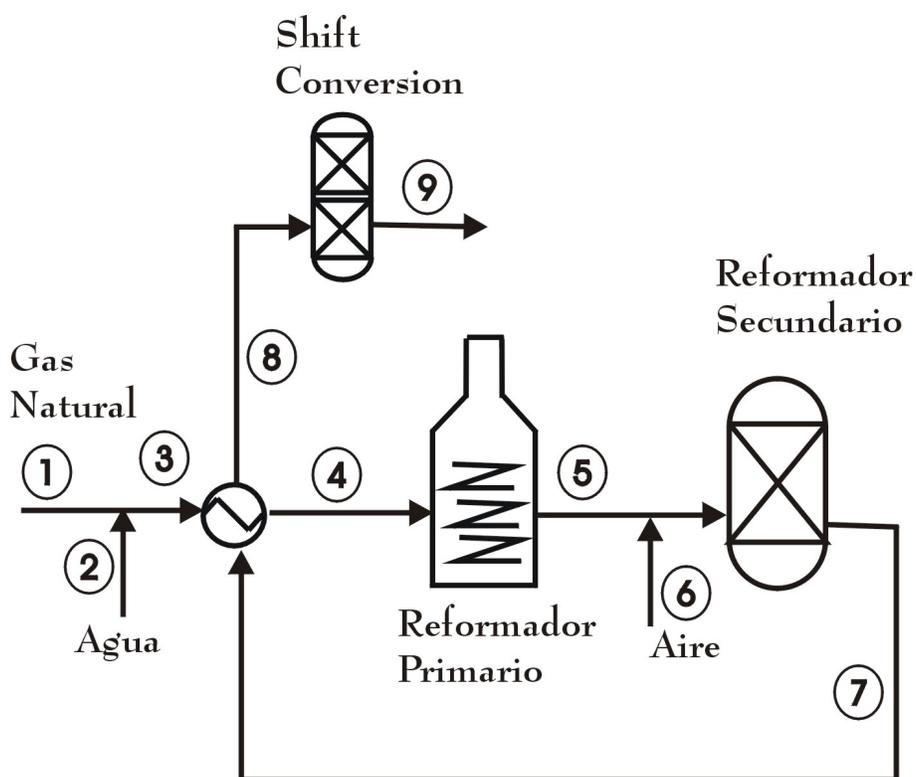


Examen de Tecnología Química Inorgánica.
Problema del primer parcial

Final Junio de 2002

La figura muestra el proceso de preparación de gas de síntesis para la fabricación de amoníaco. La corriente de gas natural, (1), se mezcla con con la corriente de agua, (2), la corriente resultante, (3), se calienta aprovechando el calor de la corriente saliente del reformador secundario y se alimenta al reformador primario (4). La salida del reformador primario, (5), se alimenta al reformador secundario junto con la cantidad de aire necesaria, (6), para obtener a la salida de la unidad de shift-conversion, (9), la proporción del gas de síntesis. La salida del reformador secundario, (7), precalienta la alimentación y posteriormente, (8), se introduce en la unidad de shift-conversion donde se convierte el CO a hidrógeno.



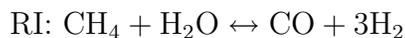
Se pide calcular:

1. Hallar el grado de conversión de la reacción II en el reformador primario y en el secundario.(2p)
2. Hallar la cantidad de aire necesaria.(4p)
3. Hallar la fracción molar de agua en la corriente (3), en las fases líquido y vapor. (2p)
4. Hallar la temperatura de la corriente (8), alimentación a la unidad de shift-conversion.(2p)

DATOS:

- Composición, presión y temperatura de la corriente ① Presión=40bar, temperatura=33°C .
CH₄=1250kmol/h, CO₂=3kmol/h
- Caudal de la corriente ② =3750kmol/h
- Presión=40bar, temperatura=33°C y fracción de vapor=0.25 de la corriente ③
- Presión=40bar y temperatura=600°C de la corriente ④
- Temperatura=700°C y presión=36bar del reformador primario.
- Temperatura=1000°C y presión=36bar del reformador secundario.
- Reacciones presentes en el reformador primario: RI y RII.
- Grado de conversión de RI en el reformador primario=60 %.
- Grado de conversión de RI en el reformador secundario=95 %.
- Constante de equilibrio de la RII. a 700°C $\log_{10}K_p = 0,3$ y a 1000°C $\log_{10}K_p = 0$
- Reacciones presentes en el reformador secundario: RI, RII y RIII.
- Considérese que la shift-conversion opera idealmente convirtiéndose todo el CO alimentado.
- Calores específicos(kcal/kg°C) de CH₄=0.76,N₂=0.26,H₂=3.5,CO=0.26,CO₂=0.25,H₂O=1.
- Considere el calor específico del vapor de agua para el cálculo de la entalpía de las siguientes corrientes ④, ⑦ y ⑧ igual a 1.3kcal/kg°C y la entalpía del vapor de agua en la ③ igual a 2550kJ/kg.

Reacciones:



Solución

Composición de la corriente (4) (4 = 1 + 2)

$$\text{CH}_4 = 1250 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CO}_2 = 3 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 3750 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Total} = 5003 \text{ kmol/h}$$

La extensión de la reacción uno teniendo en cuenta el rendimiento del 60 % es:

$$\xi_{\text{RI}} = 0,6 * n_{4,\text{CH}_4} = 0,6 * 1250 = 750$$

Luego según la reacción I se produce de $\text{CO} = 750 \text{ kmol/h}$ y de $\text{H}_2 = 3 * 750 = 2250 \text{ kmol/h}$ y se consumen 750 kmol/h de agua.

Grado de conversión de RII en el reformador primario:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(3+\alpha)(2250-\alpha)}{(750-\alpha)(3000-\alpha)}$$

$K_p = 10^{0,3}$, obtenemos $\alpha = 484,45 \text{ kmol/h}$ Luego el rendimiento de la reacción II en el reformador primario es:

$$\eta = 484,45 / 750 = 0,646$$

La composición de la corriente (5) a la salida del reformador primario es:

$$\text{CH}_4 = 1250 - 750 = 500 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CO}_2 = 3 + 484,45 = 487,45 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 3750 - 750 - 484,45 = 2515,6 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2 = 3 * 750 + 484,45 = 2734,45 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CO} = 750 - 484,45 = 265,55 \text{ kmol/h}$$

Tenemos entre CO e hidrógeno unos 3000 kmol/h , teniendo en cuenta que el aire va a oxidar el metano (500 kmol/h) a más CO, sumamos unos 400 kmol/h . Tenemos un total de unos 3400 kmol/h así que como primera iteración para calcular la cantidad de aire suponemos que alimentamos con 1150 kmol/h de nitrógeno.

Suposición: Aire. 1150 kmol/h de N_2 y por tanto $1150 * 0,21 / 0,79 = 305,7 \text{ kmol/h}$ de oxígeno.

La composición de la corriente (7) en función de las extensiones de las reacciones es:

$$\text{CH}_4 = 500 - \xi_{\text{RIII}} - \xi_{\text{RI}} \text{ kmol/h}$$

$$\text{CO}_2 = 487,45 + \xi_{\text{RII}} \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 2515,6 + 2\xi_{\text{RIII}} - \xi_{\text{RI}} - \xi_{\text{RII}} \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2 = 2734,45 + 3\xi_{\text{RI}} - \xi_{\text{RII}} \text{ kmol/h}$$

$$\text{CO} = 265,55 + \xi_{\text{RIII}} - \xi_{\text{RI}} - \xi_{\text{RII}} \text{ kmol/h}$$

Según la reacción III (combustión reacción prácticamente instantánea y que se completa) se consumen $\xi_{\text{RIII}} = 305,7 / 1,5 = 203,8 \text{ kmol/h}$ de metano, quedando $500 - 203,8 = 296,2 \text{ kmol/h}$.

Como el rendimiento de la reacción RI en el reformador secundario es del 95 % tenemos que

$\xi_{RI} = 0,95 * (500 - \xi_{RIII})$ y por tanto se convierte $\xi_{RI} = 0,95 * 296,2 = 281,4 \text{ kmol/h}$. Cantidad que se forma según esta reacción de CO. El CO formado por las reacciones I y III es de $281,4 + 203,8 = 485,2 \text{ kmol/h}$. El hidrógeno formado por la RI es de $3 * 281,4 = 844,2 \text{ kmol/h}$

$$K_P = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = \frac{(487,45 + \alpha)(2734,45 + 844,2 + \alpha)}{(265,55 + 485,2 - \alpha)(2515,6 + 2 * 203,8 - 281,4 - \alpha)}$$

$$K_P = \frac{(487,45 + \alpha)(3578,6 + \alpha)}{(750,75 - \alpha)(2641,8 - \alpha)}$$

$K_P = 10^0$, obtenemos $\alpha = 32 \text{ kmol/h}$ Luego el rendimiento de la reacción II en el reformador primario es:

$$\eta = 32 / 750,75 = 0,0426$$

La corriente (7) queda:

$$\begin{aligned} CH_4 &= 500 - 203,8 - 281,4 = 14,8 \text{ kmol/h} \\ H_2 &= 2734,45 + 844,2 + 32 = 3610,6 \text{ kmol/h} \\ CO &= 265,55 + 485,2 - 32 = 718,75 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Total de CO más hidrógeno $4329,35 \text{ kmol/h}$ que necesitarían 1443 kmol/h de nitrógeno.

Se hace una nueva suposición con nitrógeno 1300 kmol/h Esto supone $1300 * 0,21 / 0,79 = 345,6 \text{ kmol/h}$ de oxígeno.

$$\begin{aligned} \xi_{RIII} &= 345,6 / 1,5 = 230,4 \text{ kmol/h} \\ \xi_{RI} &= 0,95 * (500 - 230,4) = 256,12 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

$$K_P = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = \frac{(487,45 + \alpha)(2734,45 + 3\xi_{RI} + \alpha)}{(265,55 + \xi_{RIII} + \xi_{RI} - \alpha)(2515,6 + 2 * \xi_{RIII} - \xi_{RI} - \alpha)}$$

Sustituyendo los valores se obtiene una $\alpha = 45,5 \text{ kmol/h}$

La corriente (7) queda:

$$\begin{aligned} CH_4 &= 500 - 230,4 - 256,12 = \text{ kmol/h} \\ H_2 &= 2734,45 + 3 * 256,12 + 45,5 = 3548,3 \text{ kmol/h} \\ CO &= 265,55 + 230,4 + 256,12 - 45,5 = 706,57 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Total de hidrógeno más CO $4254,87 \text{ kmol/h}$ que implica una cantidad de nitrógeno para mantener la relación 3:1 de 1418 kmol/h .

Se acepta la suposición, aunque para acercarse más habría que iterar una vez más con un valor de 1380 kmol/h de nitrógeno por ejemplo.

3) La fracción molar de agua en la corriente (3)

La corriente (3) tiene la siguiente composición: $CH_4 = 1250 \text{ kmol/h}$
 $CO_2 = 3 \text{ kmol/h}$
 $H_2O = 3750 \text{ kmol/h}$
 Total = 5003 kmol/h

La presión de vapor del agua a las condiciones de la corriente (33°C y 40 bar) vienen dados por el diagrama de Molliere. Presión de vapor = $0,045 \text{ bar}$. (NOTA: Dado que no se suministró el Molliere

este apartado sólo califica en positivo si se ha dejado el procedimiento de cálculo indicado).

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}}P \Rightarrow y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,045/40 = 0,001$$

Haciendo un balance a componente y otro global y teniendo en cuenta el dato $V/F=0.25$, tenemos:

$$V = 0,25 * F = 0,25 * 5003 = 1250,8\text{kmol/h}$$

$$F = V + L \Rightarrow L = 5003 - 1250,8 = 3752,2\text{kmol/h}$$

$$\text{Balance al agua: } 3750 = 0,0011V + x * L = 0,0011 * 1250,8 + x * 3752,2$$

$x=0.999$. Lógicamente en esas condiciones la fase líquida será prácticamente agua y la fase vapor el metano y anhídrido carbónico.

4) Temperatura de la corriente (8)

Se hace una balance entálpico, se dispone de todos los datos (masa, calores específicos y temperaturas) de todas las corrientes excepto de la incógnita, T_8 .

$$\Sigma m_{3,i}C_{p3,i}(T_3 - T_{\text{ref}}) + \Sigma m_{7,i}C_{p7,i}(T_7 - T_{\text{ref}}) + = \Sigma m_{8,i}C_{p8,i}(T_8 - T_{\text{ref}}) + \Sigma m_{4,i}C_{p4,i}(T_4 - T_{\text{ref}})$$