



Desarrollo del envoltente de operación del proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoniaco.

Orellana Moya, Andruws Stiven

Departamento de Ciencias de Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería en Petroquímica

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniero en Petroquímica

Rodríguez Maecker, Román Nicolay, PhD.

26 de febrero del 2021



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**Desarrollo del envoltente de operación del proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoniaco**” fue realizado por el señor **Orellana Moya, Andruws Stiven** el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 26 de febrero del 2021

ROMAN
NICOLAY
RODRIGUEZ
MAECKER

Firmado digitalmente
por ROMAN NICOLAY
RODRIGUEZ MAECKER
Fecha: 2021.02.26
15:59:57 -05'00'

Rodríguez Maecker, Román Nicolay, PhD.

DIRECTOR DE CARRERA

1712082120

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

REPORTE URKUND



Urkund Analysis Result

Analysed Document: TESIS - ORELLANA STIVEN.pdf (D96529993)
Submitted: 2/25/2021 3:02:00 PM
Submitted By: terasalepou@gmail.com
Significance: 1 %

Sources included in the report:

Gas de Sintesis2015-2016.pdf (D48138006)

Instances where selected sources appear:

1

ROMAN
NICOLAY
RODRIGUEZ
MAECKER

Firmado digitalmente
por ROMAN NICOLAY
RODRIGUEZ
MAECKER
Fecha: 2021.02.26
16:00:29 -05'00'



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Orellana Moya, Andruws Stiven**, con cédula de ciudadanía n°1500890338, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“Desarrollo del envolvente de operación del proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 26 de febrero del 2021

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Orellana Moya, Andruws Stiven', is positioned above the printed name.

Orellana Moya, Andruws Stiven

C.C.:1500890338



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo **Orellana Moya, Andruws Stiven**, con cédula de ciudadanía n°1500890338, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“Desarrollo del envoltorio de operación del proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 26 de febrero del 2021

Orellana Moya, Andruws Stiven

C.C.:1500890338

DEDICATORIA

A mis padres, por su esfuerzo, enseñanzas y valores que han hecho de mí una persona de bien, me educaron con el ejemplo del trabajo duro y constancia. Cada uno de mis logros son dedicados a ustedes mi más grande ejemplo a seguir. ¡Los amo!

A mi hermana, siempre estuviste para mí, nunca hubo necesidad de vernos o conversar todo el tiempo para sentir tu apoyo y amor incondicional. Siempre serás mi niña, mi hermanita menor de quien me siento muy orgulloso.

A mamá Lolita y papá Saul quienes cuidaron de mí, los extrañaré por el resto de mis días.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme guiado y bendecido en cada una de las decisiones que he tomado en el transcurso de mi vida, a mi madre Silvia, aquella mujer que siempre le estaré agradecido por ser símbolo de esfuerzo, dedicación y amor que forjó en mí el hombre que soy ahora, a mi incansable padre Juan, quien me enseñó el valor de la constancia y el trabajo duro para conseguir todo lo que me proponga.

A mis abuelitos, Zoilita y Carlos, por su cariño eterno hacia mí y por ser símbolo de amor y familia en mi vida.

A mis tías, tíos y primitos que siempre me brindaron su cariño en el transcurso de toda mi vida.

Al PhD. Román Rodríguez, por compartir sus conocimientos e historias de vida que han sido parte fundamental para mi formación durante mi carrera Universitaria. A todos y cada uno de mis docentes Universitarios quienes aportaron con sus bases científicas para formarme como ingeniero.

A mis amigos de toda la vida, Diego y Cris, la mini familia como suelo llamarlos, a quienes no importa que tanto tiempo pase, siempre es un disfrute total pasar tiempo con ellos. A mis amistades que fueron fruto de esta etapa universitaria los llevare siempre en mi corazón y memoria. ¡Salud por nosotros!

A mi Tephie, quien llegó en el momento más insospechado de mi vida y a quien con certeza sé que acompañaré por la eternidad.

TABLA DE CONTENIDO

Carátula.....	1
Certificación	2
Reporte urkund	3
Responsabilidad de autoría	4
Autorización de publicación	5
Dedicatoria.....	6
Agradecimientos.....	7
Resumen	18
Abstract.....	19
Introducción	20
Antecedentes	20
Planteamiento del problema.....	22
Justificación e importancia.....	23
Objetivos.....	24
<i>Objetivo General.....</i>	24
<i>Objetivos Específicos</i>	25
Hipótesis	25
Variables de la investigación	25

<i>Variable Dependiente</i>	25
<i>Variable Independiente</i>	26
Marco teórico	27
Nitrógeno.....	27
Hidrógeno.....	28
Amoniac.....	28
Subproductos del proceso	30
Reacción química y de equilibrio.....	30
Catalizadores utilizados en la síntesis de amoniac	32
Haber – Bosch.....	33
<i>Fritz Haber</i>	33
<i>Carl Bosch</i>	33
<i>Obtención de amoniac a nivel industrial</i>	34
Procesos convencionales para la síntesis de amoniac a escala industrial	36
<i>Síntesis de amoniac mediante reformado de gas natural con vapor</i>	36
<i>Síntesis de amoniac mediante oxidación parcial</i>	38
<i>Síntesis de Amoniac mediante el proceso Linde</i>	39
<i>Síntesis de Amoniac mediante el proceso Topsoe</i>	40
<i>Síntesis de Amoniac mediante el proceso por escisión con vapor de agua (ICI)</i>	40

<i>Síntesis de amoniaco mediante el proceso Kellogg</i>	42
Productos químicos obtenidos a partir de amoniaco	44
Producción de amoniaco a nivel mundial	45
Producción de amoniaco en el Ecuador	47
Software de simulación de procesos Simsci PRO/II	47
Metodología del desarrollo del proyecto	49
Selección del sistema de unidades de medida en Simsci PRO/II	49
Selección de componentes.....	50
Selección del paquete termodinámico	51
Reacciones químicas que intervienen en el proceso de síntesis de amoniaco	53
Especificaciones de las corrientes de alimentación	55
Simulación del proceso de síntesis de amoniaco mediante del software Simsci PRO/II ...	57
<i>Simulación 1</i>	57
<i>Simulación 1 con implementación de reciclo</i>	65
<i>Simulación 2</i>	67
<i>Simulación 3</i>	75
Comparación de las simulaciones realizadas en simulador de procesos Simsci PRO/II.....	76
Análisis e interpretación de resultados	77
Resultados de las simulaciones	77

<i>Desulfuración del gas natural</i>	77
<i>Etapa de reformación</i>	79
<i>Etapa de conversión de alta y baja temperatura</i>	82
<i>Columna de absorción de dióxido de carbono CO₂</i>	86
<i>Etapa de metanización</i>	89
<i>Reactor de síntesis de amoníaco</i>	92
Comparación de las simulaciones.....	95
Conclusiones y recomendaciones	101
Conclusiones.....	101
Recomendaciones	103
Bibliografía	104
Anexos	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Propiedades del nitrógeno</i>	27
Tabla 2. <i>Propiedades del Hidrógeno</i>	28
Tabla 3. <i>Propiedades del Amoniacó</i>	29
Tabla 4. <i>Mayores productores de amoniaco a nivel mundial</i>	46
Tabla 5. <i>Especificaciones de las corrientes de alimentación utilizadas en las simulaciones</i>	55
Tabla 6. <i>Especificaciones de la corriente de vapor de agua que ingresa a la etapa de reformación</i>	56
Tabla 7. <i>Perfil de temperaturas de la columna de absorción de dióxido de carbono correspondiente a la simulación 1</i>	62
Tabla 8. <i>Perfil de temperaturas de la columna de desulfuración correspondiente a la simulación 2</i>	69
Tabla 9. <i>Balace de materia y propiedades de las corrientes de la columna de desulfuración de la simulación 2</i>	78
Tabla 10. <i>Balace de materia y propiedades de las corrientes de la etapa de reformación de la simulación 1</i>	79
Tabla 11. <i>Balace de materia y propiedades de las corrientes de la etapa de reformación de la simulación 2</i>	80
Tabla 12. <i>Porcentaje de conversión obtenido en la etapa de reformación</i>	81
Tabla 13. <i>Balace de materia y propiedades de las corrientes de la etapa de conversión de alta y baja temperatura de la simulación 1</i>	82

Tabla 14. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de la etapa de conversión de alta y baja temperatura de la simulación 2</i>	83
Tabla 15. <i>Porcentaje de conversión obtenido en la etapa de conversión de alta y baja temperatura</i>	84
Tabla 16. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la columna de absorción de dióxido de carbono de la simulación 1</i>	86
Tabla 17. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la columna de absorción de dióxido de carbono de la simulación 2</i>	87
Tabla 18. <i>Resultados de la columna de absorción de dióxido de carbono</i>	88
Tabla 19. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la etapa de metanización de la simulación 1</i>	89
Tabla 20. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la etapa de metanización de la simulación 2</i>	90
Tabla 21. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la etapa de metanización de la simulación 3</i>	91
Tabla 22. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de amoníaco de la simulación 1</i>	92
Tabla 23. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de amoníaco de la simulación 2</i>	93
Tabla 24. <i>Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de la simulación 3</i>	94
Tabla 25. <i>Porcentaje de conversión en un paso obtenido en el reactor de síntesis de amoníaco</i>	95

Tabla 26. <i>Flujo molar y composición de amoniaco producido.....</i>	96
Tabla 27. <i>Consumo energético de las simulaciones del proceso de síntesis de amoniaco</i>	99
Tabla 28. <i>Resumen de los resultados obtenidos en las simulaciones del proceso de síntesis de amoniaco.....</i>	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. <i>Fracción molar de amoniaco en equilibrio a partir de una mezcla inicial de 1:3 de gas N:H.....</i>	31
Figura 2. <i>Esquema del aparato de reciclaje utilizado por Haber para la síntesis de amoníaco.....</i>	35
Figura 3. <i>Diagrama de proceso de reformado de gas natural con vapor para la producción de amoniaco a escala industrial.....</i>	37
Figura 4. <i>Diagrama de proceso de la Oxidación parcial.....</i>	39
Figura 5. <i>Diagrama de proceso de la tecnología ICI</i>	41
Figura 6. <i>Diagrama de proceso de la tecnología M. W. Kellog para la síntesis de amoniaco</i>	43
Figura 7. <i>Productos químicos fabricados a partir de amoniaco</i>	44
Figura 8. <i>Selección de unidades de medidas desde la interfaz Simsci PRO/II.....</i>	50
Figura 9. <i>Selección de componentes desde la interfaz de Simsci PRO/II</i>	51
Figura 10. <i>Selección del método termodinámico desde la interfaz de Simsci PRO/II</i>	52
Figura 11. <i>Datos de reacciones ingresados en la interfaz de Simsci PRO/II</i>	54
Figura 12. <i>Diagrama de flujo de proceso de la simulación 1</i>	58
Figura 13. <i>Esquema de la etapa de reformación correspondiente a la simulación 1</i>	59
Figura 14. <i>Esquema de la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondiente a la simulación 1</i>	60
Figura 15. <i>Esquema de la columna de absorción de dióxido de carbono correspondiente a la simulación 1</i>	61

Figura 16. <i>Esquema de la etapa de metanización correspondiente a la simulación 1</i>	63
Figura 17. <i>Esquema de la etapa del reactor de síntesis y separación del producto final correspondiente a la simulación 1</i>	64
Figura 18. <i>Diagrama de flujo de proceso de la simulación 1 con la implementación de reciclo</i>	65
Figura 19. <i>Esquema del reciclo de la corriente (S16) al separador (F1)</i>	66
Figura 20. <i>Diagrama de flujo de proceso de la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II</i>	67
Figura 21. <i>Esquema de la columna de desulfuración correspondiente a la simulación 2</i>	68
Figura 22. <i>Esquema de la etapa de reformación correspondiente a la simulación 2</i>	70
Figura 23. <i>Esquema de la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondiente a la simulación 2</i>	71
Figura 24. <i>Esquema de la columna de absorción de dióxido de carbono correspondiente a la simulación 2</i>	72
Figura 25. <i>Esquema del reactor de metanización correspondiente a la simulación 2</i>	73
Figura 26. <i>Esquema de la etapa del reactor de síntesis de amoníaco correspondiente a la simulación 2</i>	74
Figura 27. <i>Diagrama de flujo de proceso de la simulación 3</i>	76
Figura 28. <i>Temperatura vs % conversión en la etapa de reformación</i>	81
Figura 29. <i>Esquema de la temperatura dentro de los reactores de conversión de alta y baja temperatura vs la fracción molar en la corriente de salida de esta etapa</i>	85

Figura 30. <i>Temperatura vs presión en el reactor de síntesis</i>	97
Figura 31. <i>Presión de salida del reactor vs flujo molar producido de amoniaco</i>	98
Figura 32. <i>Materia prima vs producto</i>	99

Resumen

El amoníaco es un subproducto en el árbol petroquímico donde es utilizado principalmente para la producción de fertilizantes, para ser exactos el noventa por ciento (90%) de este gas en el mundo está destinado para aquello. El amoníaco es el resultado de la reacción entre el nitrógeno e hidrógeno molecular, pero estos dos reactivos no se encuentran en su estado molecular por lo que es necesario hacerlos pasar por una serie de etapas para la obtención de los mismos en su estado más puro. Para sintetizar amoníaco, en este trabajo se realizó tres simulaciones utilizando el software Simsci PRO/II, dos de ellas a partir de la tecnología del reformado de gas natural con vapor de agua con la diferencia del contenido del ácido sulfhídrico existente en la corriente de gas natural y una tercera simulación de la tecnología de obtención de amoníaco a partir de gas de síntesis. Se analizaron parámetros como presión, temperatura, y flujos molares a la entrada al proceso y de esa manera ver su efecto en la conversión resultante en la etapa de síntesis de amoníaco. La tecnología óptima resultó con un porcentaje de conversión en el reactor de síntesis de amoníaco del 99.86% obteniendo un flujo molar resultante de amoníaco de $7.0470 \frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$ con un consumo energético total del proceso de 287.810 KWh.

Palabras claves:

- **AMONIACO**
- **SINTESIS DE AMONIACO**
- **REFORMADO CON VAPOR**
- **GAS DE SINTESIS**

Abstract

Ammonia is a by-product in the petrochemical tree where it is used mainly for the production of fertilizers, to be exact, ninety percent (90%) of this gas in the world is destined for that.

Ammonia is the result of the reaction between nitrogen and molecular hydrogen, but these two reagents are not in their molecular state, so it is necessary to make them go through a series of stages to obtain them in their purest state. In order to synthesize ammonia, in this work, three simulations were carried out using the Simsci PRO/II software, two of them based on the technology of reforming natural gas with steam with the difference in the content of hydrogen sulfide in the gas stream. natural and a third simulation of the technology for obtaining ammonia from synthesis gas. Parameters such as pressure, temperature, and molar flows at the entrance to the process were analyzed and thus their effect on the resulting conversion in the ammonia synthesis stage was analyzed. The optimal technology resulted in a conversion percentage in the ammonia synthesis reactor of 99.86%, obtaining a resulting molar flow of ammonia of $7.0470 \frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$ with a total energy consumption of the process of 287.810 KWh.

Key words:

- **AMMONIA**
- **AMMONIA SYNTHESIS**
- **STEAM REFORMING**
- **SYNTHESIS GAS**

Capítulo I

1. Introducción

1.1. Antecedentes

Uno de los productos intermedios en la industria petroquímica y de suma importancia sin duda alguna es el amoníaco, utilizado en la industria para la producción de numerosos compuestos a base de nitrógeno, los mismos que pueden ser; ácido nítrico, nitratos, compuestos nitro (explosivos), también es empleado como refrigerante y principalmente para la producción de fertilizantes. El amoníaco puede ser producido por diferentes métodos, mediante el proceso de reformado de gas natural con vapor que es el método americano convencional, a partir de gas de síntesis y además están: método Mont Cenis, método Claude, método Casale, método Fauser. Todos los métodos mencionados llegan a un punto donde el nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2) reaccionan dentro de un reactor de síntesis de amoníaco como lo expone Haber-Bosch (Albaladejo, 2013).

El estudio de Cheema (2018) "Operating envelope of Haber–Bosch process design for power-to-ammonia" menciona que el proceso de obtención de amoníaco requiere de nitrógeno gaseoso, el cual se obtiene por licuefacción parcial del aire o al hacerlo pasar a través de coque rojo. Los reactivos nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2), puros son mezclados con el propósito que puedan reaccionar exotérmicamente en presencia de un catalizador a base de hierro como la magnetita (Fe_3O_4), donde, según el principio de Le Chatelier al aumentar la presión, la reacción química se verá favorecida hacia la derecha.

Beltrán Ramírez et al. (2013) resalta la importancia de un reactor de lecho fijo para la síntesis de amoníaco donde la simulación previa a la aplicación a escala laboratorio permite la

optimización del diseño de unidades individuales de proceso, las condiciones de operación son evaluadas de tal manera que al momento de la prueba en el equipo de laboratorio se identifica como los reactivos interactúan entre ellos y el catalizador, es de esta manera como se encuentra la relación óptima de reactivos en la alimentación, catalizador y lechos de catalizador utilizados para obtener el producto deseado, interpretando así los posibles efectos que se producen sobre el funcionamiento, operatividad y rendimiento del reactor de lecho fijo para síntesis de amoníaco desarrollando y validando información recolectada de simulaciones antes hechas para este proceso.

El estudio de Genovez (2006) "Simulación y optimización por computadora de una planta para la obtención de amoníaco a partir de gas natural" menciona que las variables de proceso de simulación para la obtención de amoníaco son presión y temperatura, ya que la materia prima para la producción de amoníaco es el gas natural. Según las simulaciones realizadas en CHEMCAD las presiones altas no favorecen la reacción debido a que existirá más metano residual en el equilibrio; por el contrario, la temperatura sí favorece la reacción, ya que el equilibrio se desplazará hacia la derecha y en definitiva mientras mayor es la temperatura de reacción menor es la cantidad de metano residual producido.

Las operaciones unitarias presentes en el proceso Haber - Bosch inician a partir de unidades de mezcla y compresión, reactor de síntesis, intercambiadores de calor, refrigeradores o enfriadores, un circuito de reciclaje, separadores flash para condensar la corriente de producto final, las condiciones de operación de este proceso para la síntesis de amoníaco habitualmente es la presión de 150 a 300 bar, temperatura entre 623 a 773K, la relación molar existente de H_2 a N_2 es de 2:1 a 3:1 (Cheema & Krewer, 2018).

El objetivo de la presente investigación es realizar 3 diferentes simulaciones mediante el software de procesos químicos Simsci PRO/II, de las tecnologías convencionales usadas en la industria de la producción de amoníaco; se tomará en cuenta la composición molar en la entrada, condiciones de operación para las etapas del proceso, conversión del reactivo limitante en el reactor de síntesis, composición del producto, flujo molar de amoníaco y consumo energético total del proceso, que a su vez permitirá evaluar y determinar la tecnología óptima para la síntesis de amoníaco.

1.2. Planteamiento del problema

En el Ecuador las reservas existentes de gas natural asociadas al crudo, están destinadas a las diferentes plantas de Gas licuado de petróleo (GLP), ubicadas en Monteverde y Shushufindi, de esta manera el enfoque de la producción de GLP en nuestro país se justifica para cubrir la demanda del mismo, por lo que nada de este recurso natural es utilizado para la síntesis de amoníaco, aun siendo un país agrícola cuyo porcentaje de importación de urea solo para el año 2014 fue de 143 mil toneladas a China, representa un problema productivo y económico importante.

Además, este compuesto químico (NH_3), es utilizado para la producción de gases refrigerantes, al igual que la fabricación de muchos productos como plásticos, explosivos, telas, pesticidas, entre otros, pero el noventa por ciento (90%) de este gas sumamente importante es utilizado en la industria de los “fertilizantes o abonos” por su alto contenido de nitrógeno, y, nuestro país por ser productor agrícola tiene la necesidad de importarlo ya que no existen tecnologías implementadas que se encarguen de la síntesis del mismo.

De ahí nace el interés de la síntesis de amoníaco a través del proceso Haber-Bosch, ya que, este proceso parte directamente de los gases reactivos, hidrógeno (H_2) y nitrógeno (N_2); estos gases y principalmente el nitrógeno pueden ser obtenidos mediante diferentes procesos industriales, como, el reformado de metano con vapor para la obtención de hidrogeno o denominado gas de síntesis.

Esta alternativa de producción disminuiría gastos de importación de amoníaco definitivamente considerables, ya que el Ecuador en el 2017 dispuso de una superficie agropecuaria y cultivable de 5,4 millones de hectáreas, que vendría a ser el 6% de territorio nacional, siendo así los niveles de consumo de fertilizantes en el país de 313,6 kg/Ha de tierra cultivable, donde se evidencia que son excesivamente elevados en comparación a escala mundial. La cifra de importaciones de fertilizantes en el Ecuador, provenientes de abonos químicos o minerales nitrogenados para el año 2017 fue alrededor de 460.396.464 kg con un valor unitario de 0,27 USD/kg, donde los principales países de origen son Rusia, China y Países bajos (Gorospe, 2017).

1.3. Justificación e importancia

La industria ecuatoriana puede beneficiarse de la síntesis de amoníaco a partir del proceso Haber-Bosch, ya que como se mencionó, el 90% de amoníaco producido en el mundo es destinado o utilizado como materia prima para producir urea y nitrato de amonio, los mismos que son empleados comúnmente en la industria agrícola.

La parte de la ingeniería es fundamental en este proceso, ya que mediante la simulación es posible validar los datos y condiciones de operación a través de pruebas experimentales, lo cual permite tener una idea de cómo mediante la simulación de procesos en un software con licencia adquirida, es posible optimizar reactivos y catalizadores para la síntesis de un producto intermediario como lo es el amoníaco.

La industrialización de este proceso para la producción de amoníaco permitirá garantizar una rentabilidad económica atractiva para inversionistas nacionales y extranjeros, pero más aún será un soporte económico para el país, reduciendo cifras millonarias de importación, además de ser el principal objetivo el cubrir la demanda nacional de amoníaco para destinarlo a la fabricación de fertilizantes, entre otros productos químicos de valor agregado en el país, dando apertura a un sinnúmero de industrias comercializadoras de productos finales a partir de esta materia prima. Por lo tanto, el presente proyecto generará bases en la simulación del proceso y teóricas que servirán como promotor para el avance de la industria petroquímica en nuestro país, siendo un punto a favor para el desarrollo de importantes complejos industriales como son la textil, plásticos, fertilizantes, automotriz (refrigerantes) y química, entre otras.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Realizar un análisis comparativo entre tecnologías convencionales aplicadas para la síntesis de amoníaco empleando Simsci PRO/II como software de simulación.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Seleccionar las tecnologías más eficientes considerando el porcentaje de conversión en el reactor de síntesis a través de un análisis de investigación descriptivo y correlacional.
- Simular los procesos tecnológicos seleccionados para la síntesis de amoníaco utilizando los softwares SimSci PRO/II.
- Valorar la corriente de residuos a fin de determinar la factibilidad de implementar un reciclaje en la simulación del proceso.
- Determinar entre las tecnologías elegidas cual es la óptima considerando las condiciones de operación del proceso (presión, temperatura, flujos molares) y de menor consumo energético para la síntesis de amoníaco basado en la simulación de proceso realizada en el software SimSci PRO/II.

1.5. Hipótesis

¿Se obtendrá más del 80% de conversión en el reactor de síntesis de amoníaco a partir de las tecnologías aprobadas y posteriormente simuladas?

1.6. Variables de la investigación

1.6.1. Variable Dependiente

La relación conversión real/conversión teórica en la reacción de Hidrogeno y nitrógeno gaseoso para la producción de amoníaco.

1.6.2. Variable Independiente

Las condiciones de operación (presión, temperatura y flujo molar a la entrada del proceso) para la simulación en el software de procesos químicos Simsci PRO/II.

Capítulo II

2. Marco teórico

2.1. Nitrógeno

El Nitrógeno es el elemento químico de número atómico 7, su masa atómica es equivalente a 14,007, es un gas inerte, además de incoloro e inodoro, utilizado principalmente para la producción de amoníaco, explosivos, a más de otros. El porcentaje de nitrógeno existente en el planeta es del ochenta por ciento (80%) y forma parte de la atmosfera terrestre, se conoce que es el elemento clave en el sector agrícola para que sus cultivos den frutos, a nivel global se aplican en cultivos y pastos alrededor de \$100 billones en fertilizantes de nitrógeno (Cardenas, 2004). Las propiedades del nitrógeno se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

Propiedades del nitrógeno

Propiedades	Unidades	Valor
Masa atómica	g/mol	14,007
Punto de fusión	°C	-218,8
Punto de ebullición	°C	-195,79
Densidad	g/mL	0,81
Energía de ionización	kJ/mol	1503
Energía libre de Gibbs	kJ/mol	911,13

Nota. (Zheng, 2010)

2.2. Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento químico con número atómico equivalente a 1, su masa atómica es de 1,007, es característico por ser un gas muy reactivo, inodoro e incoloro, es el elemento más abundante del universo, pero realmente rara vez se encuentra en estado libre ya que está presente en todos los componentes de la materia viva, el hidrogeno es poseedor de energía por lo que es necesario obtenerlo a partir de otras materias primas donde está presente, agua, recursos fósiles, etc. (Hortal, 2012). Las propiedades del hidrógeno se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

Propiedades del Hidrógeno

PROPIEDADES	UNIDADES	VALOR
Masa atómica	g/mol	1,007
Punto de fusión	°C	-259,2
Punto de ebullición	°C	-252,7
Densidad	g/mL	0,071
Entalpia de quimiosorción	kJ/mol	-85 a -105

Nota. (Zheng, 2010)

2.3. Amoniaco

El amoniaco (NH_3) es un compuesto formado por un átomo de nitrógeno y dos átomos de hidrogeno, es un gas incoloro, pero de un olor muy característico (algo picante), es comúnmente utilizado en industrias de fertilizantes, explosivos, productos químicos, pulpa y

papel, fabricación de fibras y plásticos, metalurgia y minería, etc. Se obtiene mediante la combinación de hidrógeno y nitrógeno en presencia de un catalizador, comúnmente puede ser un catalizador a base de hierro. Existen otros métodos de obtención de amoníaco, a partir de diferentes materias primas, estos procesos pueden ser; síntesis de Amoníaco mediante el proceso Linde además del proceso Topsoe, el proceso Casales, Síntesis de Amoníaco mediante Biotecnología, entre otros. Su reacción de síntesis es exotérmica, por tal razón, para que su velocidad de reacción sea alta es necesario que la presión y temperatura sean elevadas (Zheng, 2010). Las propiedades del amoníaco se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

Propiedades del Amoníaco

Propiedades	Unidades	Valor
Masa atómica	g/mol	17
Temperatura de ebullición	°C	-33,4
Temperatura de solidificación	°C	-77,7
Temperatura de auto ignición	°C	651
Temperatura de Critica	°C	132
Densidad	kg/m ³	0,77
Punto de inflamabilidad	°C	11
Entalpia	kJ/mol	-92,4

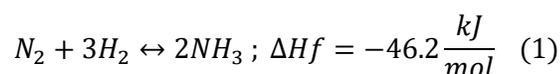
Nota. (Perdomo & Milán, 2010)

2.4. Subproductos del proceso

En la reacción existente en la síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosh hay subproductos a causa de impurezas en la alimentación, cuyos compuestos son metano (CH_4) y los reactivos que no reaccionaron en su totalidad. El contenido de gas inerte presente en los productos es de 0 a 6% en lbmol (Cheema & Krewer, 2018).

2.5. Reacción química y de equilibrio

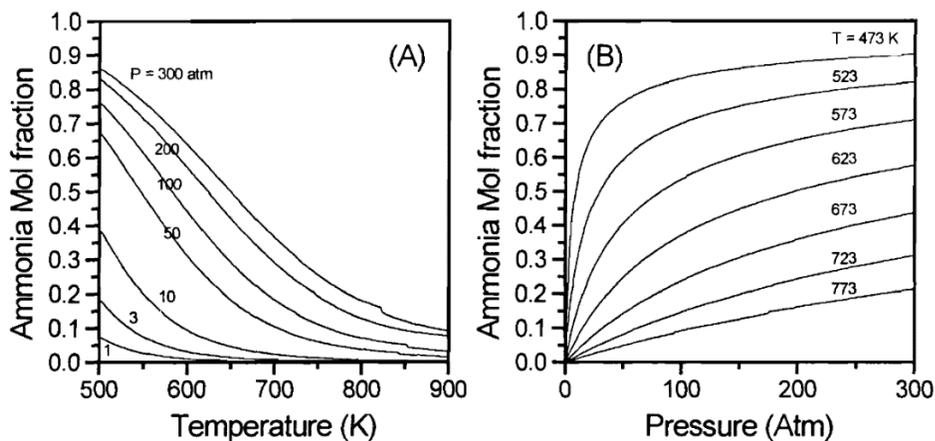
Como se mencionó anteriormente, el reactivo nitrógeno e Hidrogeno molecular son mezclados en una relación molar de $N_2:H_2$ de 1 a 3 para la síntesis de amoníaco, la siguiente reacción es reversible y puede describirse mediante la siguiente forma:



Esta reacción es exotérmica es decir libera calor, al ser una reacción reversible es necesario que se vea favorecida hacia la derecha (productos), es posible únicamente según el principio de LeChatelier aumentando la presión, este aumento permite un mayor rendimiento de amoníaco ya que hay una caída de presión que acompaña a la transformación del producto, en teoría al disminuir la temperatura también el equilibrio se ve favorecido hacia la derecha, entonces, en conclusión la reacción se ve favorecida para un mayor rendimiento de amoníaco a condiciones de presión altas y temperaturas bajas, pero en la práctica se requiere que las temperaturas sean altas para que el nitrógeno pueda disociarse por ende es necesario también trabajar a temperaturas elevadas (Modak, 2002). Esta teoría puede corroborarse en la figura 1 que se presenta a continuación.

Figura 1

Fracción molar de amoniaco en equilibrio a partir de una mezcla inicial de 1: 3 de gas N: H



Nota. En la figura 1 se muestra que **(A)** a diferentes temperaturas para un valor fijo de presión **(B)** a diferentes presiones a un valor fijo de temperatura. Tomado de (Modak, 2002).

Mientras que la constante de equilibrio se define de la siguiente manera:

$$K_{eq} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} \quad (2)$$

Donde:

$p_{NH_3}^2$: Representa la presión parcial del amoniaco elevado a su respectivo coeficiente de reacción.

p_{N_2} : Representa la presión parcial del nitrógeno elevado a su respectivo coeficiente de reacción.

$p_{H_2}^3$: Representa la presión parcial del hidrógeno elevado a su respectivo coeficiente de reacción.

2.6. Catalizadores utilizados en la síntesis de amoníaco

Si bien es cierto, la función del catalizador no solo en la síntesis de amoníaco sino en todas las reacciones químicas es aumentar su velocidad de reacción, en este caso en particular, para la producción del amoníaco, el catalizador será el responsable de adsorber y disociar el hidrogeno y nitrógeno, para el hidrogeno la adsorción y disociación será bastante rápida mientras que para la disociación del nitrógeno será relativamente más difícil debido a la gran energía que contiene este elemento por su triple enlace (Piña, 2003).

Existen muchos catalizadores en el mercado para llevar a cabo este proceso, los más usados y más óptimos son los catalizadores a base de hierro como la Magnetita (Fe_3O_4), este catalizador se activa en la reacción cuando la magnetita se reduce a hierro, este es el centro activo capaz de disociar al nitrógeno, su eficacia se debe a las impurezas contenidas en la magnetita que son oxido de potasio (K_2O), óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO), dióxido de silicio (SiO_2) ya que actúan como promotores en la reducción (Cheema & Krewer, 2018).

El rutenio es también un catalizador bastante opcional para el proceso de síntesis de amoníaco ya que se encuentra muy activo para la disociación de los elementos antes mencionados, el Rutenio junto con promotores bastante activos como potasio (K), Cesio (Cs) o Bario (Ba) puede llegar a ser incluso más eficiente que los de base de hierro, debido a que el rutenio tiene una mayor dispersión por lo que tendrá más sitios catalíticos dentro de la reacción (Hernandez, 1996).

Catalizadores de Hierro-molibdeno soportados sobre sílice ($Fe - Mo/SiO$) son también una opción, ya que permite tener una extensa área superficial al igual que una mayor dispersión de los metales sobre la superficie de sílice. Otra opción respecto a catalizadores son ($Fe - Co/SiO$) los de hierro-cobalto soportado sobre sílice (Fajardo & Sánchez, 2009).

2.7. Haber – Bosch

2.7.1. Fritz Haber

Fritz Haber nació el 9 de diciembre de 1868 en Breslau, Alemania, se interesó en la química desde corta edad ya que su padre era un comerciante en la industria, especialmente de productos químicos y colorantes. Estudió en las universidades de Berlín, Heidelberg y en la Technische Hochschule de Charlottenburg, al finalizar sus estudios adquirió experiencia trabajando en esta última universidad como asistente de investigación en descomposición térmica de hidrocarburos, la química física llamó mucho su atención con énfasis en la electroquímica y termodinámica, por lo que siguió sus investigaciones en este campo. Dos de sus libros más importantes son *Foundation of Technical Electrochemistry on a Theoretical Basis* en 1898 y también *Thermodynamics of Technical Gas Reactions* en 1905 (Langer, 2017).

2.7.2. Carl Bosch

Carl Bosch nació el 27 de agosto de 1874, su familia se dedicaba al negocio de suministro de agua, proporcionando e instalando materiales de tubería. Bosch desde muy corta edad realizó experimentos en casa donde despertó su interés sobre las ciencias naturales y la química. Curso sus estudios en Technische Hochschule en Charlottenburg en 1894 donde estudio tecnología y mecánica de fundición.

Realizo estudios de química orgánica en la universidad de Leipzig, donde más tarde se convirtió en asistente de investigación, posteriormente trabajaría en Badische Anilin- und Soda-Fabrik (BASF) que es una empresa química especializada en producir tintes (Smil, 2001).

Fue en esta empresa donde su gerente Dr. R. Knietch le pidió que analizara los resultados de la síntesis de amoníaco obtenida en ese entonces por Ostwald, donde enseguida se interesó por la fijación de nitrógeno molecular para la formación de amoníaco. Carl Bosch repitió aquellos experimentos realizados por Ostwald y llegó a la conclusión que el amoníaco producido por Ostwald contenía cantidades considerables de amoníaco residual y nitruro debido a que utilizó un catalizador a base de hierro impuro. De esta manera desde sus inicios trabajando en BASF estaría destinado a participar en la investigación de síntesis de amoníaco (Smil, 2001).

2.7.3. Obtención de amoníaco a nivel industrial

A partir de hidrogeno y nitrógeno molecular Haber invento una síntesis catalítica a gran escala reaccionando estos dos elementos junto con un catalizador a base de hierro, estos reactivos son muy abundantes y económicos pero son no reactivos a condiciones estándares, por lo que Haber forzó su reacción utilizando temperaturas y presiones realmente elevadas (alrededor de 500°C y 150 a 300 atm) y así finalmente formar amoníaco, que es la materia prima para muchas sustancias químicas industriales importantes como los fertilizantes y explosivos utilizados en minería.

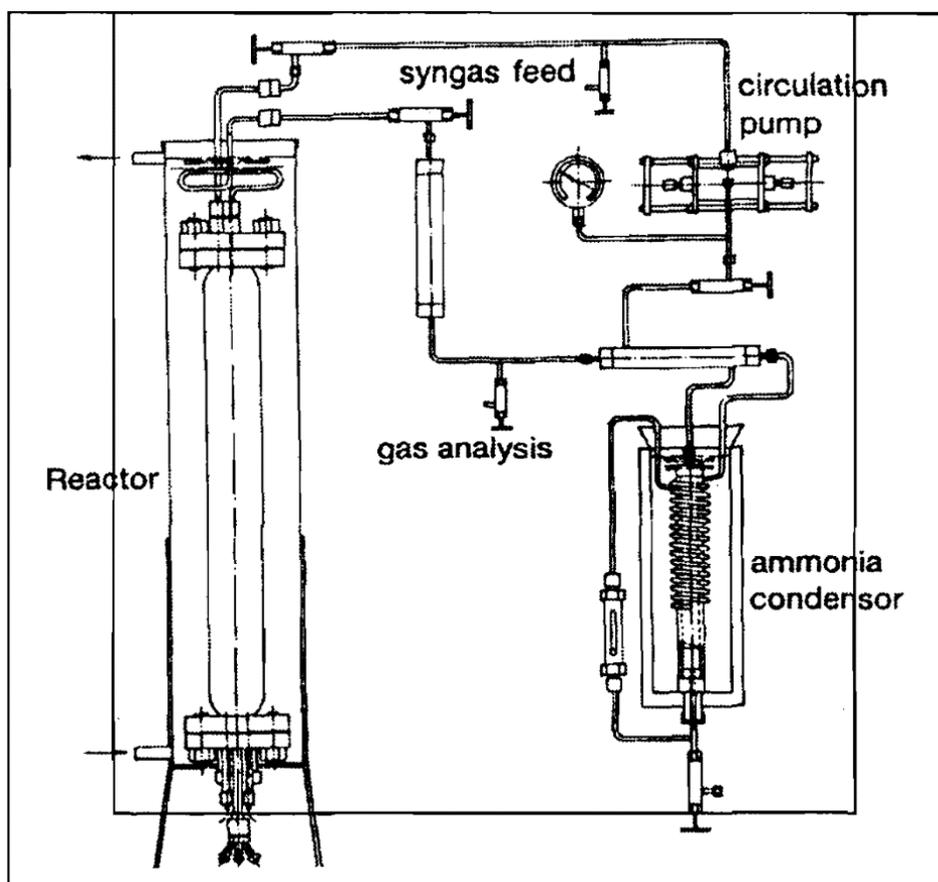
Por otro lado Bosch realizaría su aporte con el diseño y fabricación de los equipos para la producción de amoníaco a gran escala, juntos hicieron posible este objetivo para el año 1913, donde pusieron en marcha la primera planta comercial con una capacidad de producción de

amoniaco de 30 Toneladas/día, impulsada por la empresa química líder en ese momento y donde se encontraba trabajando Bosch; Badashe Analine und Soda Fabrik en Oppau (BASF), Alemania (Modak, 2002).

En la figura 2 se muestra el esquema del aparato de reciclaje utilizado por Haber para la síntesis de amoniaco.

Figura 2

Esquema del aparato de reciclaje utilizado por Haber para la síntesis de amoniaco



Nota. (Modak, 2002)

2.8. Procesos convencionales para la síntesis de amoníaco a escala industrial

Entre las tecnologías existentes más importantes y más utilizadas a nivel industrial para la producción de amoníaco tenemos las siguientes: proceso Linde Ammonia Concept, proceso Topsoe, reformado con vapor, oxidación parcial, proceso ICI y proceso M.W. Kellogg los cuales se detallan a continuación.

2.8.1. Síntesis de amoníaco mediante reformado de gas natural con vapor

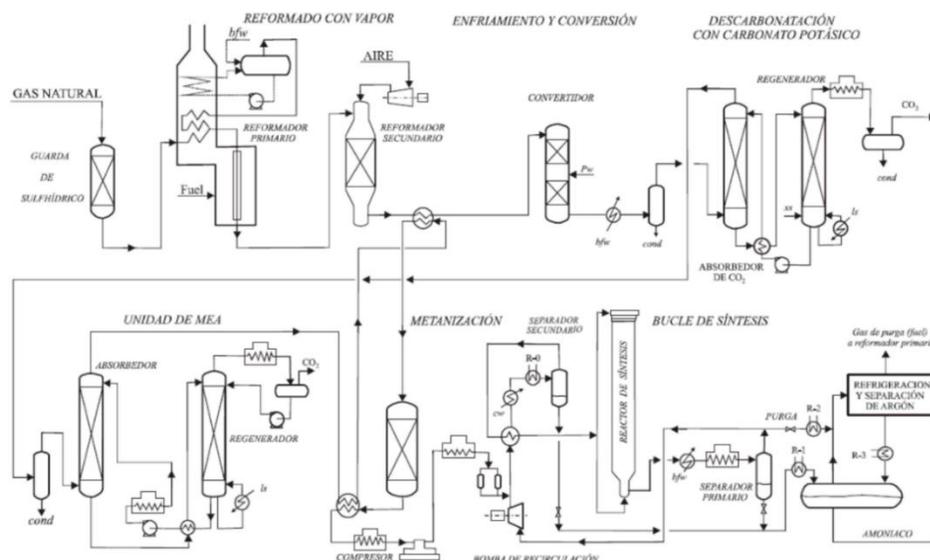
En el proceso de reformado con vapor tiene como materia prima hidrocarburos livianos como pueden ser metano, etano, nafta ligera, la primera etapa por la que atraviesa la alimentación es la etapa de desulfuración donde en este caso el gas pasa por un proceso de precalentamiento a una temperatura de entre 350 a 400°C para su posterior desulfuración, la corriente que sale de esta etapa contiene menos de 0,1ppm de azufre, la etapa siguiente es el reformador primario, la corriente nuevamente es precalentada a 600°C para inmediatamente pasar al reformador primario y reaccionara con una corriente de vapor de agua donde la temperatura se mantendrá a 900°C permitiendo que la composición del gas este cercana al equilibrio, se reforman del 30 al 40% de Hidrocarburos contenidos en la corriente (Calderón et al., 2012)

La corriente resultante es mezclada con aire de proceso para cumplir el balance energético y alcanzar el equilibrio estequiométrico, ingresa la corriente a un reformador secundario donde la temperatura del mismo se encontrará a 1000°C, posteriormente la mezcla pasa por la etapa de Shift Conversión o también llama etapa de conversión de alta y baja temperatura, donde reacciona con un catalizador de óxido de hierro y de esa manera elimina impurezas como el monóxido de carbono (CO) hasta en un 0,3%. Posteriormente el dióxido de

carbono (CO_2) generado es removido mediante absorción con un solvente químico, este solvente puede ser un tipo de amina Monoetanolamina (MEA) o Dietanolamina (DEA) donde esta corriente acuosa ingresa por la parte superior de una columna de absorción, la corriente resultante llega a la etapa de metanización, aquí el dióxido de carbono que no logro ser removido es convertido en metano ya que actúa como inerte y no contamina el catalizador, para posteriormente nuevamente ser comprimido, purgado y condensado hasta llegar al reactor de síntesis con un catalizador de hierro que trabajará de 350 a 550°C y de 100 a 250 bar de presión, el rendimiento de la reacción será aproximadamente de un 30% (Rebolledo, 2008).

Figura 3

Diagrama de proceso de reformado de gas natural con vapor para la producción de amoniaco a escala industrial.

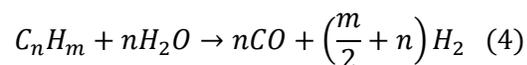
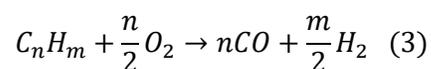


Nota. (Gutiérrez et al., 1994)

En la figura 3, se indica el diagrama de proceso de reformado de gas natural con vapor para la síntesis de amoníaco a escala industrial, donde consta de las etapas de reformación, conversión, absorción de dióxido de carbono, metanización, reactor de síntesis y condensación del producto.

2.8.2. Síntesis de amoníaco mediante oxidación parcial

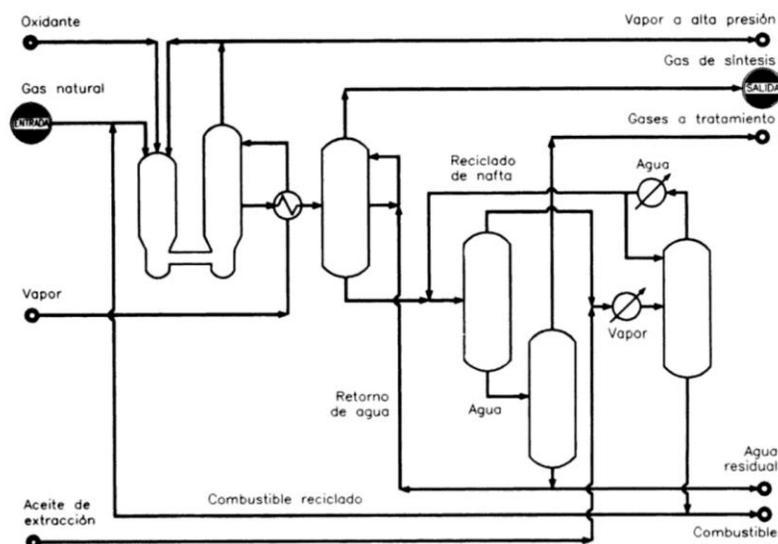
En este proceso la materia prima son hidrocarburos (HC) los cuales pueden ser desde gas natural hasta asfalto muy pesado, estos HC son combinados con Oxígeno para producir hidrogeno molecular (H_2) y monóxido de carbono CO , consiste principalmente en una combustión incompleta en presencia de vapor de agua, la reacción global de este proceso es exotérmica y se presenta de la siguiente manera:



En un tanque refractario a presión de 80 bar y a temperatura de reacción de 1200°C es introducido el HC, oxígeno y el vapor de agua, ocurre la reacción directamente en la zona del quemador, en este proceso casi 100% de conversión es obtenido pero a un alto costo debido a la gran cantidad de oxígeno, el proceso es complementado con una reformación combinada (Rebolledo, 2008).

Figura 4

Diagrama de proceso de la Oxidación parcial para la producción de gas de síntesis



Nota. (Gutiérrez et al., 1994)

En la figura 4, se presenta el diagrama de proceso de oxidación parcial para la producción de gas síntesis, donde consta de una etapa de oxidación con vapor, etapa de reciclo y separador de gas de síntesis.

2.8.3. Síntesis de Amoníaco mediante el proceso Linde

El proceso de Linde Ammonia Concept o simplemente Linde para la producción de amoníaco utiliza gas natural como materia prima, comprende de tres secciones, una planta completa de hidrogeno, planta de nitrógeno estándar y un sistema de reactores de síntesis de amoníaco altamente eficiente; en el proceso de Linde la alimentación es precalentada y desulfurada, este reformado proveniente de la alimentación trabaja a una temperatura de salida de aproximadamente 850°C, después la corriente es enfriada a 250°C con la ayuda de la

generación de vapor, posteriormente el gas es enviado a la etapa de adsorción por oscilación (PSA), el producto de nitrógeno puro es mezclado con el hidrógeno para dar como resultado un gas de síntesis, en el circuito de síntesis de amoníaco la corriente pasa a través de tres lechos catalizados a temperaturas de operación ascendientes, el gas de síntesis de amoníaco que no reacciona es recirculado por el proceso, para este tipo de proceso la urea es el producto final que tiene destinado este tipo de planta (Jurado, 2015).

2.8.4. Síntesis de Amoníaco mediante el proceso Topsoe

En este proceso la materia prima es hidrocarburos ligeros y pesados (nafta pesada, la primer etapa de este proceso es la compresión y desulfuración de la alimentación para su posterior mezcla con vapor, posteriormente la corriente pasa a la etapa de reformado, en esta etapa se añade aire para obtener la relación molar H: N de 3/1, más adelante el gas de síntesis es sometido a cambios de altas y bajas temperaturas para la eliminación de impurezas como metano y dióxido de carbono, utilizando circuitos de síntesis mediante convertidores de síntesis de flujo radial acomodados en tres camas o tres lechos, seguido de una caldera, el amoníaco resultante se condensa y es almacenado (Jurado, 2015).

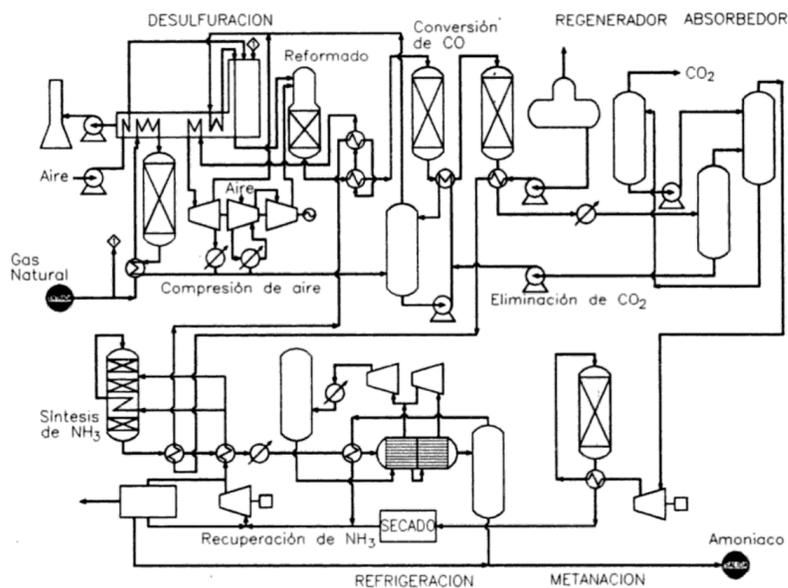
2.8.5. Síntesis de Amoníaco mediante el proceso por escisión con vapor de agua (ICI)

Este proceso de síntesis de amoníaco comprende 3 secciones que se identifican a continuación: reformado de gas natural, purificación del gas de síntesis y finalmente síntesis de amoníaco, este proceso no es costoso debido a su eficacia energética. Como se ha mencionado en los procesos anteriores es necesario que la alimentación pase por un proceso de desulfuración para después ser mezclada con vapor de agua en una relación de H_2O/CH_4 de 3:1, el efluente posteriormente pasa a través de un reformador primario con catalizador de

níquel, donde se encuentra a presión de 28-35atm y una temperatura de salida de 800°C, a continuación la corriente es dirigida a un segundo reformador donde el efluente será mezclado con una corriente de aire a temperaturas de 900-950°C. La sección de purificación es la siguiente donde se encuentra una serie de convertidores de monóxido de carbono y dióxido de carbono CO_2 y el metano resultante será enviado a un reactor de metanación, el gas proveniente del reactor de metanación es enfriado y es realimentado al ciclo en la sección de síntesis de amoníaco en donde el gas es calentado y pasa a través de un catalizador de ICI que consta de catalizador con alto contenido de níquel para sintetizar amoníaco a baja presión (menor conversión), el amoníaco es separado finalmente del gas resultante mediante refrigeración mecánica, ninguna planta a gran escala se construyó (Gonzalez, 1994).

Figura 5

Diagrama de proceso de la tecnología ICI



Nota. (Gonzales, 1994)

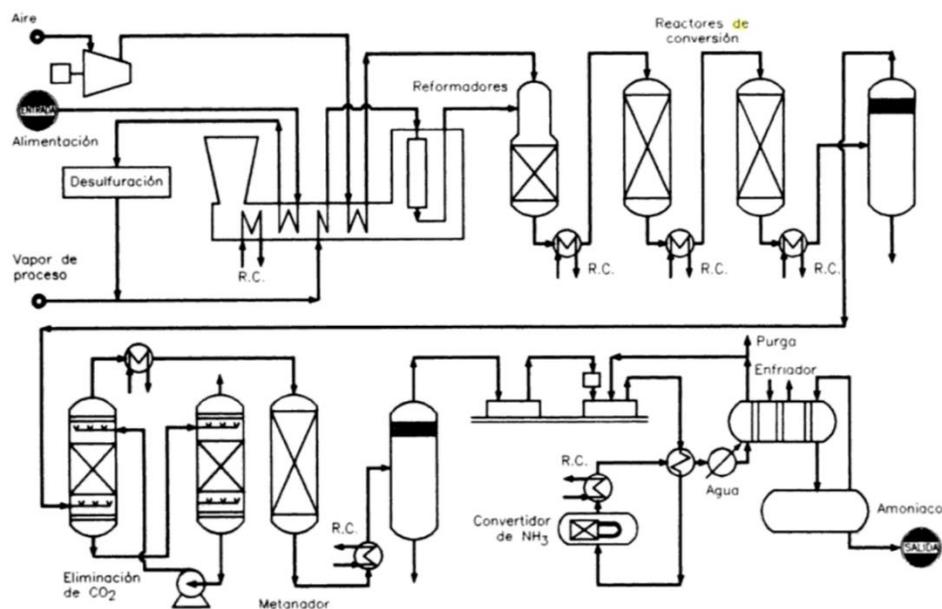
En la figura 5, se indica el diagrama de proceso de la tecnología ICI, la cual es muy similar al proceso de reformado de metano con vapor, con la diferencia que en este proceso se utiliza nafta como materia prima.

2.8.6. Síntesis de amoníaco mediante el proceso Kellogg

En este proceso de síntesis de amoníaco igualmente la materia prima son fuentes hidrocarbonadas, el proceso prácticamente consta de operaciones como un sistema integrado de vapor, un sistema de recuperación de calor y compresores centrífugos, se produce un gas de síntesis mediante reformación catalítica con vapor a presiones elevadas, el gas es purificado y mezclado con vapor de agua en el reformador primario donde sus condiciones de operación son de 35atm y a la salida con una temperatura de 980°C, en esta ocasión también se utiliza un catalizador a base de níquel, posteriormente, el efluente se traslada al reformado secundario donde es mezclado con aire y es en este punto donde ocurre la oxidación parcial. El efluente resultante es enfriado para ingresar a un convertidor de baja temperatura, en el sistema de purificación el CO_2 es eliminado mediante absorción con monoetilamina, se realiza una metanación donde los gases ya purificados pasan a la etapa de compresión donde se comprimirán los gases a una presión de 200atm aproximadamente para después ser introducidos en el convertidor de amoníaco. El consumo energético de esta planta no supera los $6,6 \times 10^6$ kCal/Ton de amoníaco (González et al., 1990).

Figura 6

Diagrama de proceso de la tecnología Kellogg para la síntesis de amoníaco



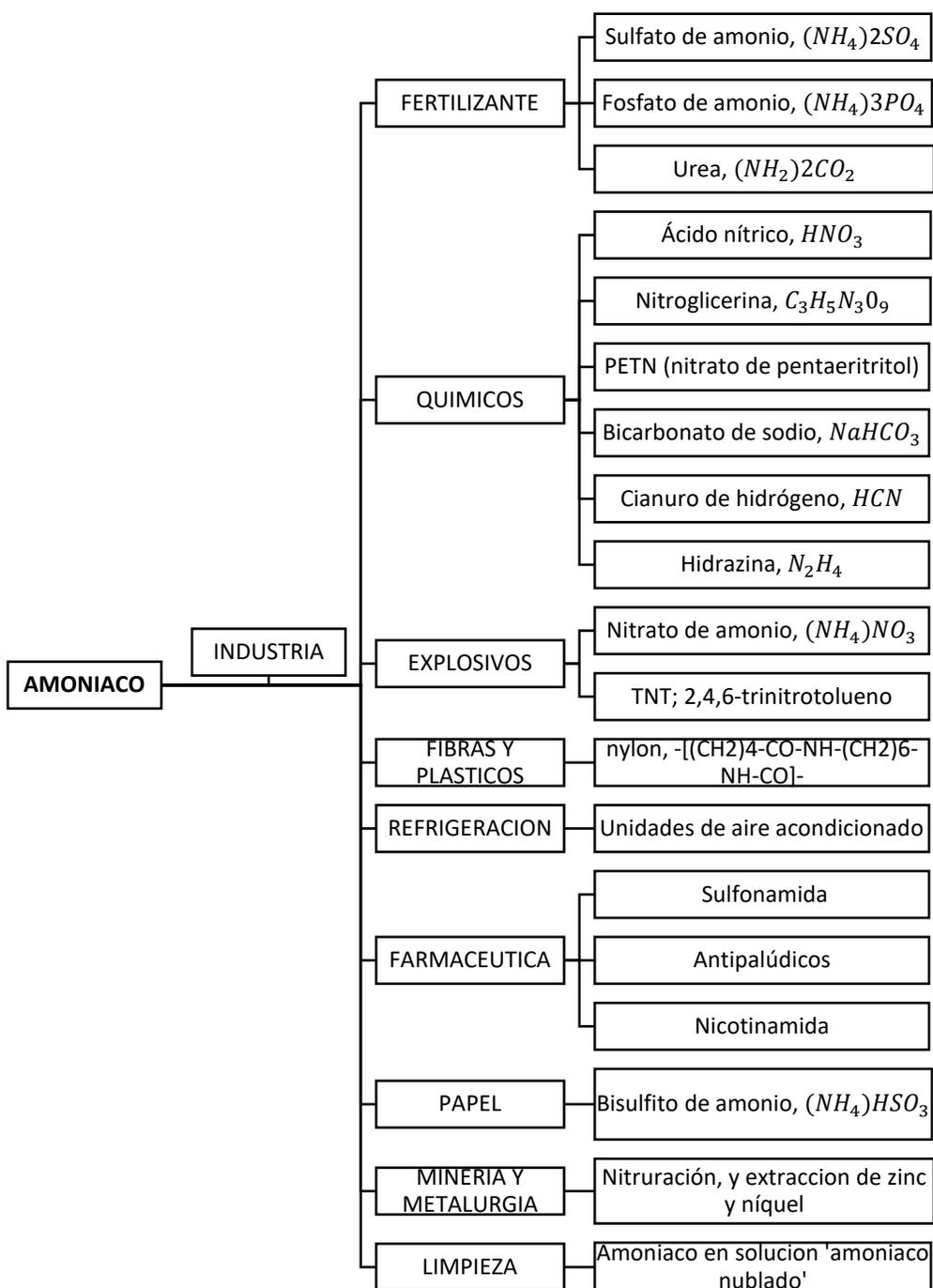
Nota. (Gonzales, 1994)

En la figura 6, se muestra el diagrama del proceso Kellogg para la síntesis de amoníaco, donde consta de una etapa de desulfuración, reformación, conversión, eliminación de dióxido de carbono, metanización y reactor de conversión de amoníaco.

2.9. Productos químicos obtenidos a partir de amoníaco

Figura 7

Productos químicos fabricados a partir de amoníaco



En la figura 7 se indica el uso de amoníaco como materia prima para la producción de muchos de los compuestos químicos más utilizados en: la industria de fertilizantes, destacando la producción de urea, un compuesto rico en nitrógeno utilizado en la agricultura es absorbido por las plantas, el ácido nítrico es utilizado como reactivo de laboratorio, así como también en metalurgia y refinado debido a que reacciona con una gran cantidad de metales en la síntesis química, también el amoníaco es utilizado en la fabricación de explosivos como el 2,4,6-trinitrotolueno o mejor conocido como TNT, en la industria para la fabricación de fibras y plásticos, como fuente de energía para aparatos de refrigeración, al igual que el bisulfito de amonio es un producto obtenido a partir de amoníaco y es utilizado como agente blanqueador de la pulpa de papel, algodón y lana, en productos de limpieza como soluciones para limpiar vidrios, ceras para pulir pisos, limpiadores de drenaje e inodoros, etc.

Estos compuestos químicos son utilizados en su gran mayoría en el Ecuador, una razón más para dar una iniciativa de proceso de producción de amoníaco en el país abriendo puertas al desarrollo de estas industrias.

2.10. Producción de amoníaco a nivel mundial

Un poco más de 146 millones de toneladas cortas de amoníaco fueron producidas en más de 65 países, pero los mayores productores de amoníaco a nivel mundial se presentan a continuación:

Tabla 4

Mayores productores de amoniaco a nivel mundial

PAIS	PRODUCCIÓN (TON CORTA)	%CAPACIDAD UTILIZADA
China	40487	100
India	13015	85
Rusia	12200	79
EEUU	11757	74

En la tabla 4 se indica que el continente asiático es el mayor productor de amoniaco, China, India, Indonesia, Bangladesh y Malasia produjeron alrededor de 66 millones de toneladas cortas en el 2003, representa el 45% de la producción mundial de amoniaco en el mundo, dejando a Estados unidos en el cuarto lugar en la producción de amoniaco, mientras que México tiene una producción promedio de amoniaco de 1,8 millones de toneladas cortas, junto con Brasil y Argentina con una producción de 7,1 millones de toneladas métricas de amoniaco (Rebolledo, 2008).

En Latinoamérica varios países no son productores de Amoniaco y entre ellos se encuentran Chile y Ecuador donde la mayor parte de sus requerimientos son importados de otros países de Europa y Asia. El amoniaco producido en el mundo es la materia prima para producir fertilizantes nitrogenados, la urea, el compuesto nitrogenado con mayor uso a nivel mundial, la producción del mismo fue de 144 millones de toneladas en el año 2007, donde China

aporto con el incremento en 2/3 al global, siendo así, ya para el 2008 una producción de 150,6 millones de toneladas, no obstante ya para el 2012 el incremento de la producción de amoniaco para producir urea aumento hasta 184,3 millones de toneladas, es evidente la importancia del amoniaco en la industria por lo que conforme pasan los años su producción aumenta para abastecer las demandas locales e internacionales existentes en el mundo (Paredes, 2014).

2.11. Producción de amoniaco en el Ecuador

Ecuador tiene reservas de gas natural, por lo que estaría en la total capacidad de implementar tecnologías de producción de amoniaco y así poder satisfacer la demanda interna que en su mayoría está destinada al consumo de fertilizantes, por su capacidad en superficies destinadas a la agricultura.

Para el año 2017 se dispusieron de 5,4 millones de hectáreas de tierra cultivable, lo que corresponde al 6% del territorio ecuatoriano, las importaciones de Europa y Asia para el año 2017 se totalizaron en 1197 millones de dólares siendo los principales productos importados: fertilizantes de urea, nitrato de amonio y cloruro de potasio, la tendencia en la producción agrícola ha continuado aumentando y por ende es necesario que exista una industria focalizada en satisfacer la demanda interna para productos químicos elaborados a partir de amoniaco, ya que existe una excesiva dependencia de las importaciones de fertilizantes, provenientes en su mayoría de China y Rusia (Gorospe, 2017).

2.12. Software de simulación de procesos Simsci PRO/II

Simsci Pro/II Process Engineering es un programa de simulación por computadora muy completo e intuitivo para procesos químicos, petróleo, gas natural, polímeros, entre otros, el

cual combina recursos, gracias a su gran biblioteca de componentes químicos y métodos de predicción de propiedades termodinámicas con las técnicas de operaciones unitarias más completas, avanzadas y flexibles. Esta herramienta de simulación proporciona al ingeniero las facilidades computacionales para los cálculos de balance de masa y energía de cualquier proceso químico que se desee diseñar y simular.

Capítulo III

3. Metodología del desarrollo del proyecto

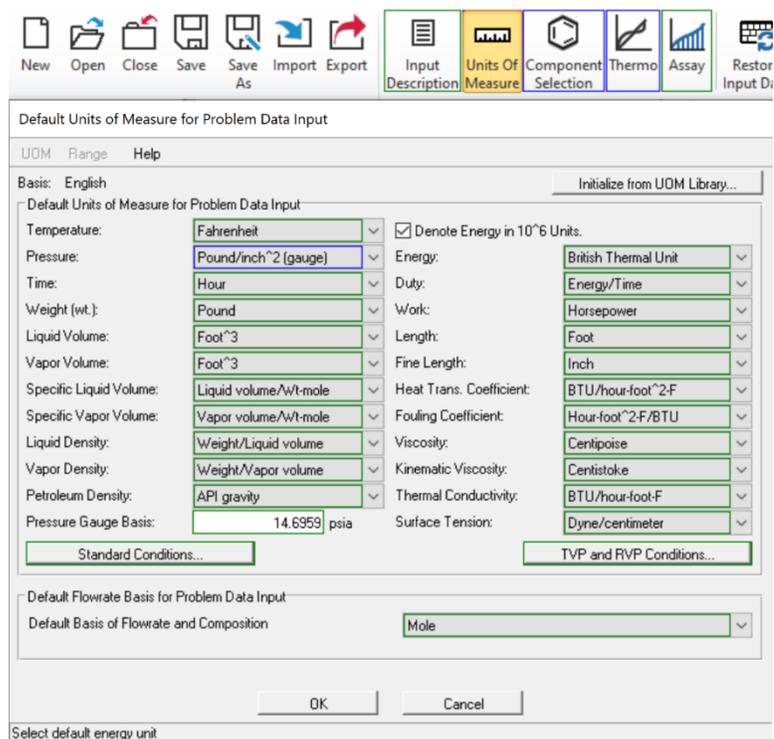
3.1. Selección del sistema de unidades de medida en Simsci PRO/II

Para realizar las simulaciones correspondientes a este proyecto de investigación se eligió el sistema inglés como unidades de medida, es decir, para la temperatura el grado Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$), para la presión las libras sobre pulgadas cuadradas $\left(\frac{\text{lb}}{\text{in}^2}\right)$ (gauge) o mejor conocida como (psig), flujo molar en libras mol por hora $\left(\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}\right)$.

La elección del sistema de unidades de medida se realiza ingresando al icono “Units of measure”, se despliega una ventana donde se puede escoger la unidad de medida con que el usuario desee reportar el resultado. En el gráfico 8 se puede observar lo antes mencionado.

Figura 8

Selección de unidades de medidas desde la interfaz Simsci PRO/II



Nota. Esta figura muestra el sistema ingles de unidades de medida con la modificación en la presión en (gauge) de Simsci PRO/II

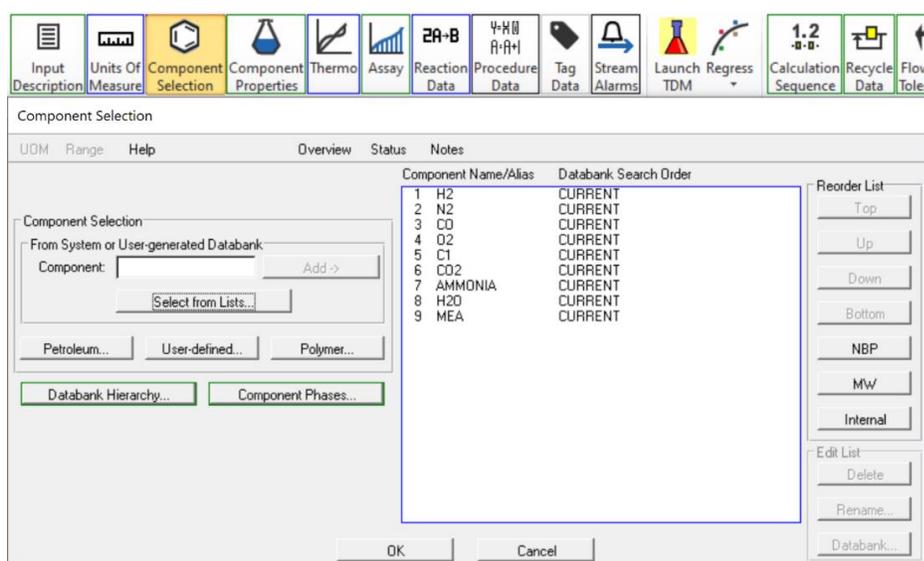
3.2. Selección de componentes

Los componentes que se utilizaron son seleccionados en el icono llamado “component selection”, posteriormente se presiona en la opción “Select from lists”, en esta ventana se encuentra la base de datos de todos los componentes disponibles en PRO/II, por lo que únicamente es necesario escribir el nombre del componente en inglés o a su vez escribir su fórmula química. Los componentes seleccionados para las diferentes simulaciones son: Hidrogeno (H₂), nitrógeno (N₂), monóxido de carbono (CO), oxígeno (O₂), metano (CH₄),

dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfhídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), agua (H_2O) y finalmente los componentes removedores de impurezas como son Monoetanolamina (MEA) y Dietanolamina (DEA). Algunos de los componentes mencionados se muestran en la figura 9.

Figura 9

Selección de componentes desde la interfaz de Simsci PRO/II



Nota. En la figura se observa los componentes seleccionados para la simulación 1 en Simsci PRO/II

3.3. Selección del paquete termodinámico

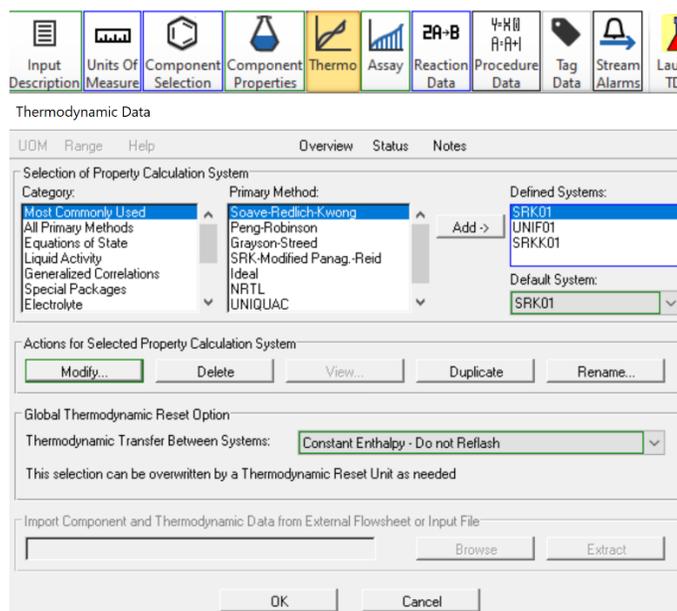
Para seleccionar el correcto paquete termodinámico se consideraron varias especificaciones del proceso: la síntesis de amoníaco involucra hidrocarburos como materia prima (gas natural), y por lo tanto, se trabajó en algunos de los equipos con presiones y temperaturas altas (superiores a 300 psig y 300°F) respectivamente, los componentes utilizados en la simulación son no polares, por tal razón el manual de Simsci PRO/II resalta que es

necesario seleccionar la ecuación de estado de Soave-Redlich Kwong (SRK) por su precisión para calcular las presiones de vapor a temperaturas más altas que el punto de ebullición normal de los hidrocarburos, proporciona excelentes respuestas durante la simulación, mientras que es necesario también trabajar en las columnas de absorción con el paquete termodinámico SRK Panagiotopoulos-Reid (SRKP) por su precisión en los resultados al trabajar con aminas (AVEVA, 2018).

El paquete termodinámico es seleccionado ingresando al icono “Thermo”, se encuentra dentro de la categoría “Most Commonly Used”, una vez seleccionado, se presiona en “Add” y posteriormente “Ok” como se muestra en la figura 10.

Figura 10

Selección del método termodinámico desde la interfaz de Simsci PRO/II

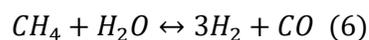
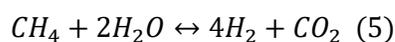


Nota. En la figura se muestra la selección de los paquetes termodinámicos en Simsci PRO/II

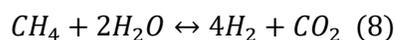
3.4. Reacciones químicas que intervienen en el proceso de síntesis de amoníaco

Las reacciones químicas que tienen lugar en la simulación del proceso son aplicadas para los siguientes equipos: reformador 1, reformador 2, reactor de equilibrio de alta y baja temperatura, metanador 1, metanador 2, reactor de síntesis de amoníaco.

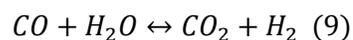
En el reformador 1 se establecen las siguientes reacciones químicas:



En el reformador 2 se establecen las siguientes reacciones químicas:



Para los reactores de alta y baja temperatura se aplica la siguiente reacción:



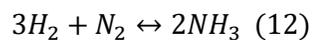
Para el metanador 1 se establece la siguiente reacción:



Para el metanador 2 se aplica la siguiente reacción:



Finalmente, la última reacción tiene lugar en el reactor de síntesis de amoníaco:



Las reacciones se especifican al ingresar al icono “reaction data”, donde se coloca el nombre de la reacción y es posible especificar el calor de reacción, datos de equilibrio y datos cinéticos como se muestra en la figura 11.

Figura 11

Datos de reacciones ingresados en la interfaz de Simsci PRO/II

Reaction Data - Reaction Definitions

UOM Range Help

Reaction Set: REFORMER_1

Description:

Data Entry Legend
Heat of Reaction - H...
Equilibrium Data - E...
Kinetic Data - K...

Kinetic Rate Calculation
Calculation Method: Power Law Procedure Name:

Cut	Name	Definition	H...	E...	K...
1	RX1	2.00 H2O + CH4 = CO2 + 4.00 H2	H...	E...	K...
2	RX2	H2O + CH4 = CO + 3.00 H2	H...	E...	K...
3		Reactants = Products	H...	E...	K...
4		Reactants = Products	H...	E...	K...
5		Reactants = Products	H...	E...	K...
6		Reactants = Products	H...	E...	K...

OK to PFD OK Cancel Cancel to PFD

Nota. En la figura se muestra los datos de reacción ingresados en Simsci PRO/II

3.5. Especificaciones de las corrientes de alimentación

Se utilizó gas natural, vapor de agua y gas de síntesis como corrientes de alimentación al proceso para las diferentes simulaciones. En la tabla 5 se detallan las especificaciones de cada una de las corrientes que fueron utilizadas para la síntesis de amoniaco.

Tabla 5

Especificaciones de las corrientes de alimentación utilizadas en las 3 simulaciones

Componentes	Simulación 1	Simulación 2	Simulación 3
	Gas natural (S1) (lbmol/h)	Gas natural (G1) (lbmol/h)	Gas Síntesis (P1) (lbmol/h)
Hidrógeno (H ₂)	0	0.2712	13.98
Nitrógeno (N ₂)	0.0875	0.2712	4.65
Monóxido de carbono (CO)	0	0	0.01
Metano (CH ₄)	6.0671	3.7966	0.14
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.004927	0.2712	0
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)	0	0.2712	0
Agua (H ₂ O)	0	0.5424	0
Total	6.1595	5.4237	18.78

Nota. Esta tabla muestra las propiedades y flujos de las corrientes de entrada a los procesos de simulación proporcionados en Simsci PRO/II

En la tabla 5, se observa los flujos molares de las corrientes que ingresan al proceso de síntesis de amoníaco. Para la corriente de gas natural correspondiente a la **Simulación 1** se establece un valor de presión equivalente a 470.6 psig y 699.8 °F de temperatura, ya que debe ser previamente tratada antes de su ingreso a la etapa de reformación, para que el rendimiento dentro del reactor de conversión sea óptimo.

La corriente de alimentación de la **Simulación 2** se especifica una presión de 985.30 psig y 86 °F, puesto que para el endulzamiento de corrientes de gas natural se requiere que la temperatura sea inversamente proporcional a la presión antes de ingresar a la columna de desulfuración, es decir, presiones elevadas y temperaturas bajas. (Gutiérrez et al., 2012)

Finalmente, para la corriente de gas de síntesis correspondiente a la **Simulación 3** se utiliza una presión de 330 psig y 122.9°F.

Tabla 6

Especificaciones de la corriente de vapor de agua que ingresa a la etapa de reformación

Componentes	Simulación 1 (VAPOR) (lbmol/h)	Simulación 2 (V1) (lbmol/h)	Simulación 3 (lbmol/h)
Agua (H ₂ O)	16.6525	7.5614	0
Total	16.6525	7.5614	0

En la tabla 6 se puede observar el flujo molar de vapor de agua que es ingresado en la etapa de reformación. Tanto para **simulación 1** como la **simulación 2** se especifican en las corrientes una temperatura de 474°F y presión de 485 psig.

3.6. Simulación del proceso de síntesis de amoníaco mediante del software Simsci PRO/II

Se desarrollo 3 diferentes simulaciones para el proceso de síntesis de amoníaco:

SIMULACIÓN 1: Reformado de gas natural con vapor de agua para la síntesis de amoníaco.

SIMULACIÓN 2: Reformado de gas natural con vapor de agua para la síntesis de amoníaco, tomando en cuenta el contenido de ácido sulfhídrico en la corriente de gas natural.

SIMULACIÓN 3: Gas de síntesis como materia prima para la producción de amoníaco.

Para desarrollar las simulaciones correspondientes a la síntesis de amoníaco se utilizó el software de procesos químicos Simsci PRO/II, considerando datos reportados en la bibliografía.

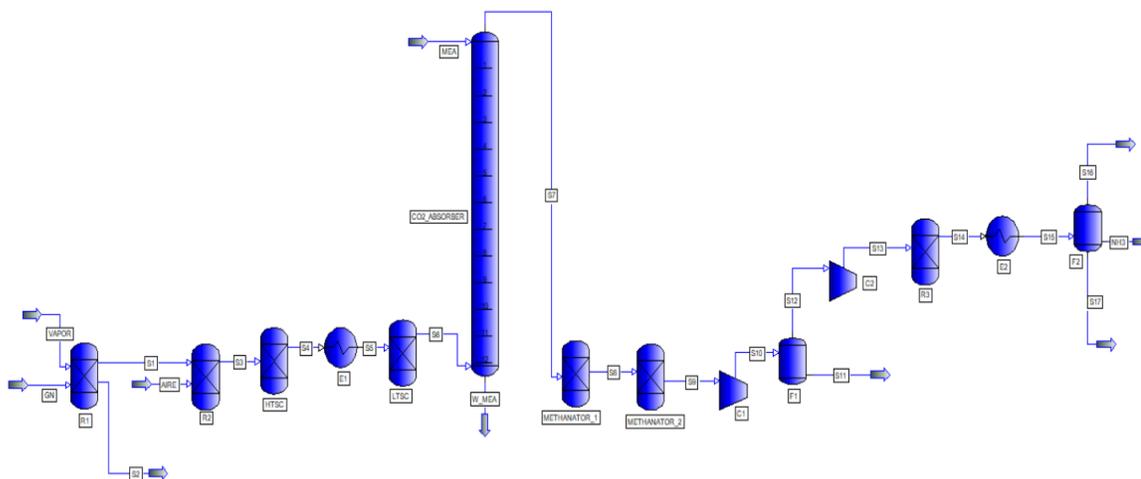
3.6.1. Simulación 1

Utiliza la tecnología de reformado de gas natural con vapor, donde la corriente de gas natural (GN) se alimenta a la etapa de reformación y utiliza catalizadores a base de níquel. Se trata de una conversión catalítica y endotérmica del gas natural, consta de dos reformadores (R1) Y (R2); al primer reformador (R1) ingresa vapor de agua donde se produce la reacción química correspondiente a la ecuación (1) y (2) para producir hidrógeno que es el gas de importancia para la síntesis de amoníaco, no todo el metano reacciona por completo por lo que es necesario utilizar un segundo reformador (R2), en el reformador secundario (R2) ingresa una corriente de aire caliente y es en este reformador donde se alcanza una conversión de metano de alrededor del 70%, la corriente de salida (S3) del reformador secundario se dirige hacia los reactores de alta (HTSC) y baja temperatura (LTSC), estos reactores se encargan de convertir el monóxido de carbono (CO) en dióxido de carbono (CO₂) ya que, un bajo contenido de CO es

importante para la eficiencia del proceso. El dióxido de carbono (CO_2) convertido es removido mediante una columna de absorción ($\text{CO}_2_ABSORBER$), el agente que se utiliza para la remoción de CO_2 es Monoetanolamina (MEA), posteriormente, la corriente gaseosa (S7) ingresa a la etapa de metanización, en esta etapa reacciona el CO y CO_2 que no se logró remover y se produce metano, se requiere utilizar un separador flash (F1) para remover el agua de la corriente gaseosa, la última etapa del proceso se encuentra en el reactor de síntesis (R3), en este reactor ocurre la reacción entre el hidrogeno y el nitrógeno para la síntesis de amoniaco. Esta simulación se presenta en la figura 12.

Figura 12

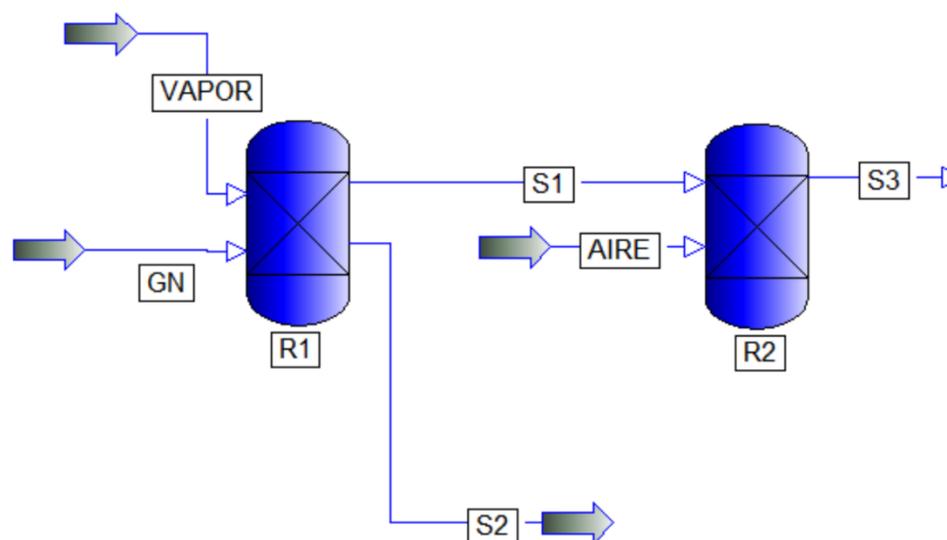
Diagrama de flujo de proceso de la simulación 1



Nota. El gráfico representa el diagrama de flujo de proceso de la simulación 1 realizado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

Figura 13

Esquema de la etapa de reformación correspondiente a la simulación 1



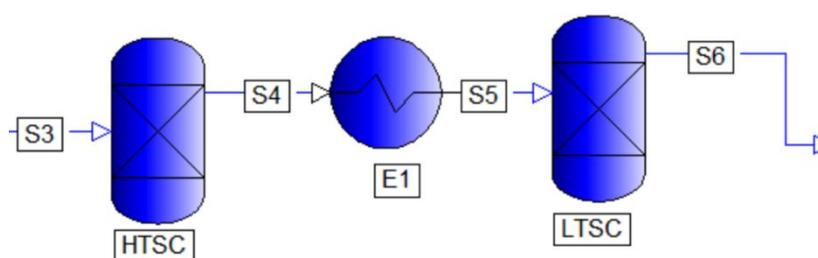
Nota. El gráfico representa el esquema de la etapa de reformación correspondiente a la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

En la figura 13 se muestra el esquema de la etapa de reformación de la simulación 1, donde las corrientes de vapor de agua (VAPOR) y gas natural (GN) se encuentran especificadas en la tabla 5, estas corrientes ingresan al reformador primario (R1) que se trata de un reactor de conversión donde reacciona el metano junto con el vapor de agua para producir hidrogeno como se especifica en la ecuación (5) y (6). En este reformador primario se alcanza una conversión de metano del 32.96% por lo que se requiere un segundo reformador (R2) para incrementar esa conversión de metano en hidrogeno.

Al reformador secundario (R2) ingresa la corriente (S1) y (AIRE), se trata de un reactor de conversión que trabaja a una temperatura fija de 1832 °F, la conversión de metano en este reactor incrementa a 70%.

Figura 14

Esquema de la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondiente a la simulación 1

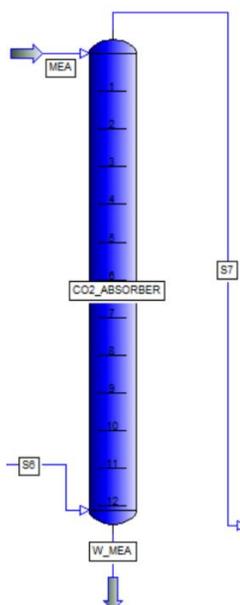


Nota. El gráfico representa el esquema de la etapa de *conversión de alta y baja temperatura* correspondiente a la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

En la figura 14 se muestra que la corriente (S3) proveniente del reformador secundario (R2) ingresa a un reactor de equilibrio de alta temperatura (HTSC), donde se especifica 752 °F como temperatura fija dentro del reactor, en este reactor se utiliza la ecuación (9) donde el monóxido de carbono (CO) reacciona con agua para producir dióxido de carbono (CO₂). La corriente (S4) es enviada a un intercambiador de calor (E1) para reducir su temperatura a 345 °F, la corriente de salida (S5) se dirige al reactor de equilibrio de baja temperatura (LTSC) y al igual que el reactor (HTSC) en este reactor se utiliza la ecuación (9).

Figura 15

Esquema de la columna de absorción de dióxido de carbono correspondiente a la simulación 1



Nota. El gráfico representa el esquema de la columna de absorción correspondiente a la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

En la figura 15 se presenta la columna de absorción de dióxido de carbono (CO_2 _ABSORBER) de 12 platos, la corriente (S6) proveniente del convertidor de baja temperatura ingresa a la columna por el plato número 12, mientras que el agente removedor Monoetanolamina (MEA) ingresa a la torre por el plato número 1, se especifica una presión en la bandeja o plato superior de 43.319 psig y una caída de presión en la columna de 0.1885 psi. La corriente (S7) se encuentra con un porcentaje mínimo de CO_2 , mientras que la corriente (W_MEA) contiene todo el CO_2 restante junto con la Monoetanolamina (MEA) en fase líquida (Gutiérrez et al., 2012).

En la tabla 7 se muestra el perfil de temperaturas correspondiente a la torre.

Tabla 7

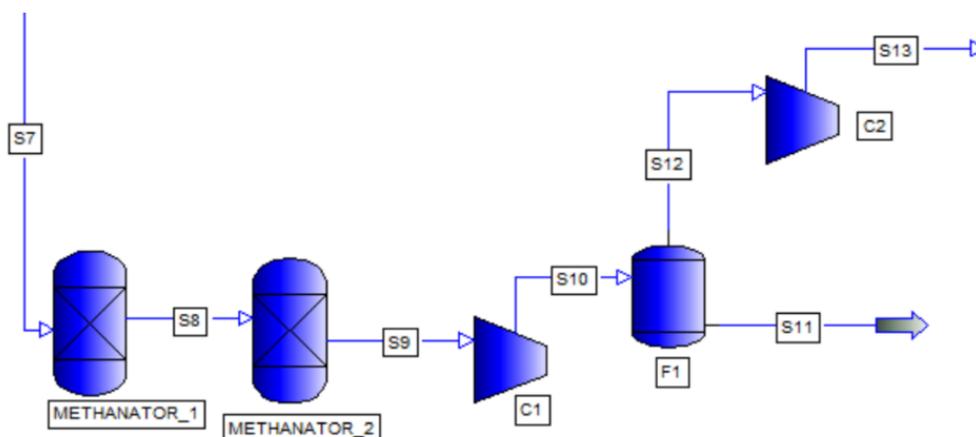
Perfil de temperaturas de la columna de absorción de dióxido de carbono correspondiente a la simulación 1

Platos	Temperatura (°F)	Presión (psig)
1	85.9989	43.3191
2	86.0292	43.3362
3	86.0664	43.3534
4	86.1115	43.3705
5	86.1654	43.3876
6	86.2286	43.4048
7	86.3006	43.4219
8	86.3802	43.4391
9	86.4649	43.4562
10	86.5517	43.4733
11	86.6676	43.4905
12	90.2624	43.5076

Nota. Esta tabla representa el perfil de temperaturas y presiones utilizado en cada plato de la columna de absorción de (CO₂) correspondiente a la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

Figura 16

Esquema de la etapa de metanización correspondiente a la simulación 1



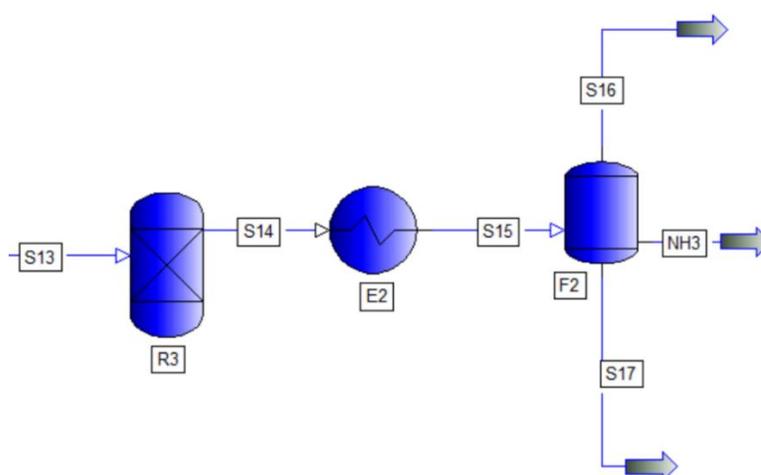
Nota. Este esquema muestra la etapa de metanización hasta la corriente antes de ingresar al reactor de síntesis de amoníaco correspondiente a la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

En la figura 16 se muestra que la corriente saliente (S7) de la torre de absorción ingresa a la etapa de metanización que consta de dos reactores de conversión, en el primer reactor (METHANATOR_1) se especifica la ecuación (10), donde reacciona parte del hidrogeno con el porcentaje de monóxido de carbono (CO) que no pudo ser convertido en dióxido de carbono (CO₂) y de esta manera producir metano como producto principal, mientras que en el segundo reactor (METHANATOR_2) se especifica la ecuación (11), donde reacciona parte del hidrogeno con el dióxido de carbono que no pudo ser removido en la columna de absorción para producir metano, se especifica la temperatura del reactor equivalente a 572 °F. La corriente saliente (S9) ingresa a un compresor que trabaja con una eficiencia adiabática del 75% y presión saliente igual a 426.304 psig, la corriente saliente (S10) del compresor (C1) ingresa a un separador flash

(F1) que opera a una temperatura de 80 °F. La corriente saliente (S12) por el tope del separador (F1) ingresa nuevamente a un compresor (C2) que opera a una eficiencia adiabática del 75% a una presión de salida de 1435 psig.

Figura 17

Esquema de la etapa del reactor de síntesis y separación del producto final correspondiente a la simulación 1

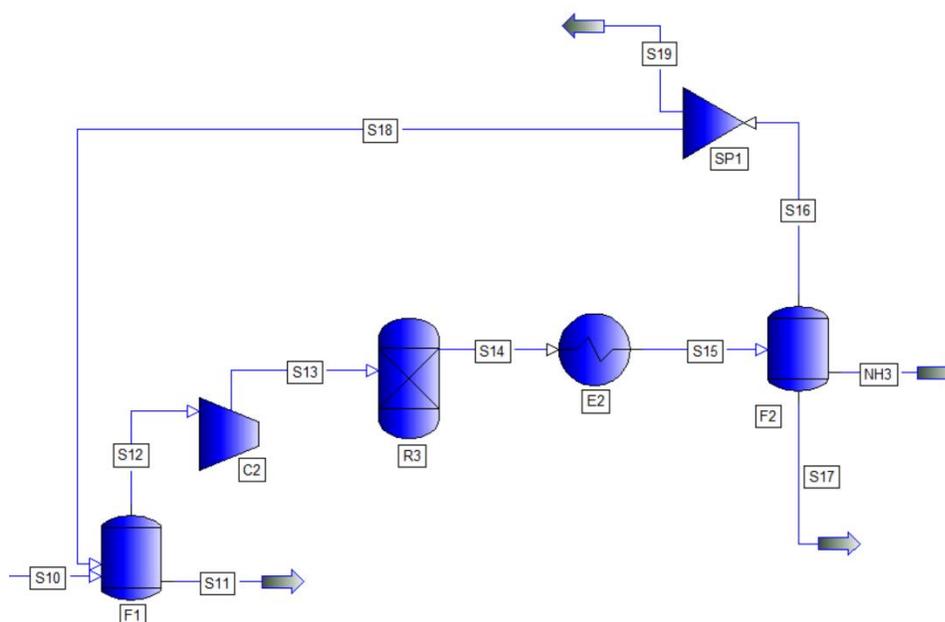


Nota. Este esquema muestra la etapa de del reactor de síntesis y separación del producto final desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

En la figura 17 se muestra que la corriente (S13) ingresa al reactor de síntesis de amoníaco (R3) donde se especifica la fase de operación del reactor en vapor, los datos de equilibrio de la ecuación (12) son obtenidos de Simsci Pro/II, temperatura equivalente a 900 °F y caída de presión dentro del reactor de 30 psi. La corriente saliente (S14) del reactor (R3) ingresa a un intercambiador de calor (E2) para disminuir la temperatura con ayuda de una corriente de agua que se especifica en “utility stream”, la corriente (S15) alcanza una temperatura de

Figura 19

Esquema del reciclo de la corriente (S16) al separador (F1)



Nota. En este esquema se puede observar el reciclo de la corriente (S16) desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

En la figura 19 se muestra el esquema del reciclo de los reactivos que no reaccionaron en su totalidad en el reactor de síntesis; es necesario realizar una purga en los procesos que incluyen recirculación ya que la corriente (S16) puede permanecer por completo en la corriente de reciclo en vez de salir a través de la corriente del producto de proceso, de esta manera puede acumularse de manera constante, por tal razón, es requerido mediante un divisor de corriente realizar una purga de una pequeña parte de la corriente y así evitar la acumulación siendo que sea posible alcanzar el estado estacionario (Rousseau, 2004).

En la figura 19 la corriente (S16) es dirigida a un separador de corrientes (SP1) donde se divide aproximadamente el 3% de la corriente como purga (S19), la corriente principal de reciclo (S18) se dirige al separador flash (F1) para posteriormente ingresar nuevamente al reactor de síntesis de amoníaco (R3) y finalmente obtener una cantidad mayor de producto y de alta composición.

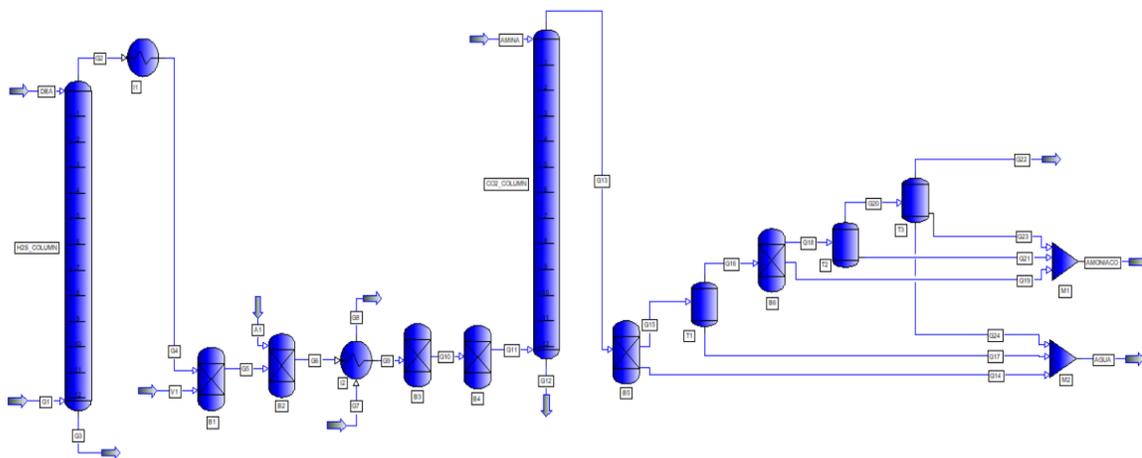
3.6.3. Simulación 2

Esta simulación utiliza la tecnología de reformado de gas natural con vapor, con la diferencia que en la corriente de entrada de gas natural (G1) hay un porcentaje de ácido sulfhídrico que debe ser removido antes de su ingreso a la etapa de reformación.

Es necesario que la corriente de gas natural (G1) atraviese por un proceso de endulzamiento, por tal motivo se utiliza una torre de desulfuración (H_2S) con Dietanolamina (DEA) como agente removedor del ácido sulfhídrico.

Figura 20

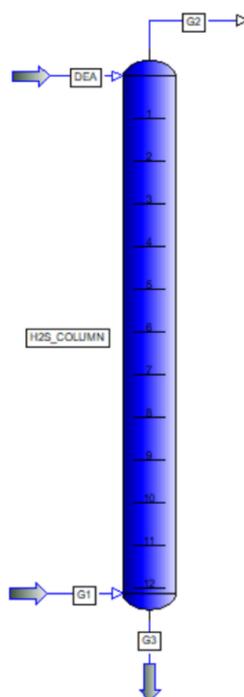
Diagrama de flujo de proceso de la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II



En la figura 20 se muestra el diagrama de flujo de proceso de la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II, donde la corriente de gas natural debe pasar por un proceso de endulzamiento antes de entrar a la etapa de reformación como se expuso anteriormente.

Figura 21

Esquema de la columna de desulfuración correspondiente a la simulación 2



Nota. En este esquema se puede observar la corriente de gas agrio que ingresa a la columna de desulfuración correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II.

En la figura 21 se evidencia que la corriente de gas natural (G1) ingresa a la torre de desulfuración (H2S_COLUMN) para su correspondiente endulzamiento, los datos de la corriente (G1) se detallan en la tabla 5, el agente removedor de ácido sulfhídrico (H_2S) en este caso es Dietanolamina (DEA), es también parte del grupo de aminas que mejor desempeñan su tarea como agentes removedores, la corriente (DEA) ingresa a la columna con un flujo de $13 \left(\frac{\text{lbmol}}{\text{h}} \right)$ con una composición molar de 0.20 de amina (DEA) y (0.8) de agua a una presión equivalente a 980.304 psig y 95 °F de temperatura (Gutiérrez et al., 2012).

Dentro de la torre (H2S_COLUMN) se especifica 885.304 psig correspondiente a la presión de la bandeja o plato superior y 0.18 psi de caída de presión de la torre, la corriente dulce (G2) sale por la parte superior de la torre como gas, mientras la corriente agria (G3) sale por la parte inferior de la torre en su estado líquido. El perfil de temperatura ingresado en la columna se especifica en la tabla 8.

Tabla 8

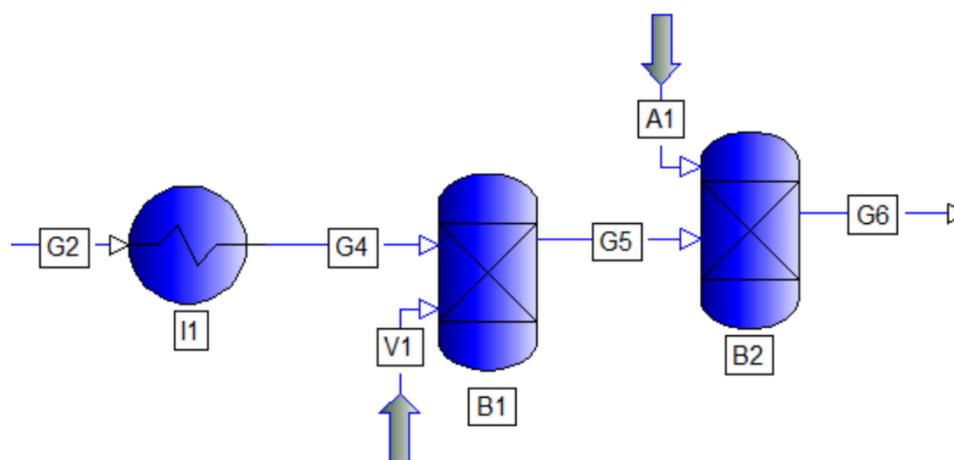
Perfil de temperaturas de la columna de desulfuración correspondiente a la simulación 2

Platos	Temperatura (°F)	Presión (psig)
1	95.014060	885.30405
2	95.014047	885.32042
3	95.01410	885.33678
4	95.01416	885.35314
5	95.01423	885.36951
6	95.01444	885.38587

Platos	Temperatura (°F)	Presión (psig)
7	95.01568	885.40223
8	95.02537	885.41860
9	95.10317	885.43496
10	95.73030	885.45132
11	100.77172	885.46769
12	136.81197	885.48405

Figura 22

Esquema de la etapa de reformación correspondiente a la simulación 2



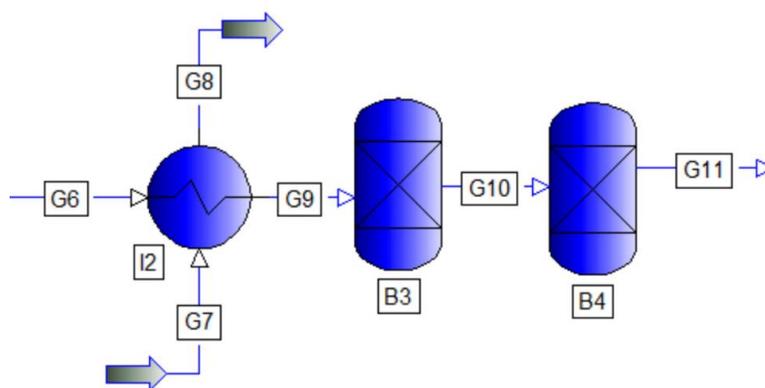
Nota. Este esquema representa la etapa de reformación de la corriente dulce de gas natural (G2) correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la figura 22, la corriente dulce (G2) sale del tope de la columna a una temperatura de 95.014°F, la misma es calentada mediante el intercambiador de calor (I1) hasta 470 °F,

posteriormente ingresa al primer reactor (B1) de la etapa de reformación, en este reactor la corriente de gas natural dulce (G4) es reformado con una corriente de vapor de agua (V1) donde las condiciones y flujo de dicha corriente se especifican en la tabla 6, al reformador primario se especifica una temperatura fija de 1660 °F y una caída de presión de 25 psi, dentro del reactor se lleva a cabo la ecuación (5) y (6) donde se produce hidrogeno como producto principal y monóxido de carbono y dióxido de carbono como subproductos los cuales serán removidos en una etapa siguiente, la corriente saliente del reformador primario (G5) se dirige al reformador secundario (B2), en este reformador ingresa una corriente de aire (A1) que es la fuente de nitrógeno para la síntesis de amoniac a 80 °F de temperatura y 499 psig de presión dentro de este reactor (B2) ocurren las ecuaciones (7) y (8), la corriente saliente (G6) debe ser enfriada antes de ingresar a la etapa de conversión de alta y baja temperatura.

Figura 23

Esquema de la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondiente a la simulación 2

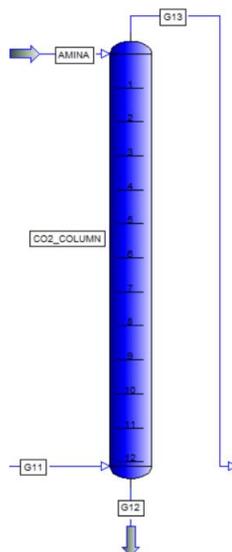


Nota. Este esquema representa la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la figura 23, la corriente (G6) ingresa al intercambiador de calor (I2) donde su temperatura disminuye hasta 752 °F con ayuda de una corriente de agua (G7) que ingresa al intercambiador con una temperatura de 90 °F, la corriente saliente (G9) ingresa al reactor de conversión de alta temperatura (B3) que opera a 572 °F y 25 psi de caída de presión, dentro del reactor se presenta la ecuación (9), donde el monóxido de carbono reacciona con agua y forma dióxido de carbono el cual, posteriormente en una torre de absorción es removido. La corriente saliente (G10) del reactor (B3) entra al segundo reactor de conversión de baja temperatura (B4) donde se define 302 °F como temperatura de operación en el interior del reactor, (G11) es la corriente resultante donde el 98.75% del monóxido de carbono es convertido en dióxido de carbono.

Figura 24

Esquema de la columna de absorción de dióxido de carbono correspondiente a la simulación 2

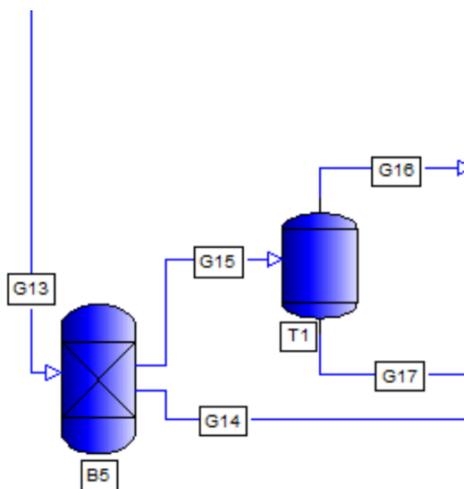


Nota. Este esquema representa la columna de absorción de dióxido de carbono correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la figura 24, la corriente (G11) proveniente de la etapa de conversión ingresa a la columna de absorción (CO₂_COLUMN), donde se especifica 330 psig como presión de la bandeja o plato superior y una caída de presión de la columna de 0.188 psi, se ingresa estimaciones iniciales de temperatura para la bandeja de tope y la bandeja de fondo de la columna con valores de 122 °F y 167 °F respectivamente. Se utiliza una corriente de Dietanolamina (AMINA) con una composición molar de 0.7 de agua y 0.3 de la amina como agente removedor del dióxido de carbono (CO₂), con 122 °F y 565.304 psig como condiciones iniciales de la corriente (AMINA), ingresa por la parte superior de la columna (CO₂_COLUMN). La corriente (G13) contiene menos del 0.01% de CO₂ que posteriormente ingresa a la etapa de metanización (Gutiérrez et al., 2012).

Figura 25

Esquema del reactor de metanización correspondiente a la simulación 2

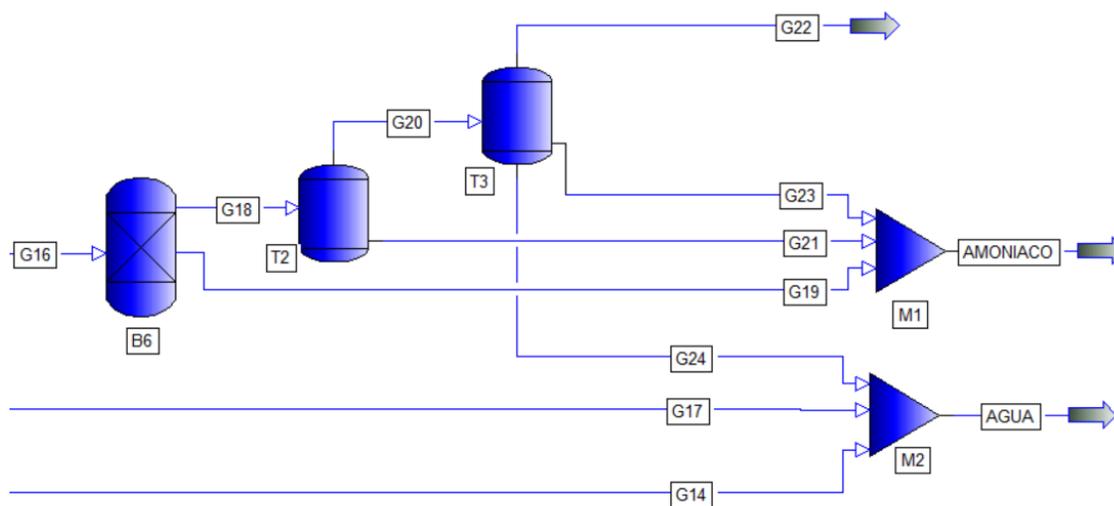


Nota. Este esquema representa el reactor de metanización correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la figura 25, la corriente (G13) proveniente de la torre de absorción (CO₂_COLUMN) ingresa al reactor de conversión (B5) donde ocurren la ecuación (10), en esta etapa es necesario un solo reactor de metanización debido a que toda la composición de monóxido de carbono (CO) reacciona con parte del hidrogeno para obtener metano como producto principal. Del reactor (B5) sale la corriente (G15) que tiene en su mayoría una composición molar de nitrógeno (N₂) e hidrógeno (H₂) y la corriente (G14) como agua (H₂O). La corriente (G15) ingresa a un separador flash (T1) antes de ingresar al reactor de síntesis con la finalidad de separar la composición molar el agua restante (G17) que existe en dicha corriente (G15), la corriente (G16) que sale por el tope del separador (T1) se incorpora al reactor de síntesis de amoniaco (B6).

Figura 26

Esquema de la etapa del reactor de síntesis de amoniaco correspondiente a la simulación 2



Nota. Este esquema representa la etapa del reactor síntesis de amoniaco correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la figura 26 ingresa al reactor la corriente (G16) esta corriente seria denominada también como gas de síntesis, debido a su alto contenido de hidrogeno y nitrógeno que son los componentes principales para la síntesis de amoniaco, dentro del reactor se especifica una temperatura estimada de 900 °F, donde la constante de equilibrio está en función de la misma según la ecuación de Arrhenius:

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} \quad (13)$$

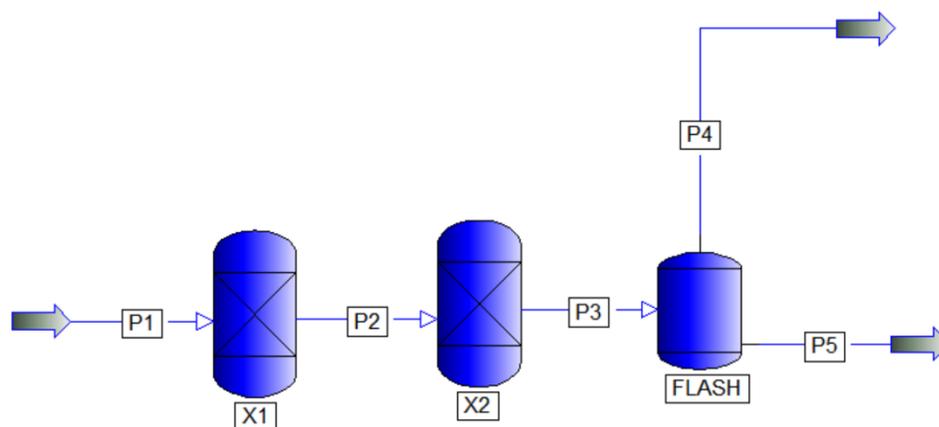
El amoniaco que se generó (G18) en el reactor (B6) es llevado a través de dos separadores flash donde se disgregan los gases inertes y componentes que no reaccionaron del amoniaco. Obteniendo así la corriente final del producto como tal (AMONIACO).

3.6.4. Simulación 3

Para esta simulación se eligió la tecnología de producción de amoniaco a partir de gas de síntesis, donde la corriente de alimentación (P1) se encuentra detalla en la tabla 5, ingresa al primer reactor (X1), aquí intervienen las reacciones (10) y (11) que se encargan de convertir el monóxido de carbono en metano. Dentro del reactor se especifica una caída de presión de 30 psi. La corriente (P2) resultante del primer reactor (X1) ingresa al reactor de síntesis de amoniaco (X2) donde ocurre la reacción (12), todo el amoniaco producido sale del reactor por la corriente (P3) con un porcentaje relativamente bajo de la materia prima que no reaccionó, esta materia prima y gases inertes son separados mediante el equipo (FLASH), finalmente la corriente (P5) con el mayor porcentaje de composición molar de amoniaco sale del separador por la parte inferior de la columna (FLASH). En la figura 27 se muestra el diagrama de flujo de proceso de la simulación 3.

Figura 27

Diagrama de flujo de proceso de la simulación 3



Nota. Este diagrama de flujo de proceso representa la corriente de gas de síntesis (P1) como materia prima para la producción de amoníaco correspondiente a la simulación 3 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

3.7. Comparación de las simulaciones realizadas en simulador de procesos Simsci PRO/II

La comparación de las simulaciones realizadas en esta investigación, se apoyan en el porcentaje de conversión obtenido en cada una de las etapas del proceso de síntesis de amoníaco, composición molar del producto final amoníaco (NH_3) y consumo energético total de cada uno de los procesos que fueron ejecutados mediante el software de simulación Simsci PRO/II. Las comparaciones de las simulaciones son presentadas en el capítulo IV.

Capítulo IV

4. Análisis e interpretación de resultados

4.1. Resultados de las simulaciones

4.1.1. *Desulfuración del gas natural*

En la simulación 1 no se considera una composición de ácido sulfhídrico dentro de la corriente de gas natural por lo que no se utiliza una columna al inicio del proceso, mientras que para la simulación 2 el primer tratamiento por el que atraviesa la corriente de gas natural (G1) es la remoción del ácido sulfhídrico de la corriente, mediante una columna de desulfuración (H2S_COLUMN) con Dietanolamina (DEA), estas dos corrientes se ponen en contacto en un torre de 12 platos donde el ácido sulfhídrico forma un complejo que es soluble en la fase líquida, para que esto suceda dentro de la columna se debe operar a condiciones de presión elevada y temperatura baja, de esta manera por el tope de la torre se obtiene una corriente dulce de gas natural (G2) y por el fondo de la columna una corriente rica en amina (G3) (Gutiérrez et al., 2012). Los balances de materia de la torre correspondiente a la simulación 2 se exponen en la tabla 9.

Tabla 9

Balance de materia y propiedades de las corrientes de la columna de desulfuración de la simulación 2

Nombre de la corriente	G1	DEA	G2	G3
Fase	Mezcla	Liquido	Vapor	Liquido
Temperatura (°F)	86.000	95.000	95.000	136.812
Presión (psig)	985.304	980.304	885.304	885.484
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	5.424	13.000	4.319	14.105
Composición				
Hidrogeno (H ₂)	0.050	0.000	0.062	0.000
Nitrógeno (N ₂)	0.050	0.000	0.062	0.000
Monóxido de carbono (CO)	0.000	0.000	0.000	0.000
Oxígeno (O ₂)	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano (CH ₄)	0.700	0.000	0.875	0.001
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.050	0.000	0.000	0.019
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)	0.050	0.000	0.000	0.019
Agua (H ₂ O)	0.100	0.800	0.001	0.776
Dietanolamina (DEA)	0.000	0.200	0.000	0.184

Nota. Esta tabla representa el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes en columna de desulfuración correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la tabla 9, se puede observar que en la corriente dulce (G2) presenta una composición de 0.000 de Ácido sulfhídrico (H_2S) dentro de la corriente, esto se debe ya que el porcentaje de recuperación del ácido sulfhídrico en la corriente salida del líquido es del 100%.

4.1.2. Etapa de reformación

En esta etapa de reformación reacciona el metano (CH_4) con el vapor de agua para producir hidrogeno (H_2) como producto principal, monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2) como subproductos, los cuales son removidos en etapas posteriores al proceso. En la tabla 10 y 11 se muestra el balance de materia y propiedades de las corrientes de reformación de la simulación 1 y simulación 2, respectivamente.

Tabla 10

Balance de materia y propiedades de las corrientes de la etapa de reformación de la simulación 1

Nombre de la corriente	GN	VAPOR	AIRE	S1	S2	S3
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Líquido	Vapor
Temperatura (°F)	699.800	474.800	86.000	349.356	349.356	1832.000
Presión (psig)	470.600	484.959	484.959	470.600	470.600	470.600
Flujo ($\frac{lbmol}{h}$)	6.159	16.653	10.398	18.152	8.660	30.551
Composición						
Hidrogeno (H_2)	0.000	0.000	0.000	0.386	0.000	0.360
Nitrógeno (N_2)	0.014	0.000	0.790	0.005	0.000	0.272
Monóxido de carbono (CO)	0.000	0.000	0.000	0.055	0.000	0.033
Oxígeno (O_2)	0.000	0.000	0.210	0.000	0.000	0.006
Metano (CH_4)	0.985	0.000	0.000	0.224	0.000	0.068

Nombre de la corriente	GN	VAPOR	AIRE	S1	S2	S3
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.001	0.000	0.000	0.055	0.000	0.098
Agua (H ₂ O)	0.000	1	0.000	0.275	1.000	0.163

Nota. Esta tabla representa el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes en la etapa de reformación correspondiente a la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Tabla 11

Balance de materia y propiedades de las corrientes de la etapa de reformación de la simulación 2

Nombre de la corriente	G4	V1	A1	G5	G6
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperatura (°F)	470.000	470.000	80.000	1660.000	2434.522
Presión (psig)	882.304	485.000	499.000	460.000	435.000
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	4.319	7.561	10.398	15.880	27.650
Composición					
Hidrogeno (H ₂)	0.062	0.000	0.000	0.458	0.362
Nitrógeno (N ₂)	0.062	0.000	0.790	0.017	0.307
Monóxido de carbono (CO)	0.000	0.000	0.000	0.063	0.036
Oxígeno (O ₂)	0.000	0.000	0.210	0.000	0.000
Metano (CH ₄)	0.875	0.000	0.000	0.112	0.000
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.000	0.000	0.000	0.063	0.100
Agua (H ₂ O)	0.001	1	0.000	0.287	0.194

Tabla 12

Porcentaje de conversión obtenido en la etapa de reformación

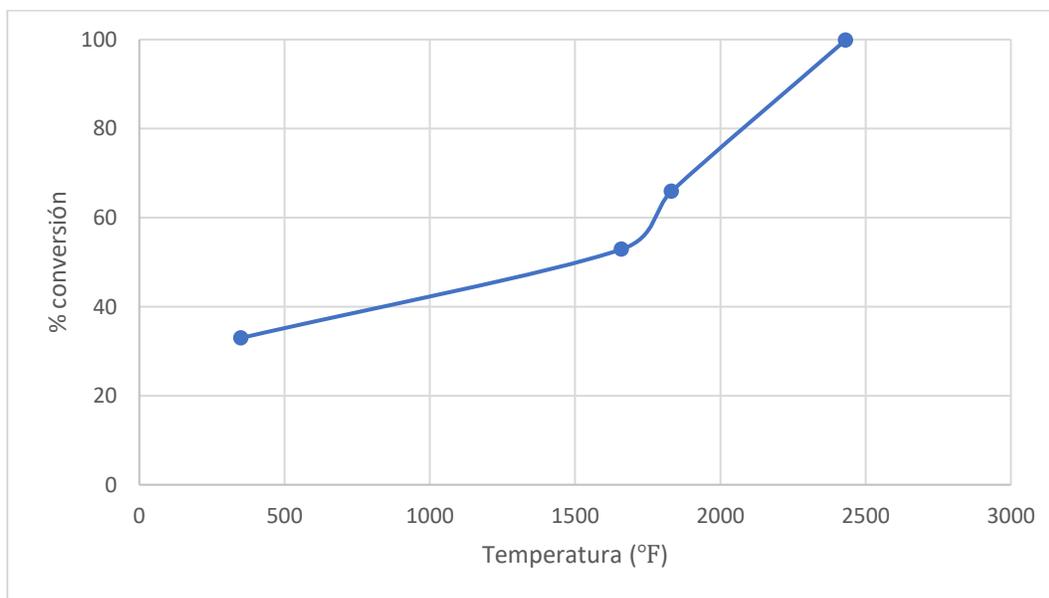
Etapa de reformación	Conversión (%)	
	Simulación 1	Simulación 2
Reformador primario	32.96	52.90
Reformador secundario	65.92	99.91

Nota. Esta tabla muestra el porcentaje de conversión del metano en la etapa de reformación de la simulación 1 y 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la tabla 12 se muestra que el porcentaje de conversión de metano correspondiente a la simulación dos es mayor con una conversión del 99.91 de metano.

Figura 28

Temperatura vs % conversión en la etapa de reformación



En la figura 28, se puede observar que la temperatura dentro del reactor es proporcional a la conversión de metano que reacciona con el vapor de agua para formar hidrogeno, por lo tanto, la simulación 2 tiene un mayor porcentaje de conversión de metano en la etapa de reformación.

4.1.3. Etapa de conversión de alta y baja temperatura

En la simulación 1 el primer reactor (HTSC) de esta etapa opera a 752 °F y el segundo reactor (LTSC) a 344.87 °F, las corrientes de entrada y salida de esta etapa se presentan en la tabla 13.

Tabla 13

Balance de materia y propiedades de las corrientes de la etapa de conversión de alta y baja temperatura de la simulación 1

Nombre de la corriente	S3	S4	S5	S6
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperatura (°F)	1832.000	752.000	300.021	344.873
Presión (psig)	470.600	426.182	423.182	423.182
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	30.551	30.551	30.551	30.551
Composición				
Hidrogeno (H ₂)	0.360	0.370	0.370	0.392
Nitrógeno (N ₂)	0.272	0.272	0.272	0.272
Monóxido de carbono (CO)	0.033	0.022	0.022	0.001
Oxigeno (O ₂)	0.006	0.006	0.006	0.006
Metano (CH ₄)	0.068	0.068	0.068	0.068

Nombre de la corriente	S3	S4	S5	S6
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.098	0.109	0.109	0.130
Agua (H ₂ O)	0.163	0.153	0.153	0.132

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes en la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondiente a la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la simulación 2 el reactor de conversión de alta temperatura opera a 552 °F y el reactor de conversión de baja temperatura a 302 °F. Los balances de materia de la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondientes a la simulación 2 se presenta en la tabla 14.

Tabla 14

Balance de materia y propiedades de las corrientes de la etapa de conversión de alta y baja temperatura de la simulación 2

Nombre de la corriente	G9	G10	G11
Fase	Vapor	Vapor	Vapor
Temperatura (°F)	752.000	572.000	302.000
Presión (psig)	432.00	407.000	407.000
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	27.650	27.650	27.650
Composición			
Hidrogeno (H ₂)	0.362	0.390	0.398
Nitrógeno (N ₂)	0.307	0.307	0.307
Monóxido de carbono (CO)	0.036	0.008	0.000

Nombre de la corriente	G9	G10	G11
Oxígeno (O ₂)	0.000	0.000	0.000
Metano (CH ₄)	0.000	0.000	0.000
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.100	0.129	0.136
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)	0.000	0.000	0.000
Agua (H ₂ O)	0.194	0.166	0.159

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes en la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Tabla 15

Porcentaje de conversión obtenido en la etapa de conversión de alta y baja temperatura

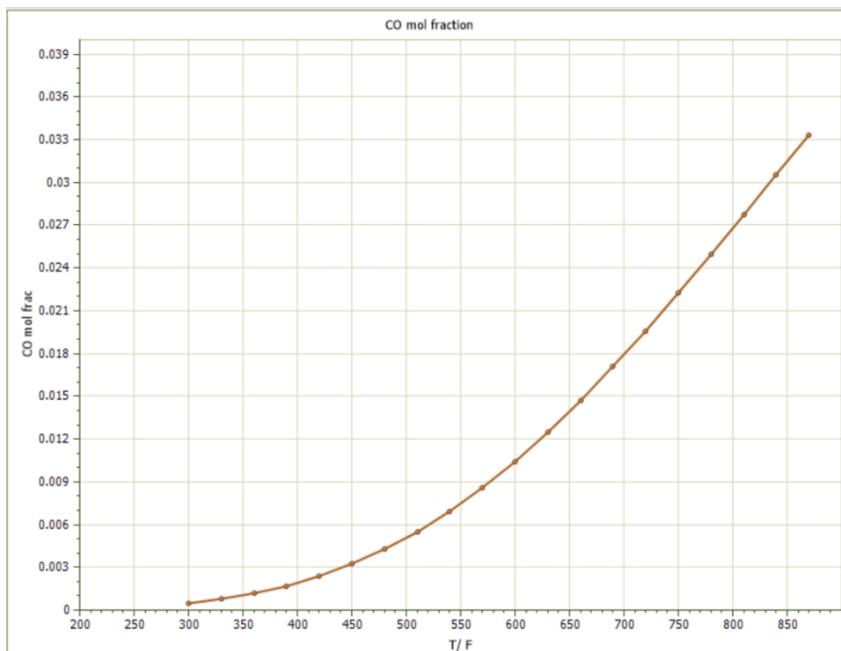
Etapa de conversión de alta y baja temperatura	Conversión (%)	
	Simulación 1	Simulación 2
Reactor de alta temperatura	31.53	78.43
Reactor de baja temperatura	97.08	98.75

Nota. Esta tabla muestra el porcentaje de conversión del monóxido de carbono (CO) en la etapa de conversión de alta y baja temperatura de la simulación 1 y 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la tabla 15, se observa que el porcentaje de conversión en la etapa de conversión de alta y baja temperatura correspondiente a la simulación 2 es mayor, por lo tanto, es la óptima.

Figura 29

Esquema de la temperatura dentro de los reactores de conversión de alta y baja temperatura vs la fracción molar en la corriente de salida de esta etapa



Nota. Esta figura muestra la fracción molar del monóxido de carbono (CO) vs la temperatura en la etapa de conversión de alta y baja temperatura desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la figura 29 la fracción molar del monóxido de carbono (CO) disminuye conforme la temperatura dentro del reactor también lo hace. El porcentaje de conversión de monóxido de carbono (CO) correspondiente a la simulación 2 es mayor, debido a que utiliza una temperatura de 552 °F en el reactor de alta temperatura y en el reactor de conversión de baja temperatura a 302 °F, por lo tanto la fracción molar de monóxido de carbono (CO) en la corriente de salida de este proceso es menor que el de la simulación 1.

4.1.4. Columna de absorción de dióxido de carbono CO₂

Esta etapa del proceso de simulación remueve el dióxido de carbono (CO₂) presente en la corriente de gas de síntesis que se obtuvo a partir del gas natural. El proceso de absorción se basa en una columna de 12 platos con una corriente acuosa de amina (DEA) Y (MEA) que actúa como componente activo al hacer contacto con los gases ácidos y de esa manera formar compuestos inestables que sea solubles en el solvente para que sean removidos (citar Dialnet endulzamiento del gas natural).

Para la simulación 1 se utilizó una corriente de Monoetanolamina (MEA) como agente removedor, mientras que para la simulación 2 se utilizó Dietanolamina (DEA). Los balances de materia de esta etapa se presentan en la tabla 16 y 17.

Tabla 16

Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la columna de absorción de dióxido de carbono de la simulación 1

Nombre de la corriente	S6	MEA	S7	W_MEA
Fase	Vapor	Liquido	Vapor	Liquido
Temperatura (°F)	344.873	86.000	86.000	90.262
Presión (psig)	423.182	43.319	43.319	43.508
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	30.551	1000.000	22.251	1008.300
Composición				
Hidrogeno (H ₂)	0.392	0.000	0.533	0.000
Nitrógeno (N ₂)	0.272	0.000	0.368	0.000
Monóxido de carbono (CO)	0.001	0.000	0.001	0.000

Nombre de la corriente	S6	MEA	S7	W_MEA
Oxígeno (O ₂)	0.006	0.000	0.008	0.000
Metano (CH ₄)	0.068	0.000	0.086	0.000
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.130	0.000	0.003	0.004
Agua (H ₂ O)	0.132	0.000	0.001	0.004
Monoetanolamina (MEA)	0.000	1	0.000	0.992

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes de entrada y salida de la columna de absorción de dióxido de carbono (CO₂) correspondiente a la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Tabla 17

Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la columna de absorción de dióxido de carbono de la simulación 2

Nombre de la corriente	G11	AMINA	G13	G12
Fase	Vapor	Liquido	Vapor	Liquido
Temperatura (°F)	302.000	122	122.901	90.262
Presión (psig)	407.000	565.304	330.000	43.508
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	27.650	1000.000	18.779	1008.300
Composición				
Hidrogeno (H ₂)	0.398	0.000	0.566	0.000
Nitrógeno (N ₂)	0.307	0.000	0.428	0.000
Monóxido de carbono (CO)	0.000	0.000	0.001	0.000
Oxígeno (O ₂)	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano (CH ₄)	0.000	0.000	0.000	0.000

Nombre de la corriente	G11	AMINA	G13	G12
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.136	0.000	0.000	0.004
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)	0.000	0.000	0.000	0.000
Agua (H ₂ O)	0.159	0.700	0.005	0.698
Dietanolamina (DEA)	0.000	0.300	0.000	0.297

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes de entrada y salida de la columna de absorción de dióxido de carbono (CO₂) correspondiente a la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Tabla 18

Resultados de la columna de absorción de dióxido de carbono

Columna de absorción de (CO ₂)	(%) de recuperación de (CO ₂)	Agente removedor	Fracción molar de (CO ₂) en la corriente de vapor
Simulación 1	92.22	MEA	0.003
Simulación 2	99.99	DEA	0.000

Nota. Esta tabla muestra el porcentaje de recuperación de dióxido de carbono (CO₂), el agente removedor utilizado en la columna y fracción molar de (CO₂) en la corriente de salida desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la tabla 18, la columna de absorción de (CO₂) de la simulación 2 opera de manera óptima ya que el 100% de (CO₂) es recuperado en la corriente de salida líquida al trabajar con Dietanolamina (DEA) como agente removedor.

4.1.5. Etapa de metanización

El porcentaje de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) que no fueron removidos de la corriente principal reaccionan con el hidrogeno H₂ en esta etapa para formar metano, de esta manera las corrientes de salida se encuentran libre de contaminantes. Las ecuaciones (9), (10) y (11) intervienen en los reactores de esta etapa.

En la simulación 1 se utiliza dos reactores para que los gases antes mencionados reaccionen y pasen a formar metano, mientras que en la simulación 2 y 3 se utiliza un solo reactor. Los balances de materia de las tres simulaciones de esta etapa se presentan en las tablas 19, 20 y 21, respectivamente.

Tabla 19

Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la etapa de metanización de la simulación 1

Nombre de la corriente	S7	S8	S9
Fase	Vapor	Vapor	Vapor
Temperatura (°F)	86.000	102.155	572.000
Presión (psig)	43.319	43.319	43.319
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	22.251	22.194	22.054
Composición			
Hidrogeno (H ₂)	0.533	0.531	0.521
Nitrógeno (N ₂)	0.368	0.369	0.371
Monóxido de carbono (CO)	0.001	0.000	0.000
Oxigeno (O ₂)	0.008	0.008	0.008

Nombre de la corriente	S7	S8	S9
Metano (CH ₄)	0.086	0.087	0.091
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.003	0.003	0.000
Agua (H ₂ O)	0.001	0.002	0.008
Monoetanolamina (MEA)	0.000	0.000	0.000

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes de entrada y salida de la etapa de metanización de la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Tabla 20

Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la etapa de metanización de la simulación 2

Nombre de la corriente	G13	G14	G15
Fase	Vapor	Líquida	Vapor
Temperatura (°F)	122.901	124.152	124.152
Presión (psig)	330.000	330.000	330.000
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	18.779	0.008	18.747
Composición			
Hidrogeno (H ₂)	0.566	0.000	0.565
Nitrógeno (N ₂)	0.428	0.000	0.429
Monóxido de carbono (CO)	0.001	0.000	0.000
Oxígeno (O ₂)	0.000	0.000	0.000
Metano (CH ₄)	0.000	0.000	0.001
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.000	0.000	0.000

Nombre de la corriente	G13	G14	G15
Agua (H ₂ O)	0.005	1.00	0.006
Dietanolamina (DEA)	0.000	0.000	0.000

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes de entrada y salida de la etapa de metanización de la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Tabla 21

Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida de la etapa de metanización de la simulación 3

Nombre de la corriente	P1	P2
Fase	Vapor	Vapor
Temperatura (°F)	122.900	129.682
Presión (psig)	330.000	300.000
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	18.780	18.760
Composición		
Hidrogeno (H ₂)	0.744	0.744
Nitrógeno (N ₂)	0.248	0.0248
Monóxido de carbono (CO)	0.001	0.000
Metano (CH ₄)	0.007	0.008
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.000	0.000
Agua (H ₂ O)	0.000	0.001

4.1.6. Reactor de síntesis de amoníaco

Esta es la etapa del proceso haber Bosch para la síntesis de amoníaco donde el hidrogeno junto con el nitrógeno reaccionan para producir amoníaco, un catalizador a base de hierro (Fe_3O_4) soportado en alúmina (Al_2O_3) es el utilizado en las 3 simulaciones realizadas con el software Simsci PRO/II. Los compuestos oxigenados envenenan el catalizador y son corrosivos en el interior del reactor, por tal razón es necesario atravesar por las etapas antes mencionadas para tener una corriente libre de contaminantes.

Los balances de materia correspondientes al reactor de síntesis se exponen en las siguientes tablas 22, 23 y 24, respectivamente.

Tabla 22

Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de amoníaco de la simulación 1

Nombre de la corriente	S13	S14
Fase	Vapor	Vapor
Temperatura (°F)	363.745	752.546
Presión (psig)	1435.681	1405.681
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	21.885	19.030
Composición		
Hidrogeno (H_2)	0.525	0.379
Nitrógeno (N_2)	0.374	0.355
Monóxido de carbono (CO)	0.000	0.000
Oxígeno (O_2)	0.008	0.009

Nombre de la corriente	S13	S14
Metano (CH ₄)	0.092	0.105
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.000	0.000
Amoniac (NH ₃)	0.000	0.150
Agua (H ₂ O)	0.001	0.001
Monoetanolamina (MEA)	0.000	0.000

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de la simulación 1 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Tabla 23

Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de amoniac de la simulación 2

Nombre de la corriente	G16	G18	G19
Fase	Vapor	Vapor	Liquido
Temperatura (°F)	20.000	93.571	93.571
Presión (psig)	330.000	330.000	330.000
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	18.647	11.392	0.206
Composición			
Hidrogeno (H ₂)	0.568	0.001	0.000
Nitrógeno (N ₂)	0.431	0.397	0.001
Monóxido de carbono (CO)	0.000	0.000	0.000
Oxigeno (O ₂)	0.000	0.000	0.000
Metano (CH ₄)	0.001	0.001	0.000

Nombre de la corriente	G16	G18	G19
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.000	0.000	0.000
Amoniaco (NH ₃)	0.000	0.601	0.998
Agua (H ₂ O)	0.000	0.000	0.000
Dietanolamina (DEA)	0.000	0.000	0.000

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de amoniaco de la simulación 2 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Tabla 24

Balance de materia y propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de la simulación 3

Nombre de la corriente	P2	P3
Fase	Vapor	Vapor
Temperatura (°F)	129.682	247
Presión (psig)	300.000	300
Flujo ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	18.760	9.991
Composición		
Hidrogeno (H ₂)	0.744	0.080
Nitrógeno (N ₂)	0.0248	0.027
Monóxido de carbono (CO)	0.000	0.000
Metano (CH ₄)	0.008	0.015

Nombre de la corriente	P2	P3
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.000	0.000
Agua (H ₂ O)	0.001	0.000
Amoniaco (NH ₃)	0.000	0.878

Nota. Esta tabla muestra el balance de materia, así como las propiedades de las corrientes de entrada y salida del reactor de síntesis de la simulación 3 desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

4.2. Comparación de las simulaciones

En la tabla 25 se observa que la simulación 1 con reciclo tiene el mayor porcentaje de conversión de hidrogeno en el reactor de síntesis de amoniaco.

Tabla 25

Porcentaje de conversión en un paso obtenido en el reactor de síntesis de amoniaco

Reactor de síntesis de amoniaco (NH₃)	Conversión en un paso (%)
Simulación 1	37.24
Simulación 1 con reciclo	99.98
Simulación 2	99.86
Simulación 3	94.29

Nota. Esta tabla muestra el porcentaje de conversión resultante de las 3 simulaciones en el reactor de síntesis de amoniaco desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la tabla 26 se muestra que el flujo molar de amoníaco producido de la simulación 1 es mayor, mientras que la composición de la simulación 2 es mayor que el de las otras simulaciones.

Tabla 26

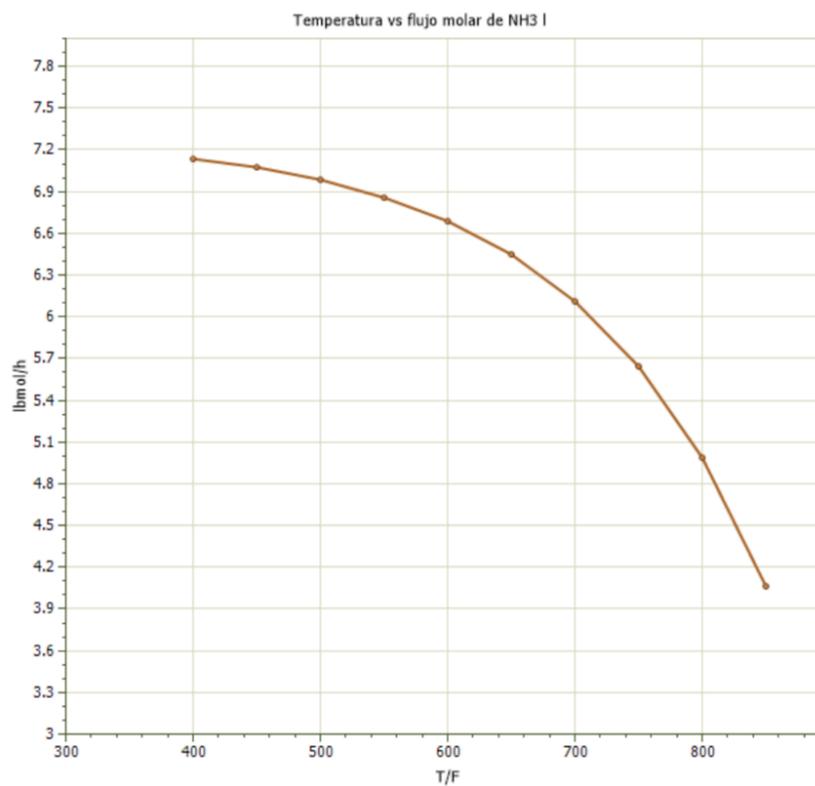
Flujo molar y composición de amoníaco producido

	Composición de amoníaco	Amoníaco producido (NH₃) ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)
Simulación 1	0.983	2.0054
Simulación 1 con reciclo	0.979	7.1112
Simulación 2	0.999	7.0470
Simulación 3	0.997	8.5811

Nota. Esta tabla muestra el flujo molar producido de amoníaco vs la composición de amoníaco en la corriente resultante de los procesos de las 3 simulaciones desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

Figura 30

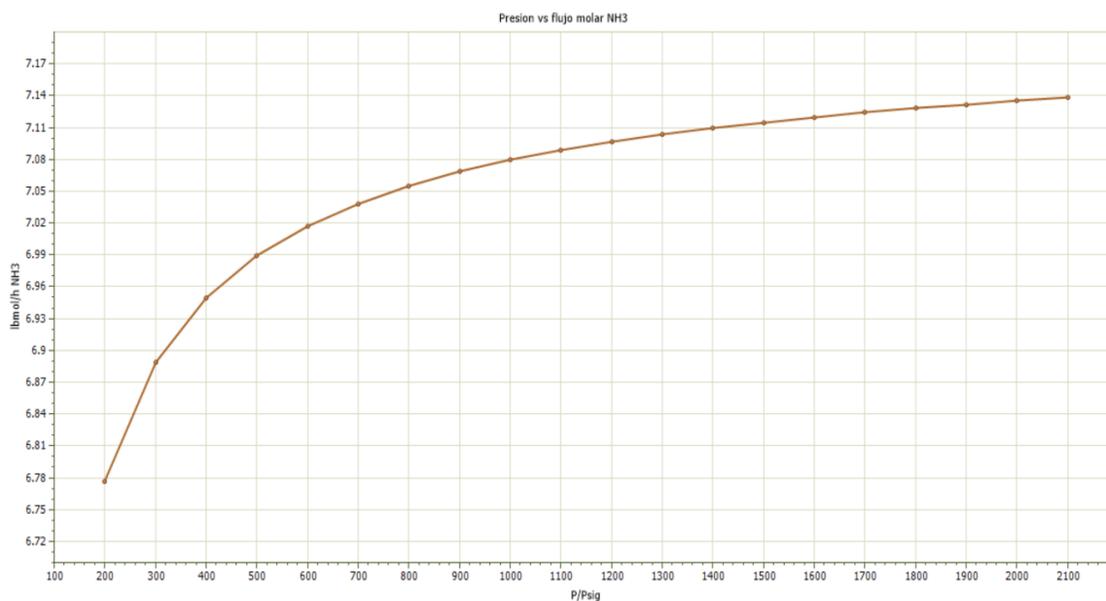
Temperatura vs flujo molar de amoniaco producido



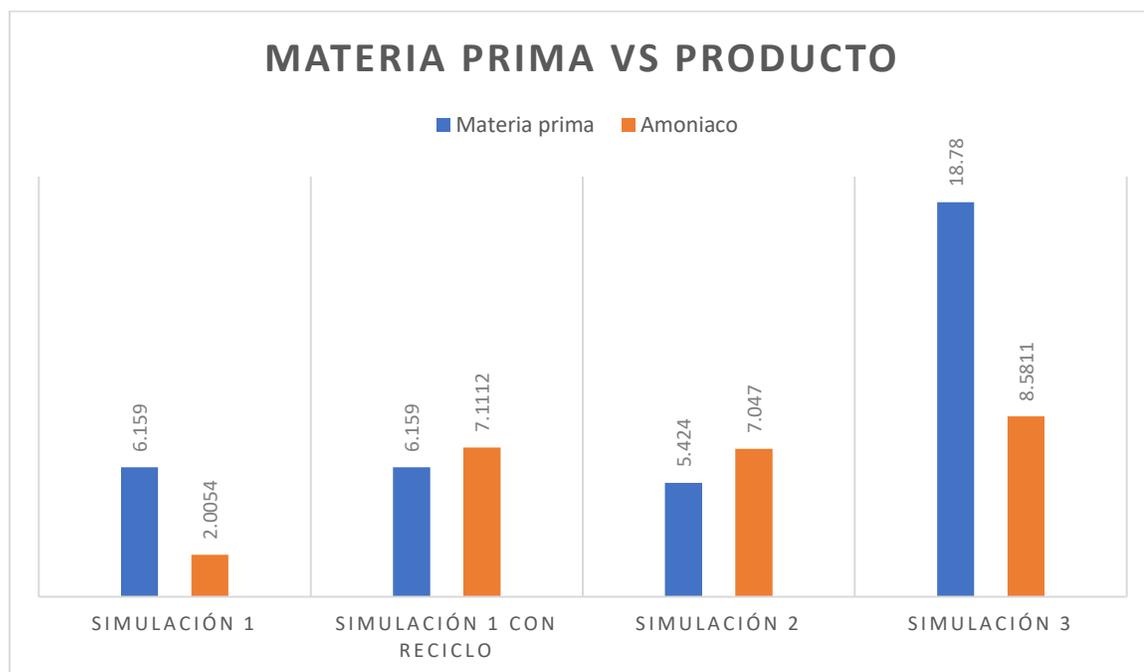
En la gráfica 30 se puede observar que mientras más se incrementa el valor de la temperatura dentro del reactor, el flujo molar del producto disminuye. Los valores indicados para obtener un flujo óptimo de producto sería al trabajar dentro del reactor con un intervalo de temperaturas de (350 a 550)°F.

Figura 31

Presión de salida del reactor vs flujo molar producido de amoniaco



En la gráfica 31 se observa la relación directa que tiene la presión de salida del reactor de síntesis con el flujo molar producido de amoniaco, ya que según la gráfica mientras más se aumenta la presión a la salida del reactor, más flujo de amoniaco se obtiene a la salida del proceso. Por lo tanto, es requerido trabajar con presiones de salida del reactor de síntesis en un intervalo de (300 a 600) Psig.

Figura 32*Materia prima vs producto*

La figura 32 representa la cantidad de materia prima que ingresa al proceso y la cantidad de producto obtenido de dicha materia prima en (lbmol/h).

Tabla 27*Consumo energético de las simulaciones del proceso de síntesis de amoníaco*

	Simulación 1	Simulación 1 con reciclo	Simulación 2	Simulación 3
Consumo energético del proceso en KWh	296.915	670.981	287.810	30.234

Nota. Esta tabla muestra el consumo energético total del proceso de cada una de las simulaciones de síntesis de amoníaco desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la tabla 27 se observa que el proceso correspondiente a la simulación 3 es el que consume menos energía para producir 8.5811 (lbmol/h) de amoníaco, ya que este proceso parte directamente del gas de síntesis, mientras que las otras dos simulaciones partieron de metano para la obtención de este gas, por lo tanto, se utilizaron muchos más equipos que elevan el consumo energético del proceso.

Tabla 28

Resumen de los resultados obtenidos en las simulaciones del proceso de síntesis de amoníaco

	Simulación 1	Simulación 1 con reciclo	Simulación 2	Simulación 3
Flujo molar de materia prima ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	6.1590	6.1590	5.4240	18.780
Flujo molar de Amoníaco en la corriente de producto ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)	2.0054	7.1112	7.0470	8.5811
Composición de amoníaco en la corriente de producto	0.9830	0.9790	0.999	0.997
% conversión	37.24	99.98	99.86	94.29
Consumo energético del proceso en KWh	296.915	670.981	287.810	30.234

Nota. Esta tabla muestra el resumen de todos los resultados obtenidos de las simulaciones de síntesis de amoníaco desarrollado en el simulador de procesos Simsci PRO/II

En la tabla 28 se muestran los parámetros seleccionados para la comparación objetiva de estas 3 simulaciones, siendo la simulación 2 la óptima, ya que se asemeja a la realidad en la industria de producción de amoníaco, además, de tener una mayor composición de amoníaco en la corriente resultante del proceso.

Capítulo V

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

Se determinó que la síntesis de amoníaco a partir de reformado de gas natural con vapor y la producción de amoníaco a partir de gas de síntesis son las tecnologías óptimas en cuanto a términos de conversión, con un porcentaje superior al 80% de conversión en base al reactivo limitante.

El porcentaje de conversión de la simulación 1 que se obtuvo a partir de reformado de gas natural con vapor resultó ser de apenas el 37.24%, por lo que se implementó un reciclo a la corriente de residuos hacia el separador antes del reactor de síntesis dando como resultado 99.98% de conversión del hidrógeno molecular.

El flujo molar de amoníaco en la corriente de salida en la simulación 1 con la implementación del reciclo resultó ser de 7.1112 lbmol/h con una composición de 0.979.

Se determinó que la Dietanolamina (DEA) es el agente removedor con mayor porcentaje de recuperación de ácido sulfhídrico y dióxido de carbono en la corriente de salida líquida con 100% y 99.9% respectivamente.

El porcentaje de conversión en la simulación 2 resultó ser del 99.86% con un flujo molar de 7.1112 lbmol/h y alcanzó una composición de 0.999 de amoníaco en la corriente de salida.

En la simulación 3 se obtuvo una conversión del 94.29%, se produjo un flujo molar de amoníaco de 8.5811 lbmol/h a y alcanzó una composición de 0.997 en la corriente de salida del proceso.

Se comparó las simulaciones en cuanto a consumo energético, conversión y composición del producto. La simulación óptima es la número 2 con un consumo energético total de 287.810 KWh, conversión de 99.86 y composición de amoníaco de 0.999 en la corriente de salida del proceso.

A pesar que la simulación 3 tiene un menor valor en el consumo energético del proceso, la simulación no se acerca a la realidad, ya que en la industria ecuatoriana de procesamiento de gases aun no existen plantas de síntesis de hidrógeno y nitrógeno, por lo que es difícil obtener materia prima con alto contenido de estos gases para la producción de amoníaco.

En base a las tres simulaciones realizadas se concluye que para obtener un flujo óptimo de producto es necesario trabajar dentro del reactor con un intervalo de temperaturas de (350 a 550)°F al igual que con presiones de salida del reactor de síntesis en un intervalo de (300 a 600) Psig.

5.2. Recomendaciones

Utilizar en el reactor de síntesis de la simulación 1 el intervalo óptimo de temperatura y presión de salida e identificar los cambios existentes en el flujo molar de amoníaco producido.

Los “Case Study” para la presentación de gráficos mediante el software de simulación Pro/II deben ser hechos de manera individual y no de manera simultánea, ya que el simulador presenta errores y no muestra todas las ilustraciones al mismo tiempo.

Se recomienda implementar en las simulaciones controladores de presión, temperatura y flujo molar a la entrada y salida de cada etapa del proceso de síntesis de amoníaco si el estudio así lo amerita.

El amoníaco es un producto intermedio en el árbol petroquímico, por lo que se recomienda utilizarlo en posteriores simulaciones como materia prima para la producción de fertilizantes.

6. Bibliografía

- Fajardo, G., & Sánchez, J. (2009). *Síntesis de catalizadores de Fe-Mo soportados sobre sílice para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído* *Synthesising Fe-Mo catalysts supported on silica for the selective oxidation of methane to formaldehyde*. 29(1), 53–59.
- AVEVA, G. plc. (2018). *PRO/II Process Engineering Reference Manual*.
- Calderón, Y. A., Hernández, M., & González, A. (2012). *Reformación de metano para la producción de hidrogeno utilizando utilizando el software Hysys*. 39(2), 1-11a.
- Perdomo, R., & Milán, C. (2010). *Folleto sobre seguridad y uso del amoniaco*.
- Albaladejo, A. (2013). *Revamping de una planta de producción de amoniaco*.
- Cheema, I. I., & Krewer, U. (2018). *Operating envelope of Haber–Bosch process design for power-to-ammonia*. RSC advances, 8(61), 34926-34936.
- Gorospe, I. A. (2017). *Fertilizantes en Ecuador*. 1–11.
- Gutiérrez, J. P., Benítez, L., Ruiz, L. A., Erdmann, E., & Tarifa, E. (2012). *Simulación del proceso de endulzamiento de gas natural con aminos. Analisis del uso de diferentes simuladores*. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Química.
- Hernandez, J. (1996). *Síntesis y caracterización de catalizadores sol-gel de rutenio, cobre y rutenio-cobre soportados en sílice*.
- Cárdenas-Navarro, R., Sánchez-Yáñez, J. M., Farías-Rodríguez, R., & Peña-Cabriales, J. J. (2004). *Los aportes de nitrógeno en la agricultura*. Revista Chapingo Serie Horticultura, 10(2), 173-178.
- Jurado Juarez, M. L. (2015). *El amoniaco y sus derivados, productos fundamentales en el desarrollo de la industria petroquímica nacional*.

- Langer, M. (2017). *Fritz Haber. De benefactor de la humanidad a criminal de guerra. Dos caras de un genio de la química*. *Revista Americana de Medicina Respiratoria*, 17(2), 180–185.
- Hortal, M. (2012). *El Hidrogeno, fundamento de un futuro equilibrado*.
- Modak, J.M. *Haber process for ammonia synthesis*. *Reson* 16, 1159–1167 (2002). Recuperado el 1 de marzo de: 2020 <https://doi.org/10.1007/s12045-011-0130-0>
- Paredes Bautista, D. I. (2014). *Fertilizantes de liberación controlada: una alternativa en cultivos de ciclo corto*.
- Piña, J. (2003). *Simulación y optimización de reactores de reformado de metano con vapor*. 18, 19–28.
- Rebolledo Navarro, M. (2008). *Estudio de prefactibilidad tecnico y económica de una planta de amoniaco*.
- Rousseau, F. R. y. (2004). *Principios elementales de los procesos quimicos. Tercera Ed*, 10–12.
- Zheng, W., Zhang, J., Zhu, B., Blume, R., Zhang, Y., Schlichte, K., ... & Su, D. S. (2010). *r*. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 3(2), 226-230..
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de química analítica*. (A. Vega Orozco, Ed.) (9no ed.).
- Gonzalez, J., Laborde, M., Gonzalez, M., Ayastuy, J., & Gutiérrez, M. (1994). *Transformación catalítica del gas natural*. *Información Tecnológica*, 5(2), 11–18.
- Beltrán Ramírez, M. F., Gutiérrez Castro, I. del C., & Martínez Villa, A. J. (2013). *Modelamiento matemático y simulación de un reactor de lecho fijo para la síntesis de amoniaco*.

Smil, V. (2001). *Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production*. MIT press.

7. ANEXOS