

*Comportamiento de un reactor de síntesis de amoníaco con optimización de sus 4 lechos catalíticos:*

*El objetivo es la máxima concentración de amoníaco a la salida del último lecho catalítico  $y_{\text{NH}_3,8}$ , variando las fracciones de quench entre  $1^\circ\text{-}2^\circ$ ,  $2^\circ\text{-}3^\circ$  y  $3^\circ\text{-}4^\circ$  lecho:  $f$ ,  $\beta_{1,1}$  y  $\beta_{2,2}$  respectivamente para llegar al óptimo.*

*Copyright J.I. Zubizarreta*

*Base 1 kmol de entrada al convertidor*

*Gas de síntesis al reactor de amoníaco. Base 1 kmol de entrada al convertidor*

*Composición*

$$y_{\text{NH}_3;1} = 0,02$$

$$y_{\text{H}_2;1} = [1 - y_{\text{NH}_3;1} - y_{\text{I};1}] \cdot 3 / 4$$

$$y_{\text{N}_2;1} = [1 - y_{\text{NH}_3;1} - y_{\text{I};1}] \cdot 1 / 4$$

$$y_{\text{I};1} = 0,1$$

*Condiciones de entrada*

$$T_1 = 273,15 \text{ [K]} + 410 \text{ [K]}$$

$$P = 137 \text{ [atm]}$$

*Condiciones de quench*

$$T_q = 273,15 \text{ [K]} + 144 \text{ [K]}$$

*Los f moles del flujo molar total pasan por el primer lecho, hasta la máxima temperatura 500 °C*

*Reacción 1er lecho*

$$T_2 = 273,15 \text{ [K]} + 500 \text{ [K]}$$

$$\text{Call JANAF ['NH3'; } T_1 : \text{CP}_{1\text{NH}_3} ; H_{1\text{NH}_3} ; S_{1\text{NH}_3} ]$$

$$\text{Call JANAF ['NH3'; } T_2 : \text{CP}_{2\text{NH}_3} ; H_{2\text{NH}_3} ; S_{2\text{NH}_3} ]$$

$$\text{Call JANAF ['NH3'; } T_q : \text{CP}_{q\text{NH}_3} ; H_{q\text{NH}_3} ; S_{q\text{NH}_3} ]$$

$$y_{\text{NH}_3;1} \cdot H_{1\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;1} \cdot h ['\text{H}_2'; T=T_1] + y_{\text{N}_2;1} \cdot h ['\text{N}_2'; T=T_1] + y_{\text{I};1} \cdot h ['\text{CH}_4'; T=T_1] = y_{\text{NH}_3;2} \cdot H_{2\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;2} \cdot h ['\text{H}_2'; T=T_2] + y_{\text{N}_2;2} \cdot h ['\text{N}_2'; T=T_2] + y_{\text{I};2} \cdot h ['\text{CH}_4'; T=T_2]$$

*Balance de materia según la reacción  $3/2\text{H}_2 + 1/2\text{N}_2 = \text{NH}_3$*

$$y_{\text{NH}_3;2} = \frac{y_{\text{NH}_3;1} + \alpha_1}{1 - \alpha_1}$$

$$y_{\text{H}_2;2} = \frac{y_{\text{H}_2;1} - 3 / 2 \cdot \alpha_1}{1 - \alpha_1}$$

$$y_{\text{N}_2;2} = \frac{y_{\text{N}_2;1} - 1 / 2 \cdot \alpha_1}{1 - \alpha_1}$$

$$y_{\text{I};2} = \frac{y_{\text{I};1}}{1 - \alpha_1}$$

*Equilibrio*

$$y_{\text{NH3eq};1} = \frac{y_{\text{NH3};1} + \alpha_{\text{eq}1}}{1 - \alpha_{\text{eq}1}}$$

$$y_{\text{H2eq};1} = \frac{y_{\text{H2};1} - 3 / 2 \cdot \alpha_{\text{eq}1}}{1 - \alpha_{\text{eq}1}}$$

$$y_{\text{N2eq};1} = \frac{y_{\text{N2};1} - 1 / 2 \cdot \alpha_{\text{eq}1}}{1 - \alpha_{\text{eq}1}}$$

$$y_{\text{Ieq};1} = \frac{y_{\text{I};1}}{1 - \alpha_{\text{eq}1}}$$

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>eq;1</sub> : CP<sub>eq1NH3</sub> ; H<sub>eq1NH3</sub> ; S<sub>eq1NH3</sub> ]

$$y_{\text{NH3};1} \cdot H_{1\text{NH3}} + y_{\text{H2};1} \cdot h ['\text{H2}'; T=T_1] + y_{\text{N2};1} \cdot h ['\text{N2}'; T=T_1] + y_{\text{I};1} \cdot h ['\text{CH4}'; T=T_1] = y_{\text{NH3eq};1} \cdot H_{\text{eq1NH3}} + y_{\text{H2eq};1} \cdot h ['\text{H2}'; T=T_{\text{eq};1}] + y_{\text{N2eq};1} \cdot h ['\text{N2}'; T=T_{\text{eq};1}] + y_{\text{Ieq};1} \cdot h ['\text{CH4}'; T=T_{\text{eq};1}]$$

$$R = 8,314 \text{ [kJ/kmol-K]}$$

$$-R \cdot T_{\text{eq};1} \cdot \ln [K_{1\text{NH3}}] = H_{\text{eq1NH3}} - T_{\text{eq};1} \cdot S_{\text{eq1NH3}} - 3 / 2 \cdot [h ('H2'; T=T_{\text{eq};1}) - T_{\text{eq};1} \cdot s ('H2'; T=T_{\text{eq};1}; P=1 \text{ [atm]})] - 1 / 2 \cdot [h ('N2'; T=T_{\text{eq};1}) - T_{\text{eq};1} \cdot s ('N2'; T=T_{\text{eq};1}; P=1 \text{ [atm]})]$$

$$v_{1\text{H2}} = \exp \left[ \exp (-3,8402 \cdot T_{\text{eq};1}^{0,125} + 0,541) \cdot P - \exp (-0,1263 \cdot T_{\text{eq};1}^{0,5} - 15,98) \cdot P^2 + 300 \right. \\ \left. \cdot \exp (-0,011901 \cdot T_{\text{eq};1} - 5,941) \cdot \left( \exp \left[ \frac{-P}{300} \right] - 1 \right) \right]$$

$$v_{1\text{N2}} = 0,93431737 + 0,0003101804 \cdot T_{\text{eq};1} + 0,000295896 \cdot P - 2,707279 \times 10^{-7} \cdot T_{\text{eq};1}^2 + 4,775207 \times 10^{-7} \cdot P^2$$

$$v_{1\text{NH3}} = 0,1438996 + 0,002028538 \cdot T_{\text{eq};1} - 0,0004487672 \cdot P - 0,000001142945 \cdot T_{\text{eq};1}^2 + 2,761216 \times 10^{-7} \cdot P^2$$

$$K_{1\text{NH3}} = P \cdot v_{1\text{NH3}} \cdot \frac{y_{\text{NH3eq};1}}{\left[ \frac{P \cdot v_{1\text{H2}} \cdot y_{\text{H2eq};1}}{P \cdot v_{1\text{N2}} \cdot y_{\text{N2eq};1}} \right]^{1,5}}$$

### Quench 1

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>3</sub> : CP<sub>3NH3</sub> ; H<sub>3NH3</sub> ; S<sub>3NH3</sub> ]

$$f \cdot [y_{\text{NH3};2} \cdot H_{2\text{NH3}} + y_{\text{H2};2} \cdot h ('H2'; T=T_2) + y_{\text{N2};2} \cdot h ('N2'; T=T_2) + y_{\text{I};2} \cdot h ('CH4'; T=T_2)] + [1 - f] \cdot \beta_1 \cdot [y_{\text{NH3};1} \cdot H_{\text{qNH3}} + y_{\text{H2};1} \cdot h ('H2'; T=T_q) + y_{\text{N2};1} \cdot h ('N2'; T=T_q) + y_{\text{I};1} \cdot h ('CH4'; T=T_q)] = [y_{\text{NH3};3} \cdot H_{3\text{NH3}} + y_{\text{H2};3} \cdot h ('H2'; T=T_3) + y_{\text{N2};3} \cdot h ('N2'; T=T_3) + y_{\text{I};3} \cdot h ('CH4'; T=T_3)] \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_1]$$

### Balance de materia

$$f \cdot y_{\text{NH3};2} + [1 - f] \cdot \beta_1 \cdot y_{\text{NH3};1} = y_{\text{NH3};3} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_1]$$

$$f \cdot y_{\text{H2};2} + [1 - f] \cdot \beta_1 \cdot y_{\text{H2};1} = y_{\text{H2};3} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_1]$$

$$f \cdot y_{\text{N2};2} + [1 - f] \cdot \beta_1 \cdot y_{\text{N2};1} = y_{\text{N2};3} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_1]$$

$$f \cdot y_{\text{I};2} + [1 - f] \cdot \beta_1 \cdot y_{\text{I};1} = y_{\text{I};3} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_1]$$

Reacción 2º lecho

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>4</sub> : CP<sub>4NH3</sub> ; H<sub>4NH3</sub> ; S<sub>4NH3</sub> ]

$$y_{\text{NH}_3;3} \cdot H_{3\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;3} \cdot h \left[ \text{'H}_2'; T=T_3 \right] + y_{\text{N}_2;3} \cdot h \left[ \text{'N}_2'; T=T_3 \right] + y_{\text{I};3} \cdot h \left[ \text{'CH}_4'; T=T_3 \right] = y_{\text{NH}_3;4} \cdot H_{4\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;4} \cdot h \left[ \text{'H}_2'; T=T_4 \right] + y_{\text{N}_2;4} \cdot h \left[ \text{'N}_2'; T=T_4 \right] + y_{\text{I};4} \cdot h \left[ \text{'CH}_4'; T=T_4 \right]$$

*Balance de materia según la reacción 3/2H<sub>2</sub> + 1/2N<sub>2</sub> = NH<sub>3</sub>*

$$y_{\text{NH}_3;4} = \frac{y_{\text{NH}_3;3} + \alpha_2}{1 - \alpha_2}$$

$$y_{\text{H}_2;4} = \frac{y_{\text{H}_2;3} - 3/2 \cdot \alpha_2}{1 - \alpha_2}$$

$$y_{\text{N}_2;4} = \frac{y_{\text{N}_2;3} - 1/2 \cdot \alpha_2}{1 - \alpha_2}$$

$$y_{\text{I};4} = \frac{y_{\text{I};3}}{1 - \alpha_2}$$

$$y_{\text{NH}_3\text{eq};3} - y_{\text{NH}_3;4} = 0,015$$

*Equilibrio*

$$y_{\text{NH}_3\text{eq};3} = \frac{y_{\text{NH}_3;3} + \alpha_{\text{eq}2}}{1 - \alpha_{\text{eq}2}}$$

$$y_{\text{H}_2\text{eq};3} = \frac{y_{\text{H}_2;3} - 3/2 \cdot \alpha_{\text{eq}2}}{1 - \alpha_{\text{eq}2}}$$

$$y_{\text{N}_2\text{eq};3} = \frac{y_{\text{N}_2;3} - 1/2 \cdot \alpha_{\text{eq}2}}{1 - \alpha_{\text{eq}2}}$$

$$y_{\text{Ieq};3} = \frac{y_{\text{I};3}}{1 - \alpha_{\text{eq}2}}$$

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>eq;3</sub> : CP<sub>eq3NH3</sub> ; H<sub>eq3NH3</sub> ; S<sub>eq3NH3</sub> ]

$$y_{\text{NH}_3;3} \cdot H_{3\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;3} \cdot h \left[ \text{'H}_2'; T=T_3 \right] + y_{\text{N}_2;3} \cdot h \left[ \text{'N}_2'; T=T_3 \right] + y_{\text{I};3} \cdot h \left[ \text{'CH}_4'; T=T_3 \right] = y_{\text{NH}_3\text{eq};3} \cdot H_{\text{eq}3\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2\text{eq};3} \cdot h \left[ \text{'H}_2'; T=T_{\text{eq};3} \right] + y_{\text{N}_2\text{eq};3} \cdot h \left[ \text{'N}_2'; T=T_{\text{eq};3} \right] + y_{\text{Ieq};3} \cdot h \left[ \text{'CH}_4'; T=T_{\text{eq};3} \right]$$

$$-R \cdot T_{\text{eq};3} \cdot \ln \left[ K_{3\text{NH}_3} \right] = H_{\text{eq}3\text{NH}_3} - T_{\text{eq};3} \cdot S_{\text{eq}3\text{NH}_3} - 3/2 \cdot \left[ h \left( \text{'H}_2'; T=T_{\text{eq};3} \right) - T_{\text{eq};3} \cdot s \left( \text{'H}_2'; T=T_{\text{eq};3}; P=1 \text{ [atm]} \right) \right] - 1/2 \cdot \left[ h \left( \text{'N}_2'; T=T_{\text{eq};3} \right) - T_{\text{eq};3} \cdot s \left( \text{'N}_2'; T=T_{\text{eq};3}; P=1 \text{ [atm]} \right) \right]$$

$$v_{3\text{H}_2} = \exp \left[ \exp \left( -3,8402 \cdot T_{\text{eq};3}^{0,125} + 0,541 \right) \cdot P - \exp \left( -0,1263 \cdot T_{\text{eq};3}^{0,5} - 15,98 \right) \cdot P^2 + 300 \right. \\ \left. \cdot \exp \left( -0,011901 \cdot T_{\text{eq};3} - 5,941 \right) \cdot \left( \exp \left[ \frac{-P}{300} \right] - 1 \right) \right]$$

$$v_{3\text{N}_2} = 0,93431737 + 0,0003101804 \cdot T_{\text{eq};3} + 0,000295896 \cdot P - 2,707279 \times 10^{-7} \cdot T_{\text{eq};3}^2 + 4,775207 \times 10^{-7} \cdot P^2$$

$$v_{3\text{NH}_3} = 0,1438996 + 0,002028538 \cdot T_{\text{eq};3} - 0,0004487672 \cdot P - 0,000001142945 \cdot T_{\text{eq};3}^2 + 2,761216 \times 10^{-7} \cdot P^2$$

$$K_{3\text{NH}_3} = P \cdot v_{3\text{NH}_3} \cdot \frac{y_{\text{NH}_3\text{eq};3}}{\left[ \frac{P \cdot v_{3\text{H}_2} \cdot y_{\text{H}_2\text{eq};3}}{P \cdot v_{3\text{N}_2} \cdot y_{\text{N}_2\text{eq};3}} \right]^{1,5}}$$

### Quench 2

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>5</sub> : CP<sub>5NH3</sub> ; H<sub>5NH3</sub> ; S<sub>5NH3</sub> ]

$$f \cdot [y_{\text{NH}_3;4} \cdot H_{4\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;4} \cdot h('H_2'; T=T_4) + y_{\text{N}_2;4} \cdot h('N_2'; T=T_4) + y_{\text{I};4} \cdot h('CH_4'; T=T_4)] + [1 - f] \cdot \beta_2 \cdot [y_{\text{NH}_3;1} \cdot H_{\text{qNH}_3} + y_{\text{H}_2;1} \cdot h('H_2'; T=T_q) + y_{\text{N}_2;1} \cdot h('N_2'; T=T_q) + y_{\text{I};1} \cdot h('CH_4'; T=T_q)] = [y_{\text{NH}_3;5} \cdot H_{5\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;5} \cdot h('H_2'; T=T_5) + y_{\text{N}_2;5} \cdot h('N_2'; T=T_5) + y_{\text{I};5} \cdot h('CH_4'; T=T_5)] \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_2]$$

### Balance de materia

$$f \cdot y_{\text{NH}_3;4} + [1 - f] \cdot \beta_2 \cdot y_{\text{NH}_3;1} = y_{\text{NH}_3;5} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_2]$$

$$f \cdot y_{\text{H}_2;4} + [1 - f] \cdot \beta_2 \cdot y_{\text{H}_2;1} = y_{\text{H}_2;5} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_2]$$

$$f \cdot y_{\text{N}_2;4} + [1 - f] \cdot \beta_2 \cdot y_{\text{N}_2;1} = y_{\text{N}_2;5} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_2]$$

$$f \cdot y_{\text{I};4} + [1 - f] \cdot \beta_2 \cdot y_{\text{I};1} = y_{\text{I};5} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_2]$$

### Reacción 3er lecho

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>6</sub> : CP<sub>6NH3</sub> ; H<sub>6NH3</sub> ; S<sub>6NH3</sub> ]

$$y_{\text{NH}_3;5} \cdot H_{5\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;5} \cdot h['H_2'; T=T_5] + y_{\text{N}_2;5} \cdot h['N_2'; T=T_5] + y_{\text{I};5} \cdot h['CH_4'; T=T_5] = y_{\text{NH}_3;6} \cdot H_{6\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;6} \cdot h['H_2'; T=T_6] + y_{\text{N}_2;6} \cdot h['N_2'; T=T_6] + y_{\text{I};6} \cdot h['CH_4'; T=T_6]$$

### Balance de materia según la reacción 3/2H<sub>2</sub> + 1/2N<sub>2</sub> = NH<sub>3</sub>

$$y_{\text{NH}_3;6} = \frac{y_{\text{NH}_3;5} + \alpha_3}{1 - \alpha_3}$$

$$y_{\text{H}_2;6} = \frac{y_{\text{H}_2;5} - 3 / 2 \cdot \alpha_3}{1 - \alpha_3}$$

$$y_{\text{N}_2;6} = \frac{y_{\text{N}_2;5} - 1 / 2 \cdot \alpha_3}{1 - \alpha_3}$$

$$y_{\text{I};6} = \frac{y_{\text{I};5}}{1 - \alpha_3}$$

$$y_{\text{NH}_3\text{eq};5} - y_{\text{NH}_3;6} = 0,015$$

### Equilibrio

$$y_{\text{NH}_3\text{eq};5} = \frac{y_{\text{NH}_3;5} + \alpha_{\text{eq}3}}{1 - \alpha_{\text{eq}3}}$$

$$y_{\text{H}_2\text{eq};5} = \frac{y_{\text{H}_2;5} - 3 / 2 \cdot \alpha_{\text{eq}3}}{1 - \alpha_{\text{eq}3}}$$

$$y_{N2eq;5} = \frac{y_{N2;5} - 1/2 \cdot \alpha_{eq3}}{1 - \alpha_{eq3}}$$

$$y_{leq;5} = \frac{y_{l;5}}{1 - \alpha_{eq3}}$$

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>eq;5</sub> : CP<sub>eq5NH3</sub> ; H<sub>eq5NH3</sub> ; S<sub>eq5NH3</sub> ]

$$y_{NH3;5} \cdot H_{5NH3} + y_{H2;5} \cdot h ['H2'; T=T_5] + y_{N2;5} \cdot h ['N2'; T=T_5] + y_{l;5} \cdot h ['CH4'; T=T_5] = y_{NH3eq;5} \cdot H_{eq5NH3} + y_{H2eq;5} \cdot h ['H2'; T=T_{eq;5}] + y_{N2eq;5} \cdot h ['N2'; T=T_{eq;5}] + y_{leq;5} \cdot h ['CH4'; T=T_{eq;5}]$$

$$-R \cdot T_{eq;5} \cdot \ln [K_{5NH3}] = H_{eq5NH3} - T_{eq;5} \cdot S_{eq5NH3} - 3/2 \cdot [h ('H2'; T=T_{eq;5}) - T_{eq;5} \cdot s ('H2'; T=T_{eq;5}; P=1 \text{ [atm]})] - 1/2 \cdot [h ('N2'; T=T_{eq;5}) - T_{eq;5} \cdot s ('N2'; T=T_{eq;5}; P=1 \text{ [atm]})]$$

$$v_{5H2} = \exp \left[ \exp (-3,8402 \cdot T_{eq;5}^{0,125} + 0,541) \cdot P - \exp (-0,1263 \cdot T_{eq;5}^{0,5} - 15,98) \cdot P^2 + 300 \right. \\ \left. \cdot \exp (-0,011901 \cdot T_{eq;5} - 5,941) \cdot \left( \exp \left[ \frac{-P}{300} \right] - 1 \right) \right]$$

$$v_{5N2} = 0,93431737 + 0,0003101804 \cdot T_{eq;5} + 0,000295896 \cdot P - 2,707279 \times 10^{-7} \cdot T_{eq;5}^2 + 4,775207 \times 10^{-7} \cdot P^2$$

$$v_{5NH3} = 0,1438996 + 0,002028538 \cdot T_{eq;5} - 0,0004487672 \cdot P - 0,000001142945 \cdot T_{eq;5}^2 + 2,761216 \times 10^{-7} \cdot P^2$$

$$K_{5NH3} = P \cdot v_{5NH3} \cdot \frac{y_{NH3eq;5}}{\left[ \frac{P \cdot v_{5H2} \cdot y_{H2eq;5}}{P \cdot v_{5N2} \cdot y_{N2eq;5}} \right]^{1,5}}$$

### Quench 3

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>7</sub> : CP<sub>7NH3</sub> ; H<sub>7NH3</sub> ; S<sub>7NH3</sub> ]

$$f \cdot [y_{NH3;6} \cdot H_{6NH3} + y_{H2;6} \cdot h ('H2'; T=T_6) + y_{N2;6} \cdot h ('N2'; T=T_6) + y_{l;6} \cdot h ('CH4'; T=T_6)] + [1 - f] \cdot \beta_3 \cdot [y_{NH3;1} \cdot H_{qNH3} + y_{H2;1} \cdot h ('H2'; T=T_q) + y_{N2;1} \cdot h ('N2'; T=T_q) + y_{l;1} \cdot h ('CH4'; T=T_q)] = [y_{NH3;7} \cdot H_{7NH3} + y_{H2;7} \cdot h ('H2'; T=T_7) + y_{N2;7} \cdot h ('N2'; T=T_7) + y_{l;7} \cdot h ('CH4'; T=T_7)] \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_3]$$

### Balance de materia

$$f \cdot y_{NH3;6} + [1 - f] \cdot \beta_3 \cdot y_{NH3;1} = y_{NH3;7} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_3]$$

$$f \cdot y_{H2;6} + [1 - f] \cdot \beta_3 \cdot y_{H2;1} = y_{H2;7} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_3]$$

$$f \cdot y_{N2;6} + [1 - f] \cdot \beta_3 \cdot y_{N2;1} = y_{N2;7} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_3]$$

$$f \cdot y_{l;6} + [1 - f] \cdot \beta_3 \cdot y_{l;1} = y_{l;7} \cdot [f + (1 - f) \cdot \beta_3]$$

$$\beta_3 = 1 - \beta_1 - \beta_2$$

### Reacción 4º lecho y último

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>8</sub> : CP<sub>8NH3</sub> ; H<sub>8NH3</sub> ; S<sub>8NH3</sub> ]

$$y_{NH3;7} \cdot H_{7NH3} + y_{H2;7} \cdot h ['H2'; T=T_7] + y_{N2;7} \cdot h ['N2'; T=T_7] + y_{l;7} \cdot h ['CH4'; T=T_7] = y_{NH3;8} \cdot H_{8NH3} + y_{H2;8} \cdot h ['H2'; T=T_8] + y_{N2;8} \cdot h ['N2'; T=T_8] + y_{l;8} \cdot h ['CH4'; T=T_8]$$

### Balance de materia según la reacción 3/2H2 + 1/2N2 = NH3

$$y_{\text{NH}_3;8} = \frac{y_{\text{NH}_3;7} + \alpha_4}{1 - \alpha_4}$$

$$y_{\text{H}_2;8} = \frac{y_{\text{H}_2;7} - 3 / 2 \cdot \alpha_4}{1 - \alpha_4}$$

$$y_{\text{N}_2;8} = \frac{y_{\text{N}_2;7} - 1 / 2 \cdot \alpha_4}{1 - \alpha_4}$$

$$y_{\text{I};8} = \frac{y_{\text{I};7}}{1 - \alpha_4}$$

$$y_{\text{NH}_3\text{eq};7} - y_{\text{NH}_3;8} = 0,015$$

### Equilibrio

$$y_{\text{NH}_3\text{eq};7} = \frac{y_{\text{NH}_3;7} + \alpha_{\text{eq}4}}{1 - \alpha_{\text{eq}4}}$$

$$y_{\text{H}_2\text{eq};7} = \frac{y_{\text{H}_2;7} - 3 / 2 \cdot \alpha_{\text{eq}4}}{1 - \alpha_{\text{eq}4}}$$

$$y_{\text{N}_2\text{eq};7} = \frac{y_{\text{N}_2;7} - 1 / 2 \cdot \alpha_{\text{eq}4}}{1 - \alpha_{\text{eq}4}}$$

$$y_{\text{Ieq};7} = \frac{y_{\text{I};7}}{1 - \alpha_{\text{eq}4}}$$

Call **JANAF** ['NH3'; T<sub>eq;7</sub> : CP<sub>eq7NH3</sub> ; H<sub>eq7NH3</sub> ; S<sub>eq7NH3</sub> ]

$$y_{\text{NH}_3;7} \cdot H_{7\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2;7} \cdot h ['\text{H}_2'; T = T_7] + y_{\text{N}_2;7} \cdot h ['\text{N}_2'; T = T_7] + y_{\text{I};7} \cdot h ['\text{CH}_4'; T = T_7] = y_{\text{NH}_3\text{eq};7} \cdot H_{\text{eq7NH}_3} + y_{\text{H}_2\text{eq};7} \cdot h ['\text{H}_2'; T = T_{\text{eq};7}] + y_{\text{N}_2\text{eq};7} \cdot h ['\text{N}_2'; T = T_{\text{eq};7}] + y_{\text{Ieq};7} \cdot h ['\text{CH}_4'; T = T_{\text{eq};7}]$$

$$- R \cdot T_{\text{eq};7} \cdot \ln [K_{7\text{NH}_3}] = H_{\text{eq7NH}_3} - T_{\text{eq};7} \cdot S_{\text{eq7NH}_3} - 3 / 2 \cdot [h ('H_2'; T = T_{\text{eq};7}) - T_{\text{eq};7} \cdot s ('H_2'; T = T_{\text{eq};7}; P = 1 \text{ [atm]})] - 1 / 2 \cdot [h ('N_2'; T = T_{\text{eq};7}) - T_{\text{eq};7} \cdot s ('N_2'; T = T_{\text{eq};7}; P = 1 \text{ [atm]})]$$

$$v_{7\text{H}_2} = \exp \left[ \exp (-3,8402 \cdot T_{\text{eq};7}^{0,125} + 0,541) \cdot P - \exp (-0,1263 \cdot T_{\text{eq};7}^{0,5} - 15,98) \cdot P^2 + 300 \cdot \exp (-0,011901 \cdot T_{\text{eq};7} - 5,941) \cdot \left( \exp \left[ \frac{-P}{300} \right] - 1 \right) \right]$$

$$v_{7\text{N}_2} = 0,93431737 + 0,0003101804 \cdot T_{\text{eq};7} + 0,000295896 \cdot P - 2,707279 \times 10^{-7} \cdot T_{\text{eq};7}^2 + 4,775207 \times 10^{-7} \cdot P^2$$

$$v_{7\text{NH}_3} = 0,1438996 + 0,002028538 \cdot T_{\text{eq};7} - 0,0004487672 \cdot P - 0,000001142945 \cdot T_{\text{eq};7}^2 + 2,761216 \times 10^{-7} \cdot P^2$$

$$K_{7\text{NH}_3} = P \cdot v_{7\text{NH}_3} \cdot \frac{y_{\text{NH}_3\text{eq};7}}{\left[ \frac{P \cdot v_{7\text{H}_2} \cdot y_{\text{H}_2\text{eq};7}}{P \cdot v_{7\text{N}_2} \cdot y_{\text{N}_2\text{eq};7}} \right]^{1,5}}$$

## SOLUTION

Unit Settings: [kJ]/[K]/[bar]/[kmol]/[degrees]

Maximization of  $y_{\text{NH3}[8]}(\beta_1, \beta_2, f)$  73 iterations: Variable Metric method

$\alpha_1 = 0,05998$	$\alpha_2 = 0,04868$
$\alpha_3 = 0,03464$	$\alpha_4 = 0,02582$
$\alpha_{\text{eq}1} = 0,07217$	$\alpha_{\text{eq}2} = 0,06128$
$\alpha_{\text{eq}3} = 0,04723$	$\alpha_{\text{eq}4} = 0,03842$
$\beta_1 = 0,4952$	$\beta_2 = 0,2983$
$\beta_3 = 0,2065$	CP <sub>1NH3</sub> = 47,76
CP <sub>2NH3</sub> = 50,4	CP <sub>3NH3</sub> = 47,12
CP <sub>4NH3</sub> = 49,37	CP <sub>5NH3</sub> = 47,34
CP <sub>6NH3</sub> = 48,95	CP <sub>7NH3</sub> = 47,52
CP <sub>8NH3</sub> = 48,72	CP <sub>eq1NH3</sub> = 50,92
CP <sub>eq3NH3</sub> = 49,93	CP <sub>eq5NH3</sub> = 49,52
CP <sub>eq7NH3</sub> = 49,3	CP <sub>qNH3</sub> = 39,27
f = 0,5	H <sub>1NH3</sub> = -29860
H <sub>2NH3</sub> = -25441	H <sub>3NH3</sub> = -30858
H <sub>4NH3</sub> = -27234	H <sub>5NH3</sub> = -30515
H <sub>6NH3</sub> = -27935	H <sub>7NH3</sub> = -30236
H <sub>8NH3</sub> = -28312	H <sub>eq1NH3</sub> = -24509
H <sub>eq3NH3</sub> = -26266	H <sub>eq5NH3</sub> = -26974
H <sub>eq7NH3</sub> = -27355	H <sub>qNH3</sub> = -41448
K <sub>1NH3</sub> = 0,003204	K <sub>3NH3</sub> = 0,004654
K <sub>5NH3</sub> = 0,005472	K <sub>7NH3</sub> = 0,005989
$v_{1H2} = 1,034$	$v_{1N2} = 1,06$
$v_{1NH3} = 0,9772$	$v_{3H2} = 1,036$
$v_{3N2} = 1,064$	$v_{3NH3} = 0,9682$
$v_{5H2} = 1,037$	$v_{5N2} = 1,065$
$v_{5NH3} = 0,9637$	$v_{7H2} = 1,037$
$v_{7N2} = 1,066$	$v_{7NH3} = 0,961$
P = 137 [atm]	R = 8,314 [kJ/kmol-K]
S <sub>1NH3</sub> = 226,4	S <sub>2NH3</sub> = 232,5
S <sub>3NH3</sub> = 224,9	S <sub>4NH3</sub> = 230,1
S <sub>5NH3</sub> = 225,5	S <sub>6NH3</sub> = 229,2
S <sub>7NH3</sub> = 225,9	S <sub>8NH3</sub> = 228,6
S <sub>eq1NH3</sub> = 233,7	S <sub>eq3NH3</sub> = 231,4
S <sub>eq5NH3</sub> = 230,5	S <sub>eq7NH3</sub> = 230
S <sub>qNH3</sub> = 205,1	T <sub>q</sub> = 417,2

34 potential unit problems were detected.

Arrays Table

	T <sub>i</sub>	y <sub>H2;i</sub>	y <sub>I;i</sub>	y <sub>N2;i</sub>	y <sub>NH3;i</sub>	y <sub>H2eq;i</sub>	y <sub>Ieq;i</sub>	y <sub>N2eq;i</sub>	y <sub>NH3eq;i</sub>	T <sub>eq;i</sub>
1	683,2	0,66	0,1	0,22	0,02	0,5947	0,1078	0,1982	0,09933	791,5
2	773,2	0,6064	0,1064	0,2021	0,08509					
3	662,1	0,6242	0,1043	0,2081	0,06353	0,567	0,1111	0,189	0,133	756,7
4	737,2	0,5793	0,1096	0,1931	0,118					
5	669,4	0,5979	0,1074	0,1993	0,09545	0,5531	0,1127	0,1844	0,1498	742,5
6	722,9	0,5655	0,1113	0,1885	0,1348					
7	675,2	0,5817	0,1093	0,1939	0,1151	0,545	0,1137	0,1817	0,1597	734,8
8	715,2	0,5573	0,1122	0,1858	0,1447					

Parametric Table: Table 1

	T	y <sub>NH3</sub>
	[K]	
Run 1	720	0,1803

**Parametric Table: Table 1**

	T [K]	$y_{NH_3}$
Run 2	728,9	0,1676
Run 3	737,8	0,1557
Run 4	746,7	0,1446
Run 5	755,6	0,1342
Run 6	764,4	0,1246
Run 7	773,3	0,1157
Run 8	782,2	0,1074
Run 9	791,1	0,09969
Run 10	800	0,09258

