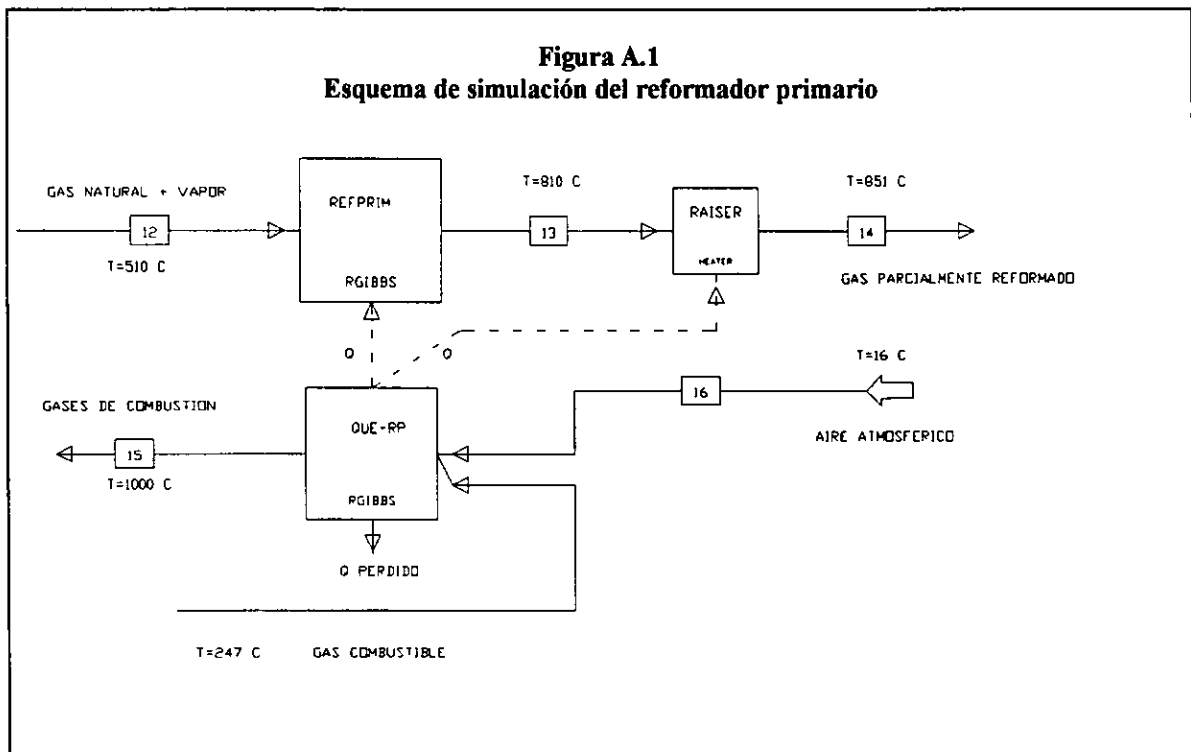
Rapidez de reacción global. Razón de aparición o desaparición de un reactivo o producto, por unidad de volumen-tiempo en un lecho catalítico, en la cuál está afectado por los fenómenos de resistencias de transferencia de calor y masa.

ANEXO A

ESQUEMAS DE SIMULACIÓN DEL PROCESO ACTUAL

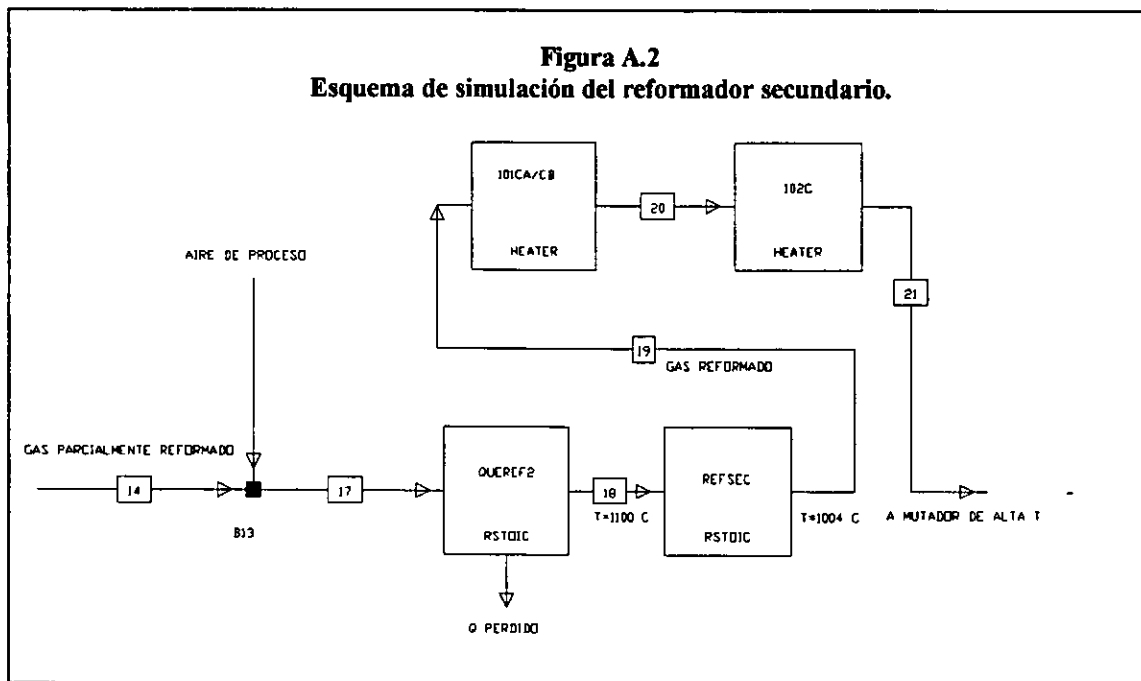
Esquema de simulación del reformador primario.

El reformador primario fue simulado como un reactor al equilibrio por minimización de energía de Gibbs. El quemador fue simulado por separado, también como un reactor al equilibrio, se alimenta aire con un exceso de 15%. La transferencia de calor se maneja como un ciclo de energía. El esquema se muestra en la figura A.1.



Esquema de simulación del reformador secundario.

El reformador secundario fue simulado en dos partes, la primera sección de combustión fue simulado como un reactor estequiométrico agotando todo el oxígeno para la reacción de combustión saliendo a una temperatura de 1100 °C y la sección de reformación fue simulado como un reactor estequiométrico. El esquema se muestra en la figura A.2.



Reacciones especificadas:

Rstoic Queref2

No.	Reacción :	Componente clave	Fracción de conversión.
1.	$2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	O_2	0.933
2.	$2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$	O_2	0.0242
3.	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	O_2	0.0425
4.	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3.5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	C_2H_6	1

Rstoic Refsec

No.	Reacción :	Componente clave	Fracción de conversión.
1.	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	CH_4	0.9535

ANEXO B

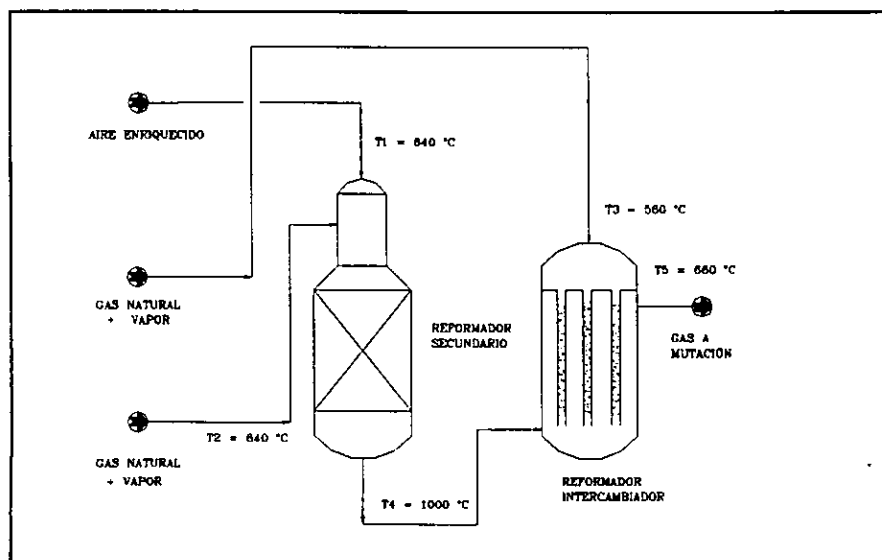
ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE LAS VARIABLES DEL ESQUEMA KRES

Análisis de sensibilidad para determinar la cantidad de oxígeno y la fracción alimentada al reformador intercambiador

Para el análisis de sensibilidad se mantuvieron constantes las temperaturas T1, T2, T3, T4, T5 y T6 de la figura B.1. Variando la fracción de alimentación a los tubos del reformador intercambiador. Para determinar el valor de dicha fracción se debe de cumplir los dos-aspectos siguientes:

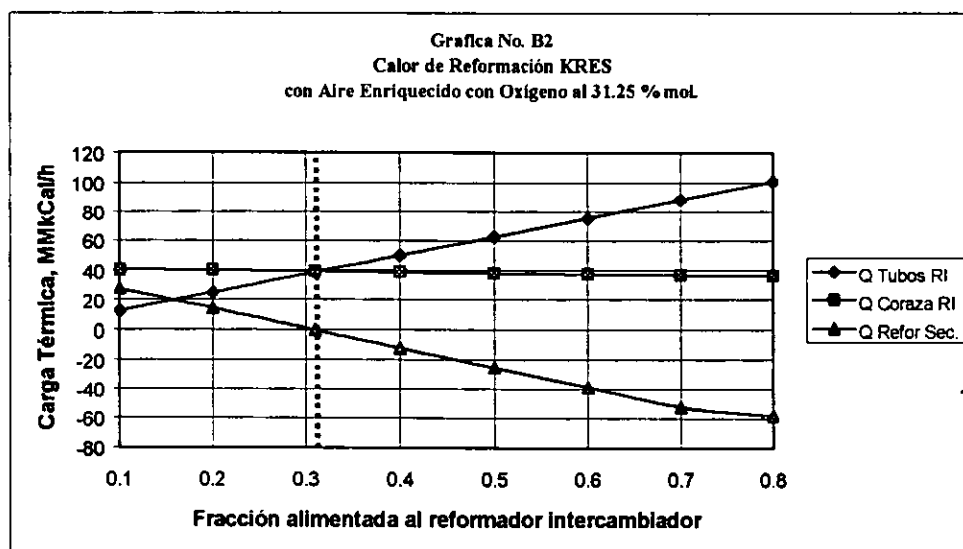
- 1.- La carga térmica del reformador secundario debe de ser cero (Q Ref Sec).
- 2.- La carga térmica proporcionada por el gas que pasa por coraza (Qcoraza RI) debe ser mayor que la carga térmica requerida por los tubos del reformador intercambiador (Qtubos RI).

Figura No. B.1
Esquema propuesto, KRES.



De acuerdo a la información proporcionada por la M.W. Kellogg, se requiere alimentar aire enriquecido con oxígeno al 30% mol, sin embargo por la capacidad de la planta de amoniaco No. 7 este no fue suficiente para proporcionar la energía para la reformación

Para determinar la cantidad de oxígeno requerido para la reformación, se fue variando la cantidad de oxígeno puro y se encontró que un aire enriquecido al 31.25 % mol satisface las dos condiciones mencionadas anteriormente, sin embargo otra variable independiente es la relación de vapor/carbón con que se alimenta a cada reformador. Con una relación de vapor/carbón igual para ambos reformadores de 3.5 que dio como resultado una fracción de alimentación al reformador intercambiador del 31% y 69% al reformador secundario. En la gráfica B.2 se muestra este punto con la línea punteada.



Cálculo del flujo de oxígeno.

Flujo de aire al 21% mol

$$\text{flujo de nitrógeno} = 1806 \text{ kmol/h}$$

$$\text{flujo de oxígeno} = 485.9 \text{ kmol/h}$$

Flujo de oxígeno al 31.25% mol

$$\text{flujo de oxígeno requerido} = 820.9 - 485.9 = 335 \text{ kmol/h}$$

$$\text{flujo de oxígeno requerido} = 820.9 - 485.9 = 335 \text{ kmol/h}$$

$$\text{flujo de oxígeno al 31.25 \% mol} = \frac{(1806 \text{ kmol/h})}{68.75} \cdot 31.25 = 820.9 \text{ kmol/h}$$

$$\text{flujo de oxígeno requerido} = 820.9 - 485.9 = 335 \text{ kmol/h}$$

$$\text{flujo de oxígeno requerido} = 335 \text{ kmol/h} = 10720 \text{ kg/h} = 257.3 \text{ ton/día}$$

$$\text{flujo de oxígeno requerido} = 257 \text{ ton/día}$$

Para el reformador secundario se encontró una relación de 2.72 mol vapor/mol carbón y para el reformador secundario de 3.6 mol vapor/mol carbón, lo que dió como resultado una fracción de alimentación al reformador intercambiador del 28 % y 72 % al reformador secundario, el análisis de sensibilidad para la relación de vapor alimentada se muestra en la tabla No. B.3.

Tabla No. B.3
Análisis de sensibilidad de la relación de vapor/carbón
En el reformador secundario.

Relación Vapor/Hidrocarburo Ref. Sec.	2.5	2.72	2.8	2.9	3.1	3.4
Consumo de Vapor, kmol/h.	5210	5498	5610	5747	6285	6968
Consumo de O ₂ , ton/día.	261.1	257.3	257.3	261.1	266.5	266.5
Fracción Alimen.al Ref-Inter.	26.5	28	28	28	30	31
Consumo Gas de proceso, kmol/h	1809	1807	1807	1808	1801	1797
Consumo Gas combustible, kmol/h	703	703	719	728	733	737
Consumo Gas total, kmol/h	2512	2510	2526	2536	2534	2534
fuga de metano, %mol base seca	0.352	0.35	0.345	0.338	0.212	0.148
Producción de CO ₂ , kmol/h	1802	1803	1804	1805	1810	1811
Producción de H ₂ O, kmol/h	3238	3518	3629	3773	4318	4997
Producción de H ₂ , kmol/h	5645	5646	5649	5645	5645	5650

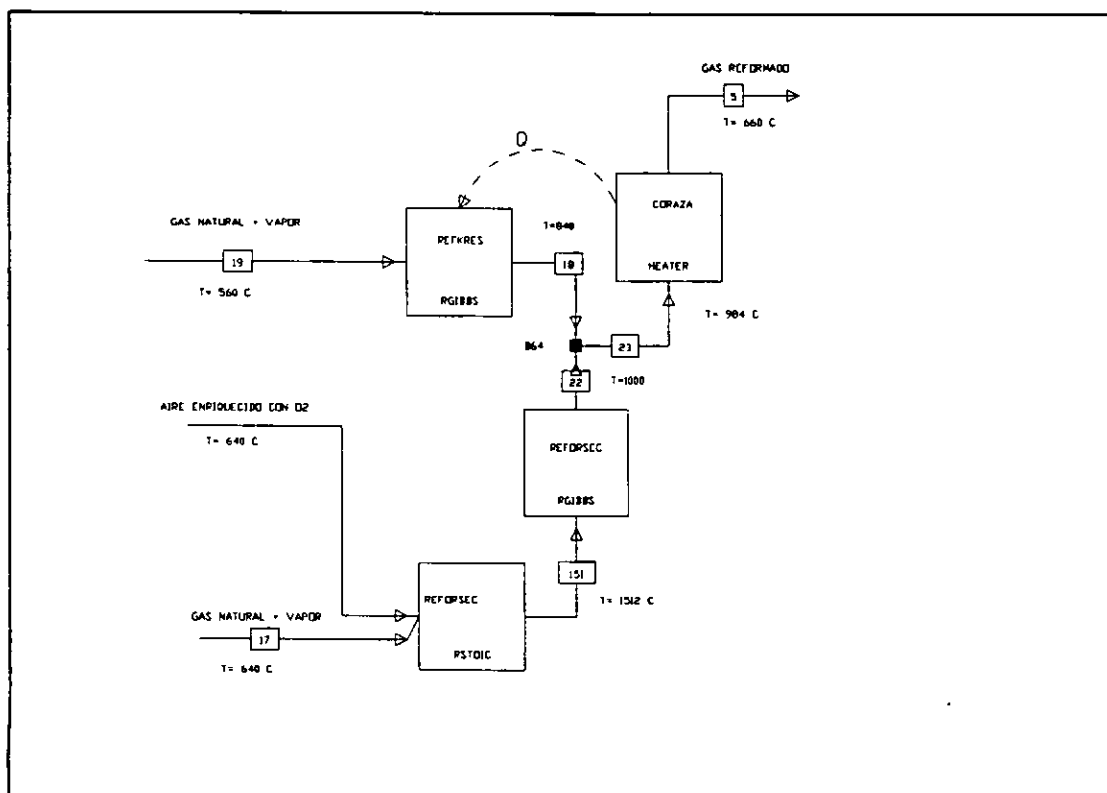
ANEXO C

ESQUEMAS DE SIMULACIÓN DEL PROCESO KRES

Esquema de simulación del reformador intercambiador y secundario.

El reformador intercambiador fue simulado en dos partes, una como un reactor al equilibrio por minimización de energía libre de Gibbs que corresponde a los tubos del reactor con un $\Delta T_{\text{aprox}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ y la otra parte fue simulada como cambiador de calor HEATER que corresponde a la coraza. El reformador secundario fue también simulado en dos partes, la sección de combustión fue simulado como reactor estequiométrico y la sección de reformación se consideró como un reactor al equilibrio, se alimenta aire enriquecido con oxígeno al 31.25% mol. El esquema se muestra en la figura C.1.

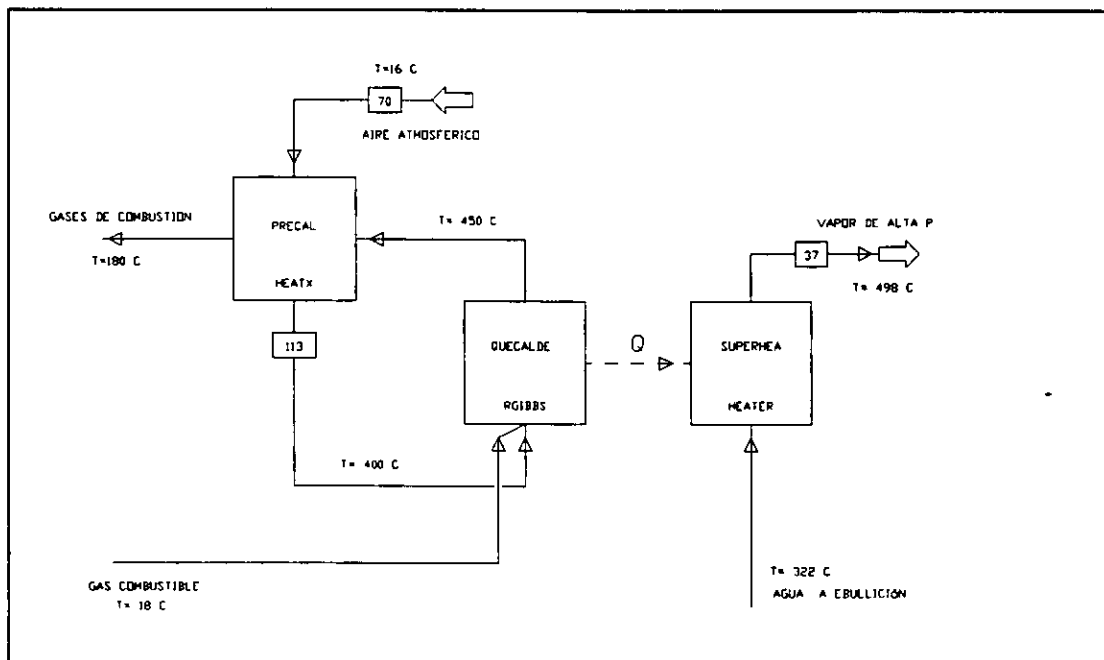
Figura C.1
Esquema de reformación KRES



Esquema de simulación de la caldera paquete.

La caldera paquete fue simulada en tres partes; quemador (QUECAL), caldera (SUPERHEAT), y precalentador de aire (PRECAL). El quemador se simuló como un reactor al equilibrio con un 15% de exceso de aire, la caldera se simuló como calentador con transferencia de energía del quemador, el precalentador se simuló como un intercambiador de calor. El esquema se muestra en la figura No. A.2.

Figura C.2
Esquema de la caldera paquete.



ANEXO D

LISTADO DEL PROGRAMA DEL MODELO CINÉTICO REFORMER

```

C*****
C  PROGRAMA PRINCIPAL GEAR
C  REFORMER: REFORMADOR PRIMARIO.
C*****
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
DIMENSION YO(4)
CALL DAT
CALL DATREAC
N=4
ZREAC=9.58
DELTA=0.01
YO(1)=0.0D0
YO(2)=0.0D0
YO(3)=783.15
YO(4)=40.03
CALL INTEG(N,YO,ZREAC,DELTA)
END
C*****
SUBROUTINE INTEG(N,YO,ZREAC,DELTA)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION YO(4),FYI(8)
COMMON /AMO/PNI(8)
TO=0.0D0
HO=0.0000000000001
MF=22
EPS=0.00001
TOUT=DELTA
INDEX=1
20  CALL DRIVE(N,TO,HO,YO,TOUT,EPS,MF,INDEX)
    WRITE(*,21) TOUT,YO
21  FORMAT(6(X,F12.7))
    IF(INDEX .EQ. 0) GO TO 40
    WRITE(*,30) INDEX
30  FORMAT (6X,'RETORNO ERRONEO CON INDEX=',I3)

40  CONTINUE
    PNI=1665.78
    PNI(1)=PNI*(1-YO(1))
    PNI(2)=5910.76-PNI*(YO(1)+YO(2))

PNI(3)=PNI*(YO(1)-YO(2))
PNI(4)=1.3152+PNI*YO(2)
PNI(5)=50.9380+PNI*(3.0*YO(1)+YO(2))
PNI(6)=0
PNI(7)=16.964
PNI(8)=0.2270
DO 45 I=1,8
WRITE(*,*) PNI ,PNI(I)
45  CONTINUE
    PNT=0.0D0
    DO 46 I=1,8
46  PNT=PNT+PNI(I)
    DO 47 I=1,8
    FYI(I)=PNI(I)/PNT
47  WRITE(*,*) 'YI ',FYI(I)
    PAUSE
    TOUT=TOUT+DELTA
50  IF(TOUT .LE. ZREAC) GO TO 20
80  CONTINUE
    END
C*****
C  SUBROUTINA PARA EVALUAR LAS DERIVADAS
C*****
SUBROUTINE DIFFUN(N,T,Y,YDOT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION Y(N),YDOT(N)
CALL MODELO(T,Y,YDOT)
RETURN
END
C*****
C  SUBROUTINE PEDERV ( PD, NO)
C*****
WRITE(*,*) PD
WRITE(*,*) NO
RETURN
END
C*****
C  MODELO DEL REACTOR
C*****
SUBROUTINE MODELO(T,Y,YDOT)

```

```

WRITE(*,*) 'PMM [KG/KGMOL]= ',PMM
QTRAN=-4*(Y(3)-TGC)/(DT*CPM*DENM*US/PMM)
QREAC=(RB*DHRD)/(CPM*DENM*US/PMM)
WRITE(*,*) 'QTRAN = ',QTRAN
WRITE(*,*) 'QREAC = ',QREAC
YDOT(3)=QREAC+QTRAN
YDOT(4)=-
((FE*DENM*US**2.0)/(9.81*3600**2.0*DP*10197.1605561)
WRITE(*,*) 'CPM [KJ/KGMOLK] = ',CPM
WRITE(*,*) 'FE = ',FE
DO 30 I=1,4
30 WRITE(*,*) 'YDOT=',YDOT(I)
PAUSE
END

C*****
C SUBROUTINA BALANCE ESTEQUIOMETRICO
C*****
SUBROUTINE ESTEQUI(Y,VI,PI,FOCH4)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I)
DIMENSION NI(8),YI(8),Y(4),PI(8)
COMMON /ALIM/NO(8)
COMMON /CTEA/NT
COMMON /AMO/PNI(8)
XCH4=Y(1)
XCO2=Y(2)
P=Y(4)
NI(1)=NO(1)*(1-XCH4)
NI(2)=NO(2)-(XCH4+XCO2)*NO(1)
NI(3)=NO(1)*(XCH4-XCO2)+NO(3)
NI(4)=NO(4)+NO(1)*XCO2
NI(5)=NO(1)*(3*XCH4+XCO2)+NO(5)
NI(6)=NO(6)
NI(7)=NO(7)
NI(8)=NO(8)
NT=0
DO 10 I=1,8
PNI(I)=NI(I)
NT=NT+NI(I)
DO 20 I=1,8

```

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I)
DIMENSION Y(4),YI(8),YDOT(4),PI(8),RR(3)
COMMON /CTERAC/RB,OMEGA,DF,DT,DTE
COMMON /CTE3/DENM,VM
COMMON /CTE4/NT
IF (T.GE.5.56) THEN
DF=9.4925D-3
RB=802.7D0
ENDIF
CALL ESTEQUI(Y,VI,PI,FOCH4)
CALL PROTER(Y)
WRITE(*,*) '***** Z (M)= ',T
DO 10 I=1,8
10 WRITE(*,*) 'YI', YI(I)
C DO 15 I=1,4
C 15 WRITE(*,*) 'Y=',Y(I)
C PAUSE
CALL PTEFIS(Y,VI,CFM,U,FE,PMM)
CALL RAPR(PI,RCH4,RCO2,RR)
CALL CALETA(T,ETA,RR,ETACH4,ETACO2)
CALL CALDHR(T,ETA,RR,DHRT)
PAUSE
WRITE(*,*) '***** Z (M)= ',T
WRITE(*,*) 'TEMP = ',Y(3)
WRITE(*,*) 'X CH4 = ',Y(1)
WRITE(*,*) 'X CO2 = ',Y(2)
WRITE(*,*) 'P = ',Y(4)
TGC=T*19.5+980
WRITE(*,*) 'TW = ',TGC
DO 20 I=1,3
WRITE(*,*) 'RR',RR(I)
20 CONTINUE
WRITE(*,*) 'RCH4 ',RCH4*ETACH4
WRITE(*,*) 'RCO2 ',RCO2*ETACO2
YDOT(1)=OMEGA*RB*RCH4*ETACH4/FOCH4
YDOT(2)=OMEGA*RB*RCO2*ETACO2/FOCH4
US=NT*PMM/(DENM*OMEGA)
WRITE(*,*) 'NT [KGMOL/H]= ',NT
WRITE(*,*) 'US [M/H]= ',US

```

```

YI(I)=NI(I)/NT
20  F(I)=P*YI(I)
    FOCH4=NO(I)
    END
C*****
C  SUBROUTINA CALCULO FACTOR DE EFICIENCIA
C*****
SUBROUTINE CALETA(T,ETA,RR,ETACH4,ETACO2)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,L,K)
DIMENSION ETA(3),RR(3)
ETA(1)=0.037
ETA(2)=0.015
ETA(3)=0.037
ETACH4=(RR(1)*ETA(1)+RR(3)*ETA(3))/(RR(1)+RR(3))
ETACO2=(RR(2)*ETA(2)+RR(3)*ETA(3))/(RR(2)+RR(3))
END
C*****
C  SUBROUTINA CALCULO RAPIDEZ DE REACCION
C*****
SUBROUTINE RAPR(PI,RCH4,RCO2,RR)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,L,K)
DIMENSION PI(8),RR(3)
COMMON /KTER/KAD(8),KC(3),KE(3),DHR(3)
DEN2=1+KAD(3)*PI(3)+KAD(5)*PI(5)+KAD(1)*PI(1)
DEN2=(DEN2+KAD(2)*PI(2)/PI(5))**2
WRITE(*,*) 'DEN2 = ',DEN2
RR(1)=(KC(1)/PI(5)**2.5)*(PI(1)*PI(2)-PI(5)**3*PI(3)/KE(1))
RR(1)=RR(1)/DEN2
RR(2)=(KC(2)/PI(5))*(PI(3)*PI(2)-PI(5)*PI(4)/KE(2))/DEN2
RR(3)=(KC(3)/PI(5)**3.5)*(PI(1)*PI(2)**2-PI(5)**4*PI(4)/KE(3))
RR(3)=RR(3)/DEN2
RCH4=RR(1)+RR(3)
RCO2=RR(2)+RR(3)
END
C*****
C  SUBROUTINA CALCULO CALOR TOTAL DE REACCION
C*****
SUBROUTINE CALDHR(T,ETA,RR,DHRT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,L,K)

```

```

DIMENSION RR(3),ETA(3)
COMMON /KTER/KAD(8),KC(3),KE(3),DHR(3)
DHRT=0
DO 20 I=1,3
20  DHRT=DHRT-DHR(I)*1000*RR(I)*ETA(I)
END
C*****
C  SUBROUTINA PROPIEDADES TERMODINAMICAS
C*****
SUBROUTINE PROTER(Y)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,L,K)
DIMENSION Y(4),NUI(5)
COMMON /KTER/KAD(8),KC(3),KE(3),DHR(3)
T=Y(3)
NUI(1)=-1
NUI(2)=-1
NUI(3)=1
NUI(4)=0
NUI(5)=3
CALL KEQUI(NUI,T,KAT)
KE(1)=KAT
NUI(1)=0
NUI(2)=-1
NUI(3)=-1
NUI(4)=1
NUI(5)=1
CALL KEQUI(NUI,T,KAT)
KE(2)=KAT
NUI(1)=-1
NUI(2)=-2
NUI(3)=0
NUI(4)=1
NUI(5)=4
CALL KEQUI(NUI,T,KAT)
KE(3)=KAT
R=8.31441/1000
KC(1)=4.225D15*DEXP(-240.1/(R*T))
KC(2)=1.955D6*DEXP(-67.13/(R*T))
KC(3)=1.02D15*DEXP(-243.9/(R*T))
KAD(3)=8.23D-5*DEXP(70.65/(R*T))

```

```

KAD(5)=6.12E-9*DEXP(82.90/(R*T))
KAD(1)=6.65E-4*DEXP(38.28/(R*T))
KAD(2)=1.77E+5*DEXP(-88.68/(R*T))
DHR(1)=2.753846D-2*T+197.8894
DHR(2)=5.9230769D-3*T-42.915965
DHR(3)=3.4769230769D-2*T+154.533553846
DO 10 I=1,3
10 WRITE(*,*) 'KEQUI,KE(0)
C PAUSE
DO 20 I=1,3
20 WRITE(*,*) 'KC',KC(0)
DO 30 I=1,3
30 WRITE(*,*) 'DHR',DHR(0)
WRITE(*,*) 'KAD3 = ',KAD(3)
WRITE(*,*) 'KAD5 = ',KAD(5)
WRITE(*,*) 'KAD1 = ',KAD(1)
WRITE(*,*) 'KAD2 = ',KAD(2)
C PAUSE
RETURN
END
C*****
C SUBROUTINA K DE EQUILIBRIO
C*****
SUBROUTINE KEQUI(NUI,T,KAT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I,K)
DIMENSION NUI(5)
COMMON /DATCF/CFA(8),CFB(8),CFC(8),CFD(8),ENFOR(8),ELGF(8)
R=8.31441
TO=298.15
DH=0
DG=0
DA=0
DB=0
DC=0
DD=0
DO 20 I=1,5
DH=DH+ENFOR(I)*NUI(I)
DG=DG+ELGF(I)*NUI(I)
DA=DA+CFA(I)*NUI(I)
DB=DB+CFB(I)*NUI(I)
DC=DC+CFC(I)*NUI(I)
DD=DD+CFD(I)*NUI(I)
20 CONTINUE
K=-DG/(R*TO)
KAT=K+(DH/(R*TO))*(1.0D0-(TO/T))-(DA/R)*(1.0D0-(TO/T))-
(DLOG(T/TO))+0.5D0*DB*(TO/R)*(T/TO)+(TO/T)-2.0D0)
+ (1.0D0/6.0D0)
1 *DC*(TO**2.0D0)/R*(T/TO)**2.0D0+2.0D0*(TO/T)-3.0D0)
1 +0.5D0*DD
1 *(1.0D0/(R*(TO)**2.0D0))*(TO/T)**2.0D0-2.0D0*(TO/T)+1.0D0)
KAT=DEXP(KAT)
RETURN
END
C*****
C SUBROUTINA PROPIEDADES TERMOFISICAS
C*****
SUBROUTINE PTEFIS(Y,YI,CPM,U,JFE,FMM)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I,L)
DIMENSION Y(4),YI(8)
CALL CPMG(Y,YI,CPM)
CALL CGTC(Y,YI,CPM,U,JFE,FMM)
RETURN
END
C*****
C SUBROUTINA CONDUCTIVIDAD DEL GAS
C*****
SUBROUTINE CONG(T,YI,LAMM,FMM)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I,L)
DIMENSION LAM(8),YI(8)
COMMON /CTE1/PC(8),TC(8),FM(8),VC(8),W(8)
COMMON /CTE3/DENM,VM
LAM(1)=-1.869D-3+8.72D-5*T+1.179D-7*T**2-3.614D-11*T**3
LAM(2)=7.341D-3-1.013D-5*T+1.801D-7*T**2-9.1D-11*T**3
LAM(3)=5.067D-4+9.125D-5*T-3.524D-8*T**2+8.199D-12*T**3
LAM(4)=-7.215D-3+8.015D-5*T+5.477D-9*T**2-1.053D-11*T**3
LAM(5)=-8.099D-3+6.689D-4*T-4.158D-7*T**2+1.562D-10*T**3
LAM(6)=-3.273D-4+9.966D-5*T-3.743D-8*T**2+9.732D-12*T**3
LAM(7)=3.919D-4+9.816D-5*T-5.067D-8*T**2-1.504D-11*T**3
LAM(8)=2.714D-3+5.54D-5*T-2.178D-8*T**2+5.528D-12*T**3

```

```

TCM=0
VCM=0
DO 30 I=1,8
DO 30 J=1,8
IF (I.EQ.J) THEN
VCIJ=VCI(I)
TCIJ=TC(I)
ELSE
VCIJ=(VC(I)**(1/3)+VC(J)**(0.33333333))/8
TCIJ=(TC(I)*TC(J))**(1/2)
ENDIF
VCM=YI(I)*YI(J)*VCIJ+VCM
TCM=YI(I)*YI(J)*VCIJ+TCM
CONTINUE
TCM=TCM/VCM
PMM=0
WM=0
DO 40 I=1,8
PMM=YI(I)*PM(I)+PMM
WM=YI(I)*W(I)+WM
CONTINUE
ZCM=(ZCM*76.12544*TCM)/VCM
DO 70 I=1,8
DEN=0
LAMC=0
DO 60 J=1,8
LAMI=210*(TC(I)*PM(I)**3)/PC(I)**4**0.17
LAMJ=210*(TC(J)*PM(J)**3)/PC(J)**4**0.17
TRJ=T/TC(I)
TRJ=T/TC(J)
LAMTRIJ=(LAMI*(DEXP(0.0464*TRJ))-DEXP(-0.2412*TRJ))
LAMTRIJ=LAMTRIJ/(LAMI*(DEXP(0.0464*TRJ)))
AIJ=(1+(LAMTRIJ**0.5))*((PM(I)/PM(J))**(0.25))**2
AIJ=AIJ/(8*(1+PM(I)/PM(J))*(0.5)
DEN=DEN+AIJ*YI(J)
CONTINUE
70 LAMC=LAMC+(YI(I)*LAM(I))/DEN
LAMD=210*(TCM*PMM**3)/PCM**4**0.17
PRM=VCM/VM

```

```

LAMM=1.14D-2*(DEXP(0.67*PRM)-
1.069)/(LAMDA*ZCM**5)+LAMC
LAMM=0
PMM=0
DO 80 I=1,8
LAMM=LAMM+LAM(I)*YI(I)
PMM=PMM+PM(I)*YI(I)
80 CONTINUE
RETURN
END
C*****
C SUBROUTINA VISCOSIDAD DEL GAS
C*****
SUBROUTINE VISCOSIDAD(T,YI,VISM)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I)
DIMENSION YI(8),MUJ(8)
COMMON /CTE1/FC(8),TC(8),FM(8),VC(8),W(8)
COMMON /CTE2/MUJ(8)
COMMON /CTE3/DENM,VM
MUJ(1)=2.72380978653E-4*T**0.668129934084
MUJ(2)=9.09564611375E-5*T**0.866491840062
MUJ(3)=4.3891408791E-4*T**0.650177607172
MUJ(4)=2.78849281627E-4*T**0.721113470495
MUJ(5)=1.91204685517E-4*T**0.656145948589
MUJ(6)=5.22904645986E-4*T**0.656405278267
MUJ(7)=4.63908255703E-4*T**0.649172837192
MUJ(8)=5.93440928769E-4*T**0.65417241876)
VISM=0
DO 10 I=1,8
VISM=VISM+MUJ(I)*YI(I)
10 CONTINUE
RETURN
END
C*****
C SUBROUTINA COEFICIENTE GLOBAL DE TC Y FACTOR DE FRICC
C*****
SUBROUTINE CGTC(YI,CPM,U,FFE,PMM)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I)
DIMENSION Y(4),YI(8)
COMMON /CTEREAC/RB,OMEGA,DP,DT,DTE

```



```

COMMON /CTEREAC2/EMI,EP
COMMON /CTE3/DENM,VM
COMMON /CTE4/NT
T=Y(3)
CALL CONG(T,YI,LAMM,PM)
CALL VISCOCAS(T,YI,VISM)
WRITE(*,*) 'VIS CENTIPOISE ',VISM
LAMM=LAMM*3.6DO
VISM=VISM*3.6DO
G=NT*PM/OMEGA
LAMS=35.9820085379*DEXP(8.73762048219D-4*T)
WRITE(*,*) 'PM [KG/KGMOI] ',PM
WRITE(*,*) 'LAMM [KJ/MHK] ',LAMM
WRITE(*,*) 'VISM [KG/MH] ',VISM
WRITE(*,*) 'DENM [KG/M^3] ',DENM
WRITE(*,*) 'G [KG/HM^2]',G
RE=DP*G/VISM
PR=CPM*VISM/(LAMM*PM)
WRITE(*,*) 'LAMS ',LAMS
WRITE(*,*) 'PR =',PR
WRITE(*,*) 'RE =',RE
FI=0.845632644043*(LAMS/LAMM)**(-0.300224053628)
FI2=0.57210336*(LAMS/LAMM)**(-0.528464310256)
FI=FI2+(FI-FI2)*((EP-0.260)/(0.476-0.260))
WRITE(*,*) 'FI =',FI
WRITE(*,*) 'FI2 =',FI2
WRITE(*,*) 'FI =',FI
ALFARV=3600.0DO*(0.227E-3*(T/100.0DO)**3.0)/(1.0DO+(EP/(2.0
1 *(1.0DO-EP)))*(1.0DO-EMI)/EMI)
ALFARS=3600.0DO*0.227E-3*(EMI/(2.0DO-
EMI))*(T/100.0DO)**3.0DO
WRITE(*,*) 'ALFARV =',ALFARV
WRITE(*,*) 'ALFARS =',ALFARS
LAMERO=EP*(1.0DO+0.95*DP*ALFARV/LAMM)
LAMERO=LAMERO+0.95*(1.0DO-
EP)/(1.0DO/(1.0DO/PI+ALFARS*DP/LAMM)
1 +(2.0DO/3.0DO)*(LAMM/LAMS))
LAMERO=LAMERO*LAMM
WRITE(*,*) 'LAMERO =',LAMERO
ALFAWO=10.21*LAMERO/DT**(4.0DO/3.0DO))

COMMON /CTEREAC2/EMI,EP
ALFAW=ALFAWO+0.033*RE*PR*LAMM/DP
WRITE(*,*) 'ALFAW =',ALFAW
LAMER=LAMERO+0.14*LAMM*RE*PR
WRITE(*,*) 'LAMER =',LAMER
ALFAI=8.0DO*LAMER*ALFAW/(8.0DO*LAMER+ALFAW*DT)
WRITE(*,*) 'ALFAI =',ALFAI
ULS=DT*DLOG(DTE/DT)
ULS=ULS/(2.0DO*LAMS)
WRITE(*,*) 'ULS =',ULS
UAL=1/ALFAI
WRITE(*,*) 'UAL ',UAL
U=ULS+UAL
WRITE(*,*) '1/U =',U
U=1/U
WRITE(*,*) 'U =',U
FFE=((1.0-EP)/EP**3.0)*(2.40+180.0*(1.0-EP)/RE)
FFE=0.38+0.073*(1+(DT/DP-2)**2.0/(DT/DP)**2.0)
RETURN
END
C*****
C SUBROUTINA CP DE LA MEZCLA
C*****
SUBROUTINE CPMG(Y,YI,CPM)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I)
DIMENSION Y(4),YI(8),CP(8)
COMMON /CTE1/PC(8),TC(8),PM(8),VC(8),W(8)
COMMON /CTE3/DENM,VM
COMMON
/DATCP/CPA(8),CPB(8),CPC(8),CPD(8),ENFOR(8),ELGF(8)
T=Y(3)
CPM=0
DO 20 I=1,8
CP(I)=CPA(I)+CPB(I)*T+CPC(I)*T**2+CPD(I)*T**(-2)
CPM=CPM+CP(I)*YI(I)
20 CONTINUE
RETURN
END
C*****
C SUBROUTINA DENSIDAD DEL GAS

```

```

C*****
SUBROUTINE DENGAS(Y,VI)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I)
DIMENSION Y(4),VI(8),DE(8)
COMMON /CTE1/FC(8),TC(8),PM(8),VC(8),W(8)
COMMON /CTE3/DENM,VM
T=Y(3)
DE(1)=5019.67469751*T**(-0.99333511739)
DE(2)=8783.04306471*T**(-1.05556405468)
DE(3)=8606.23543047*T**(-0.990632509215)
DE(4)=14284.0608676*T**(-0.998573725366)
DE(5)=634.844699747*T**(-0.99377677888)
DE(6)=10022.988766*T**(-0.993163729773)
DE(7)=8615.62825697*T**(-0.990745542092)
DE(8)=12557.5569662*T**(-0.993675217949)
DENM=0
DO 10 I=1,8
DENM=DENM+DE(I)*VI(I)
10 CONTINUE
VM=1/DENM
WRITE(*,'DENM (KG/M3) = ',DENM)
RETURN
END

```

```

C*****
C SUBROUTINA BASE DE DATOS DE PROF FISICAS
C*****
SUBROUTINE DAT
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I)
COMMON /CTE1/FC(8),TC(8),PM(8),VC(8),W(8)
COMMON /CTE2/MU(8)
COMMON
/DATCP/CPA(8),CPB(8),CPC(8),CPD(8),ENFOR(8),ELGF(8)
R=8.31441

```

```

PM(1)=16.043
PM(2)=18.05
PM(3)=28.01
PM(4)=44.01
PM(5)=2.016
PM(6)=31.999
PM(7)=28.013
PM(8)=39.948
TC(1)=190.4
TC(2)=647.3
TC(3)=132.9
TC(4)=304.1
TC(5)=33.2
TC(6)=154.6
TC(7)=126.2
TC(8)=150.8
PC(1)=46
PC(2)=221.2
PC(3)=35
PC(4)=73.8
PC(5)=33.2

```

```

C*****
C DATOS DEL REACTOR
C*****
SUBROUTINE DATREAC
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z,I)
COMMON /ALIM/NO(8)
COMMON /CTEREAC/RB,OMEGA,DP,DT,DTE
COMMON /CTEREAC2/EMI,EP
RB=1345.7
OMEGA=0.07112**2.0D0*3.141516/4.0
DP=8.176D-3
DT=0.07112
DTE=0.11557
EMI=0.87
EP=0.528
NO(1)=1665.78/504.0

```

PC(6)=50.4
 PC(7)=33.9
 PC(8)=48.7
 VC(1)=99.2
 VC(2)=57.1
 VC(3)=93.2
 VC(4)=93.9
 VC(5)=65.1
 VC(6)=73.4
 VC(7)=89.8
 VC(8)=74.9
 W(1)=0.011
 W(2)=0.344
 W(3)=0.066
 W(4)=0.239
 W(5)=-0.218
 W(6)=0.025
 W(7)=0.039
 W(8)=0.001
 MU(1)=0
 MU(2)=1.8
 MU(3)=0.1
 MU(4)=0
 MU(5)=0
 MU(6)=0
 MU(7)=0
 MU(8)=0
 CPA(1)=1.702*R
 CPB(1)=9.081D-3*R
 CPC(1)=-2.164D-6*R
 CPD(1)=0
 CPA(2)=3.47*R
 CPB(2)=1.450D-3*R
 CPC(2)=0
 CPD(2)=0.121D5*R
 CPA(3)=3.376*R
 CPB(3)=0.557D-3*R
 CPC(3)=0
 CPD(3)=-0.031D5*R
 CPA(4)=5.457*R
 CPB(4)=1.045D-3*R
 CPC(4)=0
 CPD(4)=-1.157D5*R
 CPA(5)=3.249*R
 CPB(5)=0.422D-3*R
 CPC(5)=0
 CPD(5)=0.083D5*R
 CPA(6)=3.639*R
 CPB(6)=0.506D-3*R
 CPC(6)=0
 CPD(6)=-0.227D5*R
 CPA(7)=3.28*R
 CPB(7)=0.5934D-3*R
 CPC(7)=0
 CPD(7)=0.04D5*R
 CPA(8)=20.8
 CPB(8)=0
 CPC(8)=0
 CPD(8)=0
 ENFOR(1)=-74520
 ENFOR(2)=-241818
 ENFOR(3)=-110525
 ENFOR(4)=-393509
 ENFOR(5)=0
 ENFOR(6)=0
 ENFOR(7)=0
 ENFOR(8)=0
 ELGF(1)=-50460
 ELGF(2)=-228572
 ELGF(3)=-137169
 ELGF(4)=-394359
 ELGF(5)=0
 ELGF(6)=0
 ELGF(7)=0
 ELGF(8)=0
 RETURN
 END

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Memorias de labores de PEMEX, 1992-1996.
- (2) Directorio de la industria química 1994 ANIQ.
- (3) Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 2, fourth Edition, Ed. John Wiley and Sons, USA 1995, pp. 676-668.
- (4) Chemical Origins & Market Flow Chart & Tables, Ed. Lawyer, Gloria M. 3ª Edición, Chemical Information Services.
- (5) Heinrich Bakemier, Ammonia, Encyclopedia Ulmann's , Vol. A2, Ed. VCH, British Librery, 5ta Ed. 1990, pp. 152-153, 176-200.
- (6) Orlando J. Quartull, William Turner, Encyclopedia Maketta, pp. 260-278.
- (7) Ammonia, The M.W. Kellogg Technology Company, 1994 (Información Tecnológica).
- (8) J.R. LeBlanc, Make ammonia whit less energy, Hydrocarbon Processing, July 1984, pp 69-72.
- (9) F. Siviano, V. Lagana, Integrate recovery systems for low energy ammonia production, Hydrocarbon Procesing, July 1981, pp. 99-108.
- (10) Integrate Low presure Methanol Process, Lurgi Öl Gas Chmie GmbH, january 1994.
- (11) Ammonia Advance, Petrochemical Process'97, Hydrocarbon Processing, Marh 1997, pp. 108-11, 164.
- (12) Asgar Husain, Chemical Process Simulation, Ed. Wiley Limited 1986, pp 23-30, 119-126.
- (13) Reportes de balances y catalizadores, subdirección de producción, Petroquímica Cosoleacaque S.A.
- (14) Manual de operación de la planta de amoniaco No. 7, Petroquímica Cosoleacaque S.A.
- (15) Flores Sánchez Patricia, Tesis: Estudio para la adaptación de mejoras tecnológicas a la planta de amoniaco No. 5 de C.P. de Cosoleacaque, IPN, 1996.
- (16) Jianguo Xu, G.F. Froment, Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, AiChE Journal, January 1989, pp. 88-97.
- (17) Jianguo Xu, G.F. Froment, Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: II. Diffusional limitation and reactor simulation, Journal, January 1989, pp. 98-103.
- (18) S.B. Parks, Use alloys to improve ethylene production, Hydrocarbon Processing, March 1996, pp. 53-91.

- (19) .R. LeBlanc, Ammonia 2000, Kellogg Technology for the future, The M.W. Kellogg Technology Company, Asia Nitrogen'96 February, Singapore.
- (20) J.R. LeBlanc, Robert V. Schneider III, Kenneth W, Reforming Exchanger System: First Unit Case Study. The M.W. Kellogg Company, PTQ Summer 1996, pp. 99-103.
- (21) Información proporcionada por Cryoinfra S.A. de C.V., Diciembre 1996.
- (22) G.F. Froment, Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley, New York 1979, pp. 451-456.
- (23) E. Bazua Rueda, apuntes de Equilibrio Químico, 1995.
- (24) Smith J. M. and Van Ness H.C., Introducción a la termodinámica en ingeniería química, Ed. Mc Graw-Hill, 4ta. Ed. México 1989.