



Universidad de Jaén

Facultad de Ciencias
Experimentales

DISEÑO DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE AMONIACO VERDE

Autor: José Luis Guerrero León

Grado: Química

Fecha: 25/01/2025



CREA



Universidad de Jaén



Trabajo Fin de Grado

DISEÑO DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE AMONIACO VERDE



Alumno/a: José Luis Guerrero León
Jaén, Enero, 2025

INDICE

RESUMEN/ABSTRACT.....	1
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 Características.....	2
1.2 Importancia histórica.	3
1.3 Obtención amoniaco gris	3
1.4 Amoniaco verde.....	4
1.5 Mercado.....	6
2 MATERIAS PRIMAS	9
2.1 Hidrógeno.	9
2.2 Nitrógeno	11
3 OBJETIVOS	12
4 METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE PROCESOS	13
4.1 Métodos para el diseño de procesos.....	13
4.1.1 <i>Modelo estructura fija o modelo “cebolla”</i>	<i>13</i>
4.1.2 <i>Creación y optimización de una superestructura</i>	<i>14</i>
4.2 Modelo jerarquizado basado en el método Douglas	14
4.2.1 <i>Elección del tipo de proceso (continuo/discontinuo)</i>	<i>15</i>
4.2.2 <i>Estructura de entradas y salidas.....</i>	<i>15</i>
4.2.3 <i>Estructura del recicló</i>	<i>16</i>
4.2.4 <i>Sistema de separación</i>	<i>16</i>
4.2.5 <i>Sistema de intercambio de calor. Integración energética</i>	<i>17</i>
4.3 Descripción del proceso de síntesis de amoniaco.....	17
4.3.1 <i>Diagrama de flujo.....</i>	<i>17</i>
4.3.1.1 <i>Zona de compresión múltiple</i>	<i>20</i>
4.3.1.2 <i>Zona de reacción.....</i>	<i>21</i>
4.3.1.3 <i>Zona de separación.....</i>	<i>26</i>

4.3.2	<i>Catalizadores</i>	27
5	RESULTADOS Y DISCUSION	29
5.1	Cálculo de materias primas para una producción de 1000t/día	29
5.2	Cálculos de la unidad de reacción.....	29
5.3	Influencia de la P, T ^a y catalizador sobre la unidad de reacción.....	30
5.4	Optimización de las condiciones de reacción (P, T ^a y catalizador)	33
5.5	Cálculo de volumen de reactor	35
5.6	Propuesta integración energética.....	36
5.7	Análisis económico.....	39
5.8	Conclusiones	44
6	BIBLIOGRAFÍA	45
7	INDICE DE FIGURAS	48
8	INDICE DE TABLAS	49

RESUMEN

Diseñar una planta de amoníaco es un proceso complejo, requiere conocimientos en ingeniería química y diseño procesos, el actual proceso Haber-Bosch produce de forma intensa emisiones de gases con efecto invernadero, por lo que es indispensable buscar alternativas más verdes.

Aspen Plus facilita la tarea y permite una mayor interacción con el funcionamiento de la planta y permite optimizar la producción de amoníaco mediante técnicas de simulación, para identificar las condiciones de operación que permitan un máximo de producción, minimizando el consumo de energía. Los resultados obtenidos indican un régimen de presión de 300 bar, temperatura en torno a los 280°C y unos 1000kg de catalizador en cada lecho, para alcanzar los objetivos de productividad y pureza.

Adicionalmente, se presenta un estudio económico no riguroso, comparando plantas con diferente nivel de integración energética y en diferentes escenarios de sostenibilidad. Los resultados obtenidos confirman, por una parte, que la rentabilidad del proceso mejora con la integración energética, y de otra, que actualmente un proceso de obtención de amoníaco verde no es viable.

ABSTRACT

Designing an ammonia plant is a complex process, requiring knowledge in chemical engineering and process design, the current Haber-Bosch process produces intense greenhouse gas emissions, so it is essential to look for greener alternatives.

Aspen Plus makes the task easier and allows greater interaction with the operation of the plant and allows optimizing ammonia production through simulation techniques, to identify the operating conditions that allow maximum production, minimizing energy consumption. The results obtained indicate a pressure regime of 300 bar, temperature around 280°C and about 1000kg of catalyst in each bed, to achieve the productivity and purity objectives.

Additionally, a non-rigorous economic study is presented, comparing plants with different levels of energy integration and in different sustainability scenarios. The results obtained confirm, on the one hand, that the profitability of the process improves with energy integration, and on the other, that currently a green ammonia production process is not viable.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Características.

El amoníaco es un compuesto químico cuya fórmula es NH_3 compuesta por un átomo de nitrógeno y 3 átomos de hidrógeno. En la Figura 1.1 se muestra su estructura y en la Tabla 1.1 algunas de sus propiedades físico-químicas.

Se trata de un gas incoloro bastante soluble en agua.

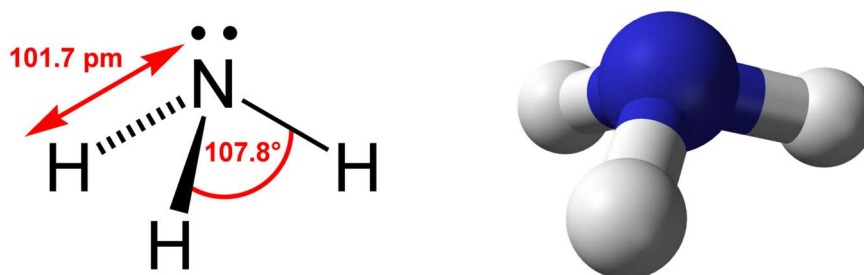


Figura 1.1. Estructura química del amoníaco

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas del amoníaco

Densidad	0.723 kg/m ³
Masa molar	17.021 g/mol
Punto de fusión	195.42 K
Punto de ebullición	239.81 K
Temperatura crítica	40505 K
Presión crítica	111.52 atm
Solubilidad en agua	89.9 g/100 ml

El amoníaco es una base débil, éste se combina con ácidos para formar sales de amonio, los cuales son muy importantes en industrias químicas.

El amoniaco en agua se disuelve mediante una reacción exotérmica, para formar una solución acuosa llamada hidróxido de amonio (NH_4OH), este producto es considerado el compuesto nitrogenado más importante en la industria.

1.2 Importancia histórica.

El amoniaco tuvo y tiene un papel importante en la economía global del planeta superando actualmente una producción anual de 200 millones de toneladas, cuyo uso principal es en la agricultura como fertilizantes, luego tiene más usos como refrigerante, combustible y producto de limpieza (Shen et al. 2021).

Su uso primario es en la agricultura porque supone una gran fuente de nitrógeno a las plantas, es tan importante ya que en la producción global en 2020 alcanzó 183 millones de toneladas y se espera que para 2050 alcance 300 millones de toneladas suponiendo un incremento del 65% (Oh et al. 2024).

1.3 Obtención amoniaco gris

El amoniaco se produce a través de la reacción química:



En esta reacción se puede observar que se parte de nitrógeno e hidrógeno como materias primas y se obtiene como producto el amoniaco.

El método de obtención del amoniaco gris es el proceso Haber-Bosch, este proceso consta de unidades de mezcla y compresión.

Como se puede observar en la Figura 1.2 el proceso consta con un sistema de reactor, intercambiadores de calor, refrigeradores, circuito de reciclaje y la unidad de almacenamiento (Cheema 2019).

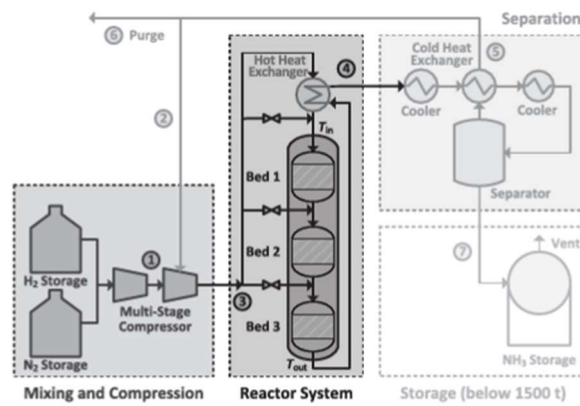


Figura 1.2. Diagrama del proceso de Haber-Bosch (Cheema 2019).

1.4 Amoniac verde

El primer amoniac que se obtuvo fue el amoniac gris denominado actualmente, denominado así por su poder contaminante al medio ambiente, es por ello que con el tiempo se ha intentado hacer lo menos contaminante posible y se ha hallado el amoniac verde.

Para ello lo primero era ver la posibilidad de ser energéticamente más limpios con el medio ambiente, por ello se observó que la mejor forma era con la energía eólica y la solar, las cuales son fuentes de energía renovables, sostenibles y ampliamente distribuidas (Wu et al. 2024).

Una vez vista la forma de ser más limpio con las fuentes de energía se tenía que ver la forma de poder contaminar lo menos posible con la producción de hidrógeno, ya que éste se producida mediante reformado de metano como se ha mencionado anteriormente (Fan et al. 2021).

Como se puede observar en la Figura 1.3 hay muchas formas de obtener hidrógeno, algunas de forma más limpias que otra, entonces la forma que se escoge para poder ser lo más respetable con el medio ambiente es obtener hidrógeno mediante una materia prima como es el agua, obteniéndose mediante electrólisis.

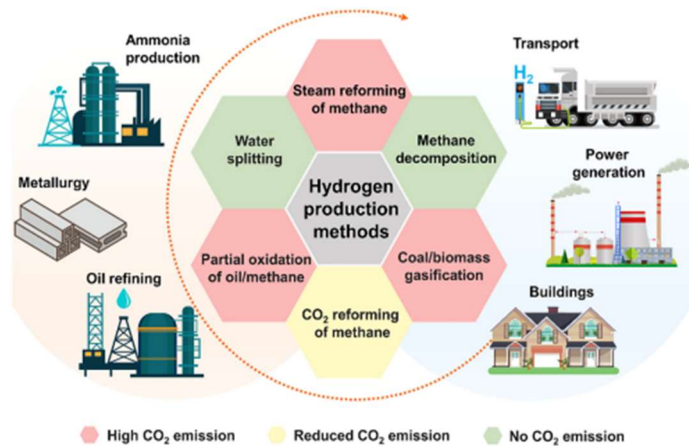


Figura 1.3. Diferentes métodos para la obtención del hidrógeno (Fan et al. 2021).

La forma de obtención del nitrógeno que se va a emplear es mediante destilación criogénica para poder obtenerlo de la forma más puro posible, pero también hay que tener en cuenta que también vamos a obtener argón además de nitrógeno, este gas en el circuito va a ser un gas inerte.

Después de haber visto ambos tipos de amoniacos (tradicional o gris y verde) se puede saber que su principal diferencia es la forma de obtener el hidrógeno ya que en el amoniaco gris produce una gran cantidad de CO₂ y produciéndose mediante electrólisis no se produce nada de contaminación al medio ambiente.

El siguiente paso era diseñar el proceso para la obtención del amoniaco verde; el proceso en el que nos vamos a fijar para empezar es el proceso de la Figura 1.4.

El proceso que aparece en la Figura 1.4 no emite CO₂ al medio y trabajan con fuentes de energía renovables, su diferencia es la temperatura a la que trabajan y la unidad de separación de los átomos del agua (Dechany, Van Geem, y Proost 2023).

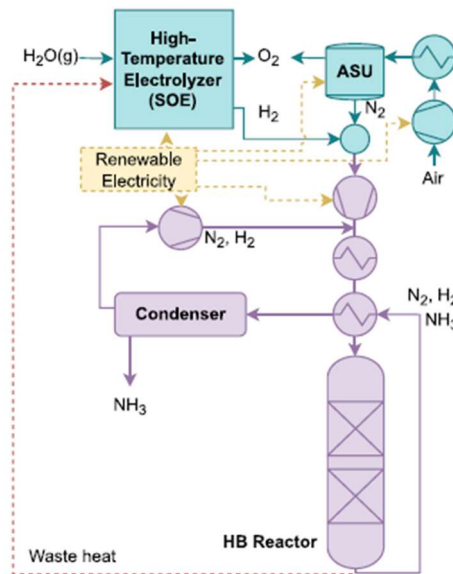


Figura 1.4. Método de obtención del amoníaco verde (Dechany et al. 2023).

1.5 Mercado

El amoníaco es un producto muy versátil con una gran gama de aplicaciones en diferentes sectores industriales y comerciales.

Su mercado ha experimentado un gran crecimiento debido a su demanda en los siguientes sectores: en la agricultura ya que se emplea en la producción de fertilizantes nitrogenados, los cuales son esenciales para mejorar la producción agrícola, en la industria química puesto que se emplea como materia prima para producir compuestos químicos como ácido nítrico, urea o explosivos.

En la Figura 1.5 se puede observar el crecimiento del amoníaco en diferentes mercados según la demanda que tenga, según los escenarios puestos se espera un 40% más de producción del amoníaco para 2050 (El-Shafie 2023).

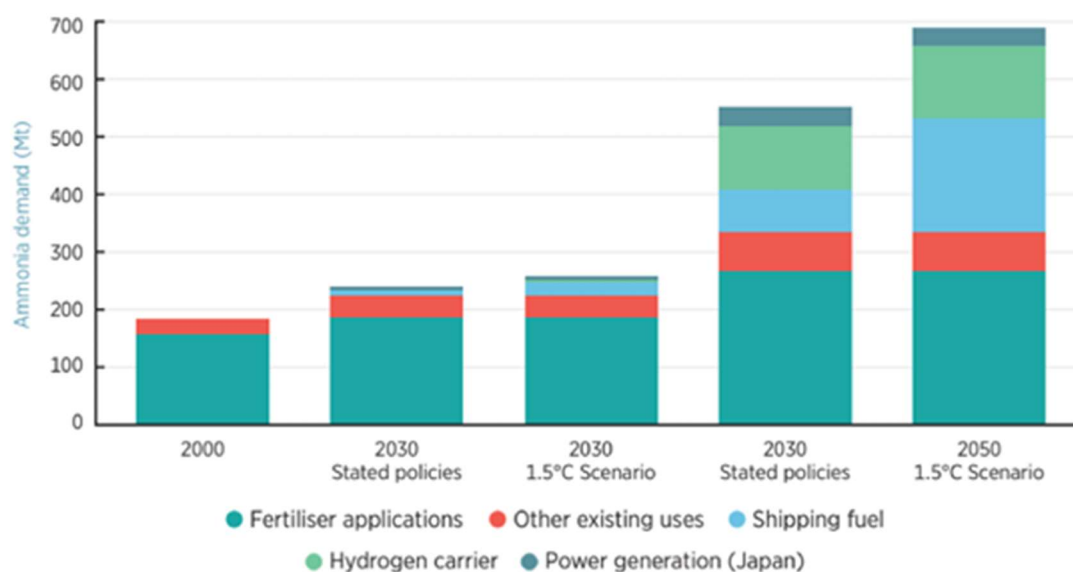


Figura 1.5. Diferentes usos del amoníaco frente a la demanda del mismo

Es un producto el cual alcanzó en 2022 los 75.700 millones de dólares en ventas y se espera que siga en crecimiento por su alta demanda en muchos sectores y en otros sectores como en la construcción lo está requiriendo cada vez más para la producción de materiales.

Desde el desarrollo de la producción industrial por Haber-Bosch durante la primera guerra mundial ha incrementado exponencialmente la producción del amoníaco con los años como se puede observar en la Figura 1.5.

En resumen, el mercado del amoníaco es un mercado dinámico y en crecimiento, debido a su importancia en tantos sectores, se espera que la demanda siga aumentando y que el amoníaco verde juegue un papel clave en la configuración del futuro de este mercado (Iberdrola. (s.f.)).

En la Figura 1.6 nos muestra el paso de los años en relación con la producción, la cual se indica en millones de toneladas

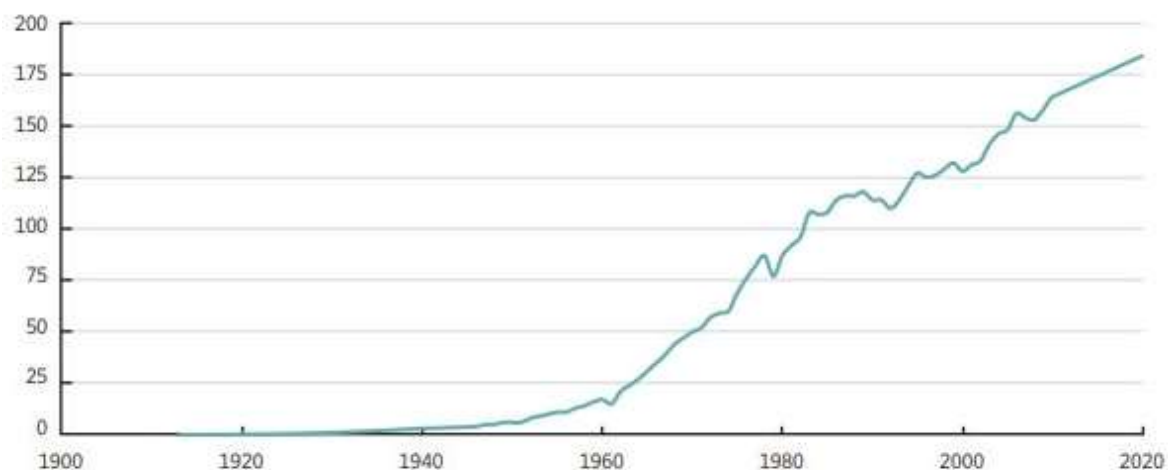


Figura 1.6. Evolución de la producción del amoniaco

En la figura 1.7 se muestra la producción de amoniaco en millones de tonelada frente a la producción por países, como se puede observar China genera alrededor del 30% mundial siendo el país que más produce, mientras Estados Unidos, Rusia, Europa, India y Oriente es del alrededor del 8-10% para cada país (El-Shafie 2023).

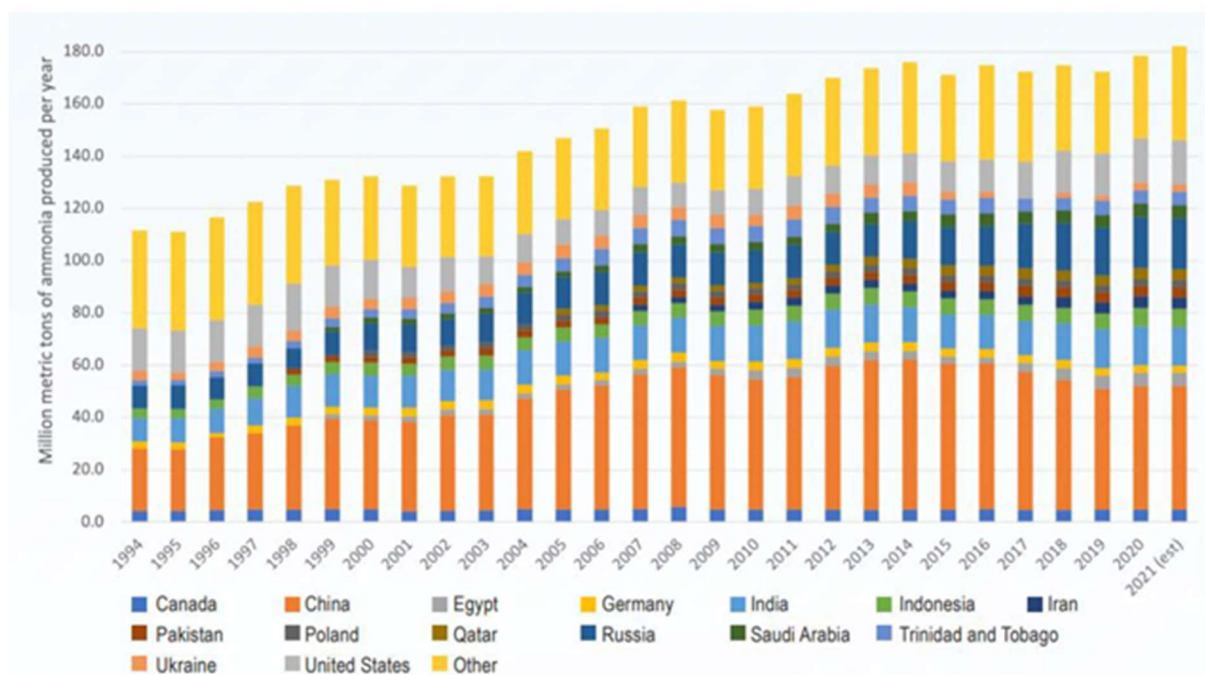
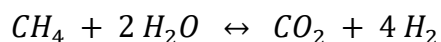


Figura 1.7. Producción del amoniaco en millones de toneladas por año

2 MATERIAS PRIMAS

El problema de la obtención del amoníaco es la liberación de CO_2 a la atmósfera al generar el hidrógeno necesario con la siguiente reacción:



El proceso para obtener el amoníaco consta de una reacción con unas materias primas como son el nitrógeno y el hidrógeno, el nitrógeno se obtiene del aire separando sus componentes y obtenerlo lo más puro posible y el hidrógeno procede de una reacción endotérmica de vapor de metano reformado, el problema del vapor de metano reformado surge en su reacción ya que libera dióxido de carbono (Fan et al. 2021).

2.1 Hidrógeno.

El hidrógeno es un gas diatómico (Figura 2.1) en condiciones normales, es inflamable, incoloro, inodoro e insoluble en agua.

Algunas de sus propiedades la podemos encontrar en la Tabla 2.1.

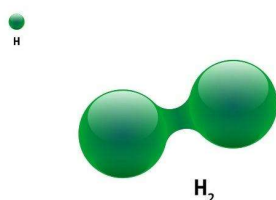


Figura 2.1 Estructura en 3D del hidrógeno

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas del hidrógeno

Densidad	0.0899 kg/m ³
Masa molar	1.00784 g/mol
Punto de fusión	14.025 K
Punto de ebullición	20.268 K
Temperatura crítica	23.87 K
Presión crítica	1.293·10 ⁶ Pa
Calor específico	1.4304·10 ⁴ J/(K·kg)
Conductividad térmica	0.1815 W/(K·m)
Electronegatividad	2.2
Radio atómico	53 m

El hidrógeno presenta varios efectos de salud y peligros que hay que tener en cuenta, cabe destacar que es un gas muy inflamable y se mezcla muy bien con el aire reaccionando violentamente causando una explosión.

Altas concentraciones de este gas generan una atmósfera deficiente de oxígeno pudiendo generar dolores de cabeza, mareos o náuseas (Osman et al. 2022).

El hidrógeno se usa en un amplio número de aplicaciones, los mayores consumidores de éste es la industria y dentro de la industria los que más los consumen son las empresas que sintetizan amoníaco (40,3%), luego las refinerías de petróleo (37,3%) y las plantas de metanol (10%), lo restante está repartido en diferentes sectores industriales como es la farmacéutica o alimenticia.

Mundialmente, el hidrógeno es producido a partir de materias primas de origen fósil (96%) repartándose este porcentaje entre los siguientes: (49%) gas natural, (29%) hidrocarburos líquidos y (18%) carbón; el restante 4% es a través de la electrólisis del agua (Saygin et al. 2023).

2.2 Nitrógeno

El nitrógeno es un gas diatómico al igual que el hidrógeno como se puede observar en la Figura 2.2, éste es el gas predominante del aire atmosférico encontrándose en él en un 78,08%.

Sus propiedades las podemos observar en la Tabla 2.2.

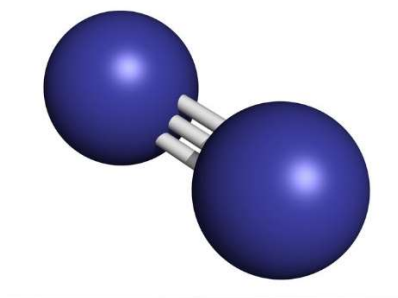


Figura 2.2. Estructura 3D del nitrógeno

El nitrógeno debe ser separado del aire y purificado, un método común para poder conseguir esto es mediante destilación criogénica.

Este método se basa en las diferencias de los puntos de ebullición de los componentes del aire, por lo que se vaporiza primero el nitrógeno y puede ser recolectado y purificado.

En la destilación criogénica cabe decir que no solo se producirá nitrógeno sino también argón como subproducto, éste es un gas noble que no participa en la reacción, sino que es inerte (Cheng et al. 2021).

En el nitrógeno cabe destacar que no es un gas tóxico e inflamable, su principal peligro podría ser asfixia por el desplazamiento del oxígeno o quemaduras por congelación.

Tabla 2.2. Propiedades físico-químicas del nitrógeno

Densidad	1.2506 kg/m ³
Masa molar	14.0067 g/mol
Punto de fusión	63.14 K
Punto de ebullición	77.35 K
Temperatura crítica	126.19 K
Presión crítica	3.39 MPa
Calor específico	1040 J/(K·kg)
Conductividad térmica	0.02598 W/(K·m)
Electronegatividad	3.04
Radio atómico	56 m

3 OBJETIVOS

El objetivo principal del trabajo fin de grado, es el diseño y simulación de una planta de producción de amoníaco verde, de acuerdo a las especificaciones de diseño siguientes: 1000 t/día de amoníaco, riqueza mínima en la corriente de producto del 98% y una conversión total en torno al 30%, valor de referencia en la mayoría de la bibliografía consultada.

Para lograr el objetivo principal también se plantean los siguientes objetivos secundarios que permitan alcanzar y enriquecer dicho objetivo:

- Diseñar una secuencia de operaciones unitarias compatible con las condiciones de operación y objetivos del proceso.
- Implementación de prácticas industriales, como la integración energética, que permita un diseño más sostenible energéticamente.
- Evaluar económicamente diferentes escenarios de proceso.

- Validar las ventajas que ofrece el software Aspen Plus en el diseño y análisis de procesos. Una herramienta de aprendizaje que permite profundizar con un enfoque más interactivo y autónomo.

4 METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE PROCESOS

Un proceso químico consiste en una serie de operaciones relacionadas de naturaleza física y química en las que las materias primas gradualmente se convierten en productos con mayor valor económico.

El diseño de procesos químicos persigue definir la configuración del proceso, capaz de transformar las materias primas en productos, de forma económica, segura y respetuosa con el medio ambiente.

Las herramientas básicas del diseño de procesos químicos son el diagrama de flujo, los balances de materia y energía, condiciones de operación de los equipos, consumo de servicios, etc.

El diseño de procesos es una tarea compleja debido a que hay que seleccionar o elegir entre un número importante de alternativas que deben cumplir con los criterios y especificaciones de diseño además de restricciones (económicas, tecnológicas, legales, ...).

4.1 Métodos para el diseño de procesos.

Existen dos grandes estrategias para el diseño y la integración de los procesos químicos: el modelo de estructura fija o modelo cebolla y la creación y optimización de una superestructura.

4.1.1 Modelo estructura fija o modelo “cebolla”

Este método se basa en la toma de decisiones a partir de una estructura fija que sigue la lógica de una cebolla, comenzando por el corazón de ésta e ir añadiéndole capas (decisiones), donde el corazón de la cebolla sería el diseño del reactor.

A partir de la elección del reactor podremos predecir los productos y por tanto el sistema de separación y/o recirculaciones necesarias; así sucesivamente hasta completar las distintas capas.

La Figura 4.1 identifica el modelo cebolla.

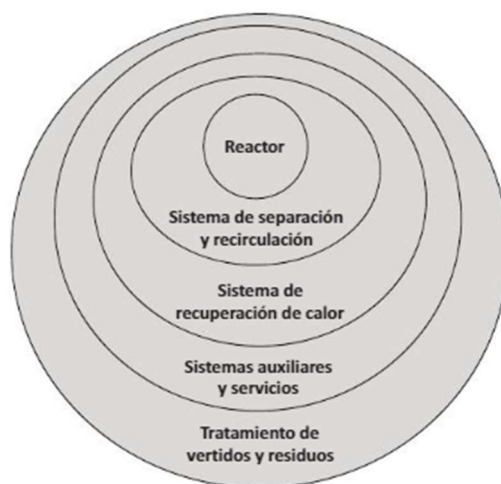


Figura 4.1. Diagrama de la estructura fija o modelo cebolla

4.1.2 Creación y optimización de una superestructura

A partir de una estructura reducible (superestructura), en la cual se tienen en cuenta todas las opciones viables del proceso, lo que implica la formulación de un modelo matemático global que describa el proceso.

Este enfoque presenta la ventaja de poder trabajar con una única estructura en la que se pueden considerar muchas opciones de diseño, aunque se hace necesaria una mayor capacidad de cálculo (Miranda Carreño, 2020).

4.2 Modelo jerarquizado basado en el método Douglas

El método Douglas se refiere a un enfoque estructurado para el diseño de procesos químicos, desarrollado por el ingeniero químico James M. Douglas. Este método es muy utilizado en la síntesis y análisis de procesos y ofrece una manera sistemática de desarrollar y optimizar el diseño de plantas químicas de forma más eficiente (Douglas 1985).

4.2.1 Elección del tipo de proceso (continuo/discontinuo)

Para poder elegir el tipo de procesos se debe observar primero las diferencias entre ambos, un proceso continuo se caracteriza por la entrada y salida continua de las corrientes en el reactor, no tiene periodos de carga y descarga por lo que el flujo de materia y energía es continuo, al no tener estos periodos la producción por unidad de volumen del reactor es mayor, además de que son fácilmente automatizables; el proceso discontinuo proporciona el producto en lotes o cantidades discretas existiendo tiempos no productivos como pueden ser la carga de alimentación, descarga y el acondicionamiento.

El tamaño del mercado del producto es de vital importancia para elegir el tipo de proceso, según Douglas para una producción mayor de 1000t/año se suele utilizar el proceso continuo.

En este proyecto se van a producir aproximadamente unas 1000 t/día en base a la información encontrada bibliográficamente sobre la viabilidad económica de éste tipo de plantas, por lo que se elige un proceso continuo (Tripodi et al. 2018).

4.2.2 Estructura de entradas y salidas

En este paso se deben identificar las corrientes de entradas (materias primas) y de salida (productos, subproductos o desecho).

Se recomienda construir un diagrama conceptual, como se puede observar en la Figura 4.2, a partir del cual diseñar un diagrama de bloques.

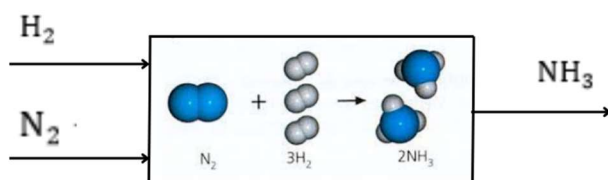


Figura 4.2. Diagrama conceptual para la obtención del amoníaco

El diagrama de bloques (Figura 4.3.) incluye básicamente la secuencia de operaciones para transformar las materias primas en productos.

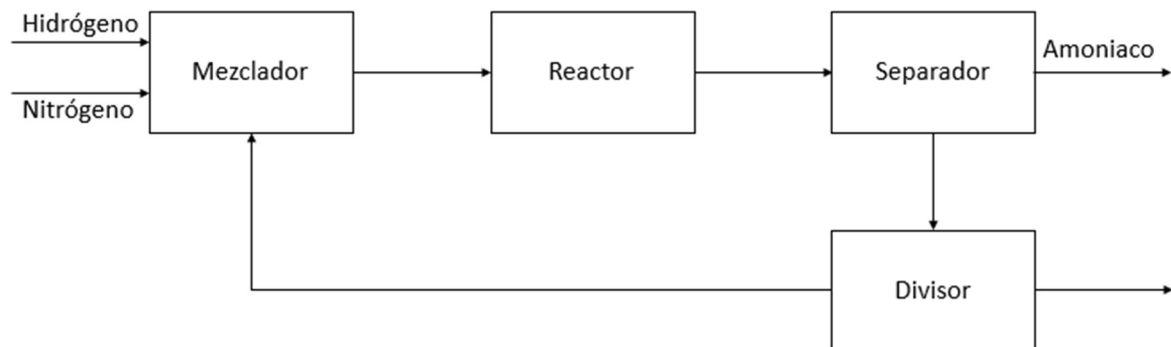


Figura 4.3. Diagrama de bloques del proceso continuo del amoníaco

4.2.3 Estructura del reciclo

Se introduce una estructura de recirculación para el mayor aprovechamiento de las materias primas, las materias primas no relacionadas se devuelven al reactor con el fin de reducir costes y mejorar el rendimiento global del proceso.

Según los datos bibliográficos disponibles en el proceso de síntesis de amoníaco los niveles de conversión industrial en el reactor alcanzan valores de menos del 30%, lo que hace imprescindible una etapa de recirculación (Shamiri y Aliabadi 2021).

Además de la recirculación será necesaria una purga que permita evitar la acumulación de compuestos inertes, en este caso el Argón presente en la corriente de alimentación de Nitrógeno.

4.2.4 Sistema de separación

El objetivo de esta etapa es separar el producto con una pureza elevada que permita su comercialización.

Se pondrá este sistema para poder retirar del circuito el amoníaco que se haya producido en el reactor.

4.2.5 Sistema de intercambio de calor. Integración energética

El principal objetivo de esta etapa es la recuperación de energía de corrientes de proceso, o lo que es lo mismo, optimizar la energía que un proceso intercambia con los servicios auxiliares (Miranda Carreño, 2020).

4.3 Descripción del proceso de síntesis de amoníaco

La síntesis de amoníaco básicamente consiste en combinar hidrógeno y nitrógeno en fase gaseosa con la participación de un catalizador sólido, normalmente a partir de minerales de hierro. Industrialmente se suele trabajar a elevadas presiones, siguiendo en la mayoría de los casos el proceso ideado por Haber-Bosch.

4.3.1 Diagrama de flujo

Una de las herramientas principales del diseño de procesos es la construcción del diagrama de flujo (Figura 4.4), en este caso se trabajará con el software de simulación Aspen Plus, del que la Universidad de Jaén dispone de licencia de libre acceso para los estudiantes.

Un simulador es un software que permite la resolución de cálculos básicos para el diseño de procesos, como los balances de materia y energía, propiedades físico-químicas de los componentes que participan del proceso, pero también información fundamental para modelar el proceso y ser capaz de predecir resultados cuando conocemos, por ejemplo, datos cinéticos de reacciones. También dispone de herramientas de análisis como el análisis de sensibilidad (o estudio de casos) lo que permite generar diferentes escenarios de comportamiento del sistema cuando hacemos cambios sobre una variable de interés del sistema, como la presión, temperatura, etc, o de optimización, que mediante el uso de algoritmos implementados en el software permite encontrar mejores condiciones de operación para alcanzar las variables de diseño.

Los simuladores suelen disponer de una colección de bloques de cálculo que representan operaciones unitarias que están modeladas matemáticamente y que, en base al diseño y construcción del diagrama de flujo, son capaces de resolver de forma rápida, permitiendo reducir el tiempo dedicado al cálculo y ofreciendo mayores capacidades de análisis del proceso descrito.

A continuación, se presenta el diagrama de flujo de producción de amoníaco según Haber-Bosch, que se compone por 3 zonas o unidades principales:

- 1- Unidad de compresión múltiple
- 2- Unidad de reacción.
- 3- Unidad de separación.

En la Tabla 4.1 se indica el significado de los caracteres utilizados para la descripción de los equipos del diagrama de flujo.

Tabla 4.1. Significado de los caracteres de los equipos

D	Divisor
C	Compresor
R	Reactor
M	Mezclador
V	Válvula
E	Intercambiador
SEP	Separador Flash

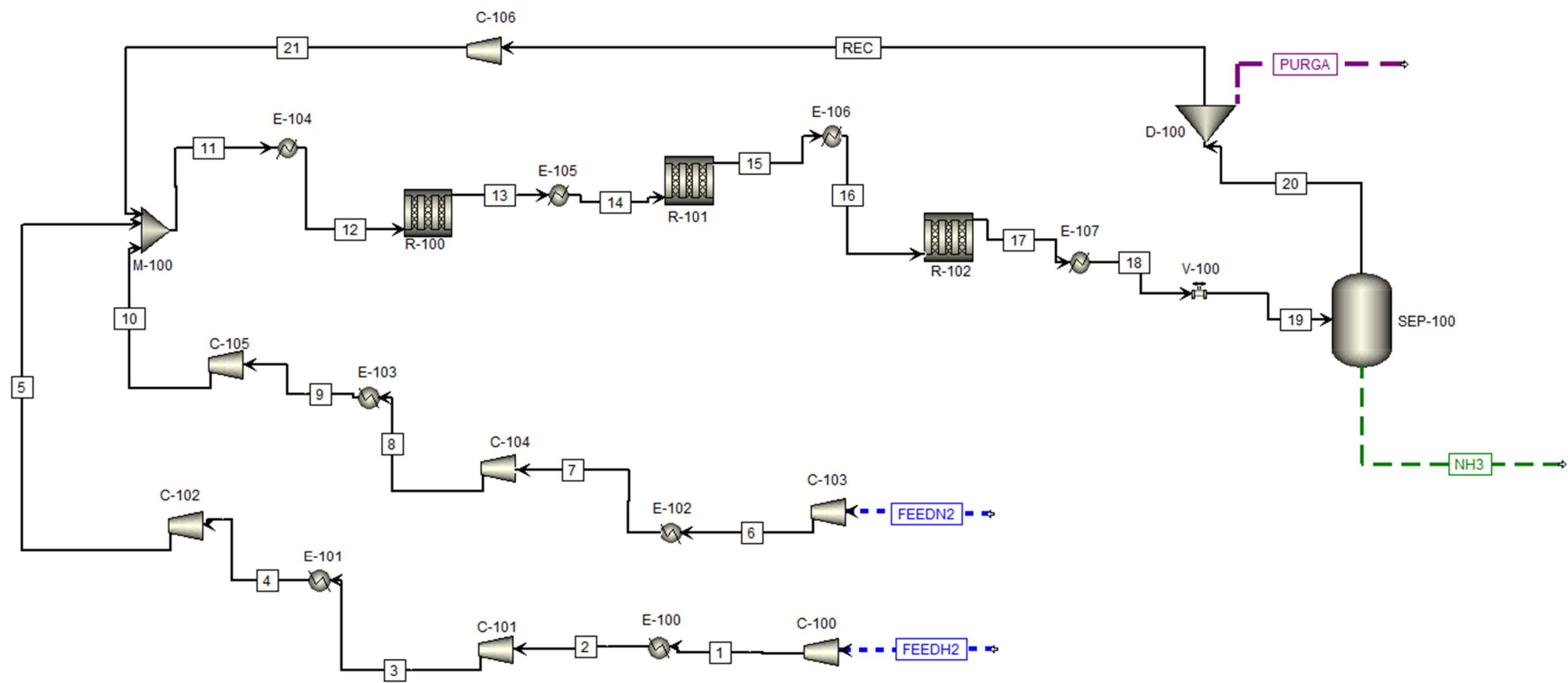


Figura 4.4 Diagrama de flujo general de la síntesis de amoníaco

4.3.1.1 Zona de compresión múltiple

A esta zona llegarán las dos corrientes de materia prima que se necesitan para el proceso de producción de amoníaco. Se dispone de una corriente de nitrógeno que se encuentra inicialmente a 80°C y 30 bares de presión, en estado gaseoso, condiciones habituales en las que las empresas del sector de destilación criogénica del aire ofrecen dicha materia prima, en la cantidad necesaria, atendiendo a las necesidades de la planta, indicar que esta corriente suele contener un contenido en torno al 2% en volumen de Argón. Por otra parte, se debe disponer de una corriente de hidrógeno que también alimentará a la zona de compresión que se obtiene mediante electrólisis llegando en condiciones de 20°C y 30 bar, en estado gaseosa y en una cantidad suficiente para atender los criterios establecidos para la planta, en condiciones estequiométricas en relación a la reacción principal del proceso.

Esta área de la planta está formada por un sistema de compresión y enfriamiento múltiple formado por tres etapas para minimizar los costes energéticos y alcanzar un mayor nivel de seguridad en los propios equipos, debido a la elevada temperatura alcanzada para conseguir el objetivo diseñado.

El objetivo es llevar la mezcla reactiva a la presión operativa del reactor. Las condiciones de operación se han decidido mediante pruebas de ensayo-error implementadas en Aspen-Plus con el objetivo de minimizar los costes energéticos.

Para ello se ha manipulado la relación de compresión incrementando en cada etapa 90 bares la condición anterior hasta alcanzar una relación aproximadamente entre 2 y 3 que es cercana al estándar industrial en la producción de amoníaco (Baratto, y otros, 2021).

El diseño de esta etapa tuvo en cuenta dos restricciones: la presión de salida de la unidad final (300 bares) y la presión de salida de cada unidad en torno a (150°C para evitar daños en los equipos de compresión).

Ésta última restricción no se ha cumplido en su totalidad, pero se ha logrado mantener en valores cercanos.

Esta zona se muestra en la Figura 4.5.

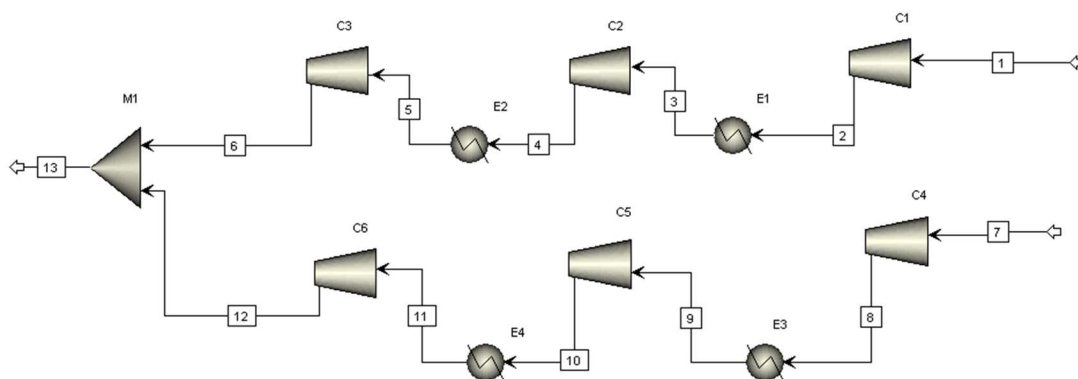


Figura 4.5. Zona de compresión

La simulación de esta etapa se ha realizado con dos líneas en paralelo, para la corriente de nitrógeno y de hidrógeno respectivamente, a través de dos bloques básicos de cálculo, por un lado, el C-compresor y E-intercambiador, en el caso del intercambiador con una función de enfriamiento, se ha utilizado un bloque sencillo, que no permite un mayor detalle de diseño del equipo de intercambio, pero capaz de ofrecer cálculos de balances de energía, es decir, de las necesidades energéticas.

4.3.1.2 Zona de reacción

La sección de síntesis sigue al tren de compresión y su alimentación se compone de la mezcla fresca y reactivos sin transformar que se reciclan.

La reacción de producción de amoníaco se lleva a cabo en fase gaseosa, es una reacción de tipo reversible, donde la conversión va a estar limitada por las condiciones de equilibrio (K_{eq}).

Termodinámicamente la reacción es exotérmica y con una cinética extremadamente lenta.

Debido a que la reacción es exotérmica se verá favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas, pero la reacción sería tan lenta que no sería viable industrialmente, por tanto, se hace necesaria la utilización de un catalizador como solución al problema termodinámico (Levenspiel, 1998).

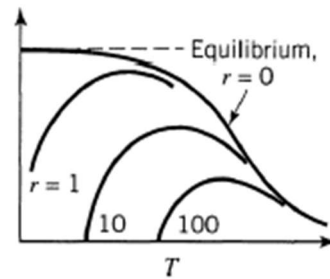


Figura 4.6. Forma general de la curva de conversión frente a temperatura para una reacción reversible exotérmica (Douglas 1985).

La solución industrial más utilizada para resolver los problemas anteriores es operar en condiciones adiabáticas, (no isotermas), sobre 3 lechos de catalizador con enfriamiento intermedio.

Existiendo dos alternativas para dicho enfriamiento; haciendo uso de medios externos (servicios auxiliares) y otra, derivando parte de la corriente de alimentación sobre los lechos de reacción.

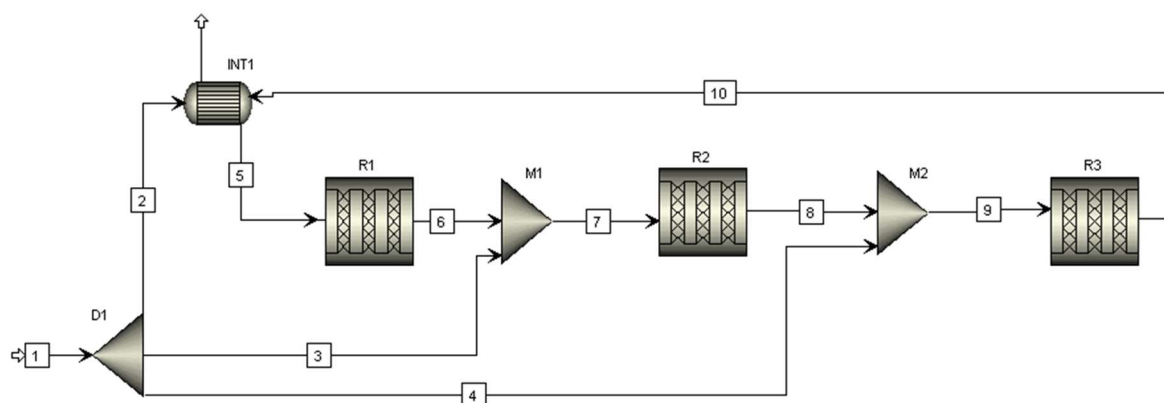


Figura 4.5. Zona de reacción con integración energética

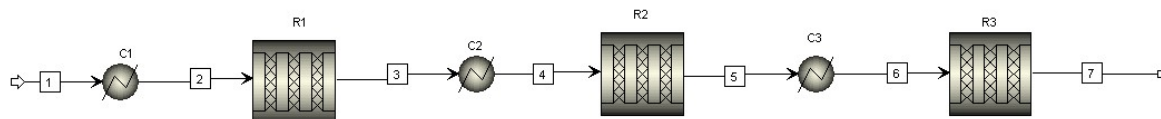


Figura 4.6. Zona de reacción sin integración energética

Los equipos de reacción tipo PFR en Aspen, son bloques rigurosos, que necesitan de información cinética, en este caso, se ha elegido bibliográficamente la ecuación recogida en el libro de Seader (Verleysen, Parente, y Contino 2021) que fue propuesta por Temkin-Pyzhev y que se encuentra como la ecuación cinética más aceptada, por su simplicidad y por su buen comportamiento a elevadas presiones, se trata de una ecuación que sigue la forma de ley de potencias (modelo Arrhenius).

La forma general de la ecuación de Arrhenius es: $k = A e^{-E/RT}$, donde A es el factor de frecuencia, k la constante cinética, E la energía de activación y $e^{-E/RT}$ representa la fracción de colisiones que tienen suficiente energía para superar la barrera de activación.

La estrategia para introducir la reacción en Aspen Plus pasa por dividir la reacción reversible de síntesis de amoníaco en dos reacciones separadas: directa e inversa. Por otra parte, es importante destacar que en Aspen se deben manejar los datos cinéticos en Sistema Internacional de unidades.

Con el modelo cinético que se va a trabajar se expresa en las siguientes unidades:

- Velocidad de reacción: $\text{kmol N}_2/(\text{m}^3 \times \text{s})$
- Presión: atm
- Temperatura: K

La reacción de amoníaco por tanto se divide en dos reacciones:

- Directa: $0,5 \text{ N}_2 + 1,5 \text{ H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$
- Inversa: $\text{NH}_3 \rightarrow 0,5 \text{ N}_2 + 1,5 \text{ H}_2$

Vamos a comenzar con la expresión cinética expresada en términos de presiones parciales, la presión en atmósferas a partir de la expresión de r_{N_2} en $\text{Kmol/m}^3 \times \text{s}$ de

desaparición de nitrógeno. Las energías de activación de la reacción directa e inversa en kJ/kmol.

$$r_{N_2} = r_{directa} - r_{inversa} = 10^4 \times \exp\left(-\frac{91000}{R \times T}\right) \times (P_{N_2})^{0,5} \times (P_{H_2})^{1,5} - 1,3 \times 10^{10} \times \exp\left(-\frac{140000}{R \times T}\right) \times P_{NH_3}$$

$$r_{directa} = 10^4 \times \exp\left(-\frac{91000}{R \times T}\right) \times (P_{N_2})^{0,5} \times (P_{H_2})^{1,5}$$

$$r_{inversa} = 1,3 \times 10^{10} \times \exp\left(-\frac{140000}{R \times T}\right) \times P_{NH_3}$$

Para expresarlo por unidad de amoniaco formado por unidad de tiempo y de masa (kmol NH₃/ (kg cat x s) necesario para introducirla más adelante en Aspen hay que convertir todas las unidades al sistema internacional, por lo que la presión tendrá que ir en pascuales. Sabiendo también que la densidad del catalizador es de 1200 kg/m³.

$$r_{directa} = \left(10^4 \times \frac{\text{mol } N_2}{\text{m}^3 \text{ cat } \times \text{s} \times \text{atm}^2}\right) \times \left(\frac{\text{mol } NH_3}{0,5 \text{ mol } N_2}\right) \times \left(\frac{\text{atm}^2}{(1,013 \times 10^5 \text{ Pa})^2}\right) \times \left(\frac{\text{m}^3 \text{ cat}}{1200 \text{ kg cat}}\right) \times \exp\left(-\frac{91000}{R \times T}\right) \times (P_{N_2})^{0,5} \times (P_{H_2})^{1,5}$$

$$r_{directa} = 1,624 \times 10^{-9} \times \exp\left(-\frac{91000}{R \times T}\right) \times (P_{N_2})^{0,5} \times (P_{H_2})^{1,5}$$

Así, para la reacción directa se obtienen estos valores como términos cinéticos representativos de la ecuación directa:

- Factor pre-exponencial= $1,624 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
- E= 91 kJ/mol

$$r_{inversa} = \left(1,3 \times 10^{10} \times \frac{\text{mol } N_2}{\text{m}^3 \text{ cat } \times \text{s} \times \text{atm}^2}\right) \times \left(\frac{\text{mol } NH_3}{0,5 \text{ mol } N_2}\right) \times \left(\frac{\text{atm}^2}{(1,013 \times 10^5 \text{ Pa})^2}\right) \times \left(\frac{\text{m}^3 \text{ cat}}{1200 \text{ kg cat}}\right) \times \exp\left(-\frac{140000}{R \times T}\right) \times P_{NH_3}$$

$$r_{inversa} = 213,89 \times \exp\left(-\frac{140000}{R \times T}\right) \times P_{NH_3}$$

Para la reacción inversa se obtienen estos otros valores cinéticos:

- Factor pre-exponencial= $213,89 \text{ s}^{-1}$
- E= 140 kJ/mol

La cinética de reacción se encuentra referenciada bibliográficamente (Verleysen et al. 2021).

Una vez que la cinética queda expresada por unidad de catalizador, el diseño y tamaño del reactor se considera idealmente asimilable a la cantidad necesaria de

catalizador para alcanzar los objetivos de conversión deseados. El tamaño óptimo de los lechos de reacción se determina en función de dos especificaciones de diseño:

- a) La longitud se limita para que la temperatura de salida no supere los 400°C.
- b) En relación al diámetro óptimo se utiliza una relación altura/diámetro~2.

En la Figura 4.9 se muestra los cambios de temperatura a lo largo de los lechos catalíticos de cada reactor y la conversión frente a cada uno de los lechos se observa en la Figura 4.10 (Shamiri y Aliabadi 2021).

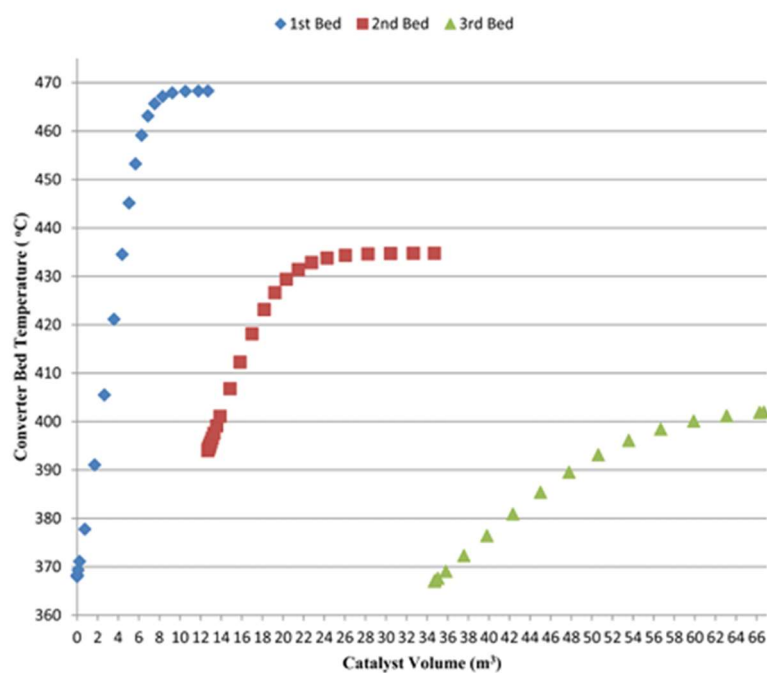


Figura 4.7. Evolución de la temperatura por lecho de reacción (Shamiri y Aliabadi 2021).

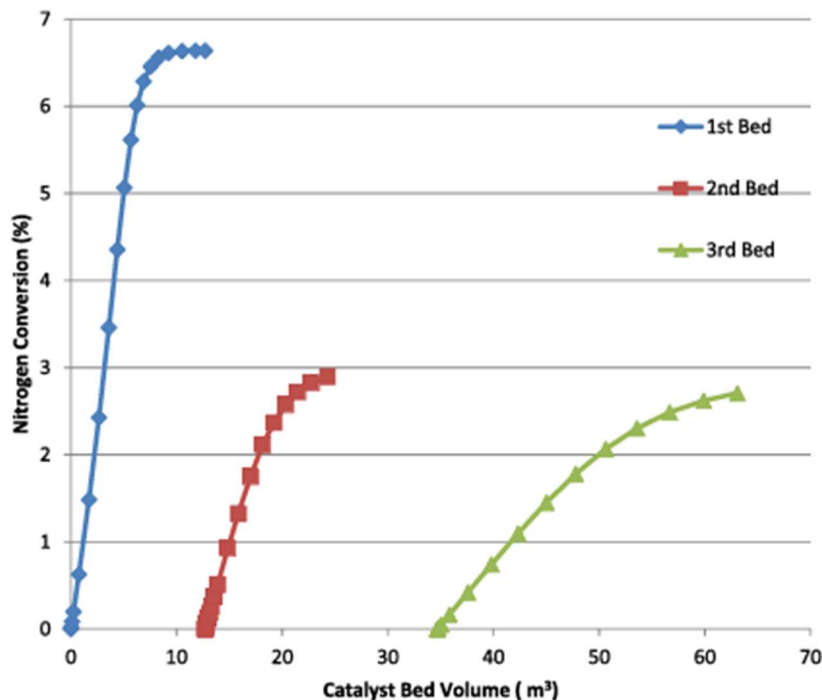


Figura 4.8. Conversión del nitrógeno frente al volumen de cada reactor (*Shamiri y Aliabadi 2021*).

4.3.1.3 Zona de separación

La corriente obtenida de la unidad de reacción es una mezcla de reactivos sin reaccionar y producto que es necesario separar. El objetivo de esta zona es recuperar el amoníaco en forma líquida, lo que se lleva a cabo mediante una etapa previa de refrigeración, (intercambiador E-107) y descompresión (válvula V-100) para favorecer la separación del producto del resto de componentes. El producto de esta etapa final, debe satisfacer las especificaciones de productividad (1000t/día) y de pureza (98%) fijadas como criterio de diseño.

El equipo de separación que se instala es un equipo de destilación simple, conocido industrialmente como torre flash o de flasheo que en Aspen corresponde a un bloque Flash-2.

Por tanto, se establece una separación de una fase líquida rica en amoníaco que constituye la corriente de producto principal y otra gaseosa formada por los reactivos y subproductos como el Argón que se reprocesan con un control de acumulación de Argón a través de una corriente de purga.

4.3.2 Catalizadores

Hay una gran variedad de catalizadores que se pueden emplear, pero los más utilizados en la industria son a base de hierro, pueden ser catalizadores de hierro-cobalto, a base de magnetita, a base de wüstita y a base de rutenio soportados sobre grafito (Yoshida et al. 2021).

Los catalizadores a base de wüstita presentan una alta actividad y resistencia mecánica debido a su estructura cúbica cristalina gracias a la cual puede incrementar el tamaño del poro y el área específica del catalizador. Se pueden emplear a bajas presiones (10-20 MPa) y poseen alta estabilidad a elevadas temperaturas (Vida del catalizador Amomax).

Mientras tanto los catalizadores a base de magnetita son los catalizadores convencionales más empleados en la síntesis del amoníaco, estos presentan ventajas como alta reactividad, una larga vida útil y un bajo costo, el inconveniente es que a altas concentraciones de amoníaco su actividad se ve fuertemente reducida y comparándolo con el resto de catalizadores es el que menor actividad catalítica presenta.

En la Tabla 4.2 se observa la composición química de los catalizadores de wüstita y en la Tabla 4.3 las características del mismo.

Tabla 4.2 Composición química de catalizadores a base de Wüstita

Óxido de hierro (%)	9.3
Al ₂ O ₃ (%)	2.7
K ₂ O (%)	0.8
CaO (%)	2.8
Otros (%)	0.7

Tabla 4.3 Características del catalizador a base de wüstita

Fase	Sólida
Forma	Gránulos de forma irregular con extremos redondeados
Diámetro de partícula (mm)	6-10
Densidad de catalizador (kg/m ³)	5900
Densidad de lecho (kg/m ³)	2900-3100
Esfericidad	0.67
Volumen medio de partícula (mm ³)	179.62
Diámetro equivalente (mm)	7

Para mejorar la eficiencia y resistencia a la sinterización y envenenamientos, los catalizadores se han modificado en base a promotores y protectores de Al, Ca, Mg..., en forma de óxidos. Según la experiencia industrial concentraciones muy bajas de compuestos de oxígeno, como el O₂, H₂O o CO, pueden afectar gravemente al catalizador, por tanto, si la fuente de materia prima es renovable, se puede destacar que es puede ser un factor de mejora en el proceso de amoniaco verde frente al amoniaco de fuentes fósiles, alargando la vida útil de los catalizadores, debido a la baja probabilidad de encontrar especies de Oxígeno en las corrientes de materia prima.

Cabe añadir que en lugar del catalizador comercial a base de mineral de hierro se han probado con éxito alternativas. Por ejemplo, el catalizador basado en Rutenio es entre 10-20 veces más activo lo que permite trabajar a menor temperatura y presión. Por el contrario, su aplicación comercial es limitada debido sobre todo a la baja disponibilidad y, por tanto, elevado coste del catalizador (Tripodi et al. 2018).

5 RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Cálculo de materias primas para una producción de 1000t/día

En primer lugar, se calculan los valores de productividad de amoniaco.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción se calculan las cantidades necesarias en las corrientes de alimentación fresca, tanto de Nitrógeno como de Hidrógeno.

$$1000 \frac{t \text{ NH}_3}{\text{día}} \times \frac{1000 \text{ kg}}{1 t} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}} = 41666 \frac{\text{kg NH}_3}{\text{h}} = 2450 \frac{\text{kmol NH}_3}{\text{h}}$$

A partir de la productividad de amoniaco se calculan las materias primas.

$$2450 \frac{\text{kmol NH}_3}{\text{h}} \times \frac{3 \text{ kmol H}_2}{2 \text{ kmol NH}_3} = 3675 \frac{\text{kmol H}_2}{\text{h}}$$
$$2450 \frac{\text{kmol NH}_3}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ kmol N}_2}{2 \text{ kmol NH}_3} = 1225 \frac{\text{kmol N}_2}{\text{h}}$$

A partir de estos valores se obtiene un valor de productividad en amoniaco: lo que se traduce en un rendimiento global de proceso en torno al 30.8% (debido a la purga).

5.2 Cálculos de la unidad de reacción

Como se ha mencionado anteriormente la etapa de reacción es determinante en el diseño del proceso. A partir de los datos obtenidos con el simulador, se obtienen los cálculos relacionados con la unidad de reacción y su diseño.

La estrategia de diseño seguida con el simulador consiste básicamente, en proponer un caso base, con unas condiciones operativas capaces de alcanzar cierto nivel de reacción, para que se pueda cerrar el cálculo de balances de materia y energía. Dichas condiciones y resultados han sido obtenidas de datos bibliográficos, que en este caso se corresponden con las siguientes (Tabla 5.1)

Tabla 5.1 Condiciones y resultados de conversión del caso base			
Condiciones		Resultados (%conversión)	
P	250 bar	Reactor-100	4.2%
T	350 °C	Reactor-101	2.5%
Cat	30 kg	Reactor-102	1.8%

A partir de los datos obtenidos de conversión, se realiza un proceso de diseño evolutivo, que corresponde al apartado siguiente (5.1.2) a través de una serie de análisis de sensibilidad respecto de las variables operativas de mayor influencia (P, T^a y cantidad de catalizador) para alcanzar la máxima conversión. A partir del análisis del comportamiento del reactor frente a cambios en dichos parámetros, finalmente encontrar unas condiciones óptimas de reacción (apartado 5.1.3), mediante la herramienta en Aspen Plus de optimización.

5.3 Influencia de la P, T^a y catalizador sobre la unidad de reacción

A partir del análisis termodinámico y de la cinética de la reacción se consideran las variables de mayor influencia: presión, temperatura y cantidad de catalizador.

Para estudiar la influencia de cada uno de ellos sobre la conversión, AspenPlus dispone de la herramienta análisis de sensibilidad que permite obtener la variación de una variable respuesta (conversión) cuando manipulamos otra variable "P, T, y Kg de catalizador".

En las siguientes figuras (5.1, 5.2 y 5.3) obtenidas en Aspen Plus se muestran el comportamiento de la conversión frente a dichas variables operativas. Los rangos en los que se han manipulado han sido: (250-400) °C de temperatura, (150-300) bar de presión y (1-15) kg de catalizador.

Del análisis de sensibilidad sobre la temperatura, se obtiene un comportamiento que se puede explicar por las características de la termodinámica exotérmica de la reacción, en la que a partir de un cierto valor de temperatura la conversión se ve

frenada, el valor de referencia positivo estaría en torno a los 300°C, a partir del que un aumento de temperatura tiene un efecto negativo.

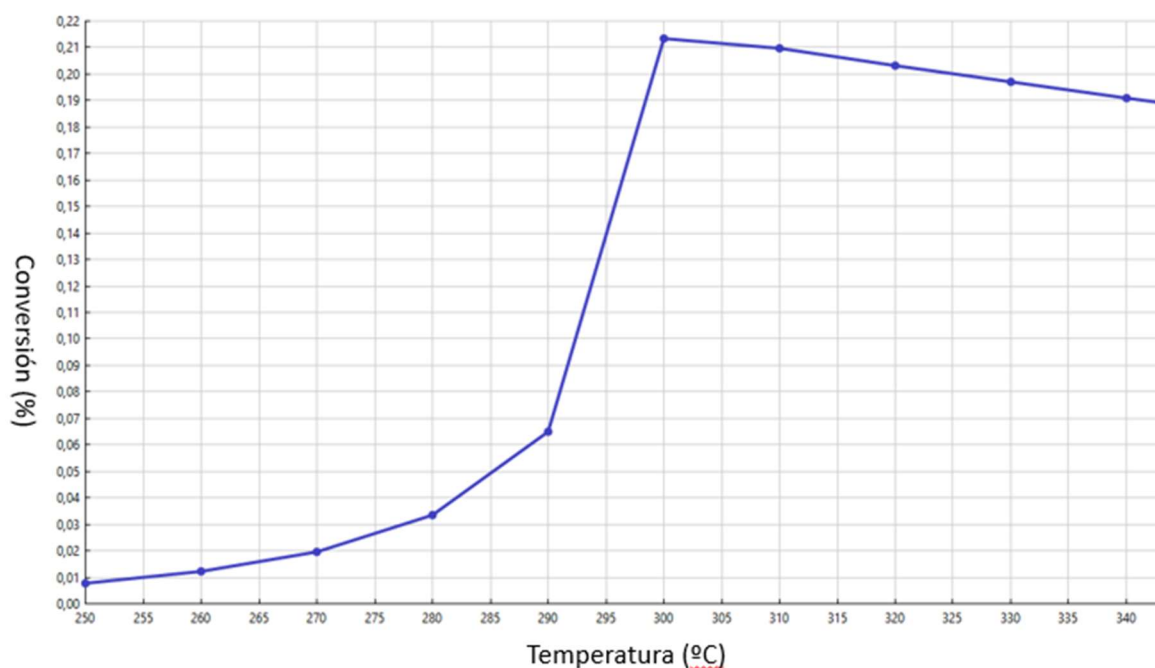


Figura 5.1 Influencia de la temperatura sobre la conversión

Del análisis de sensibilidad sobre la presión los resultados apuntan a un comportamiento siempre positivo con el aumento de temperatura, de acuerdo con la disminución en el número de moles de la reacción gaseosa de formación de amoníaco, por tanto, un aumento de presión siempre va a favorecer la reacción, si bien el aumento de conversión se ve frenado a valores más altos. En este caso la optimización de la presión estará relacionada con el coste de equipos, pero también con la seguridad.

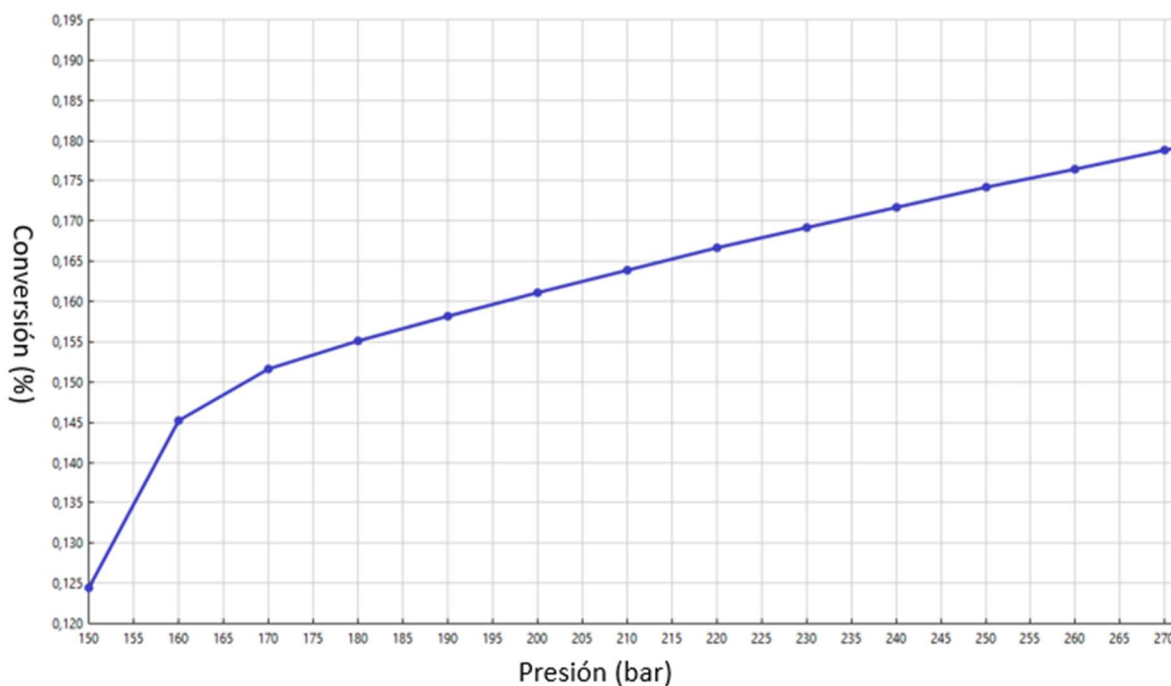


Figura 5.2 Influencia de la presión sobre la conversión

Del análisis de sensibilidad sobre la cantidad de catalizador, se obtiene un comportamiento positivo, y debido al coste que normalmente está asociado al uso de estos materiales, se puede inquirir que será necesaria su optimización para no utilizar más cantidad de la necesaria, en el ejemplo mostrado, en relación al caso base, la cantidad de catalizador suficiente para mejorar la conversión está en valores entre 4 y cinco kilogramos. Cabe recordar que, en este caso, la cantidad de catalizador además está directamente relacionada con el volumen de reactor necesario, aspecto que también será de gran importancia en la economía del proceso y necesidades de espacio para la instalación del reactor.

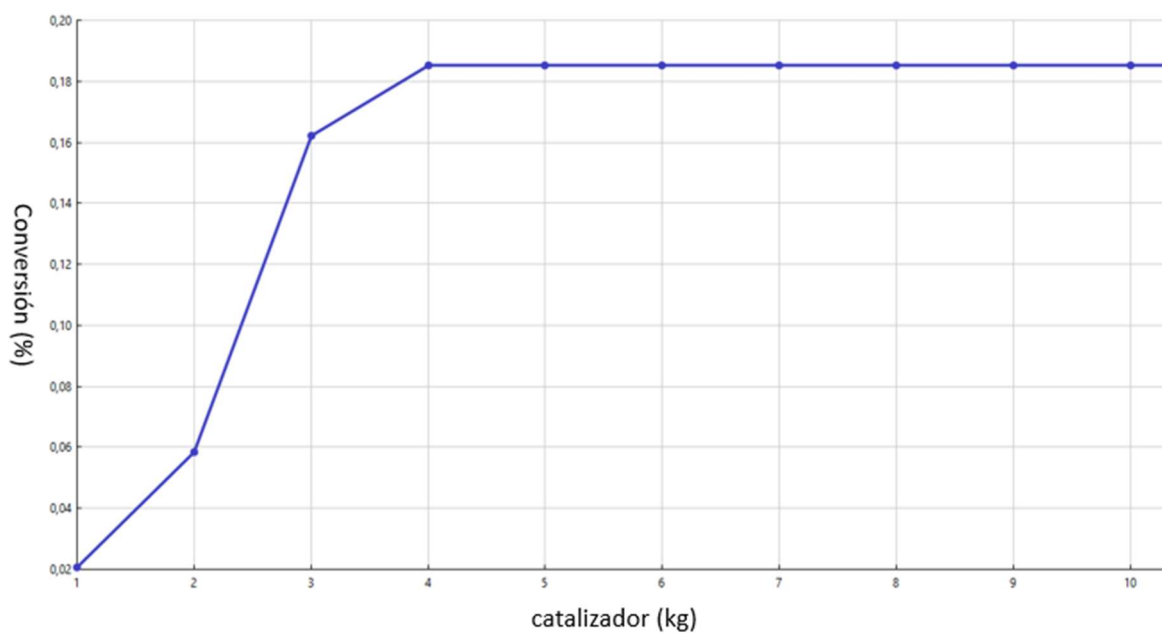


Figura 5.3 Influencia del catalizador sobre la conversión

5.4 Optimización de las condiciones de reacción (P, T^a y catalizador)

El siguiente paso, será encontrar las condiciones operativas más favorables para la producción de amoníaco. Se va a emplear el algoritmo de optimización que viene en el programa de simulación.

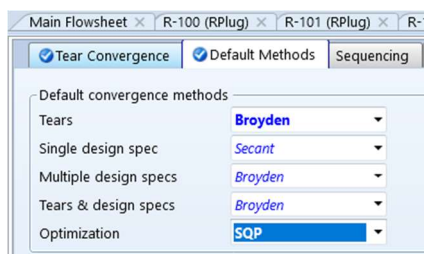


Figura 5.4 Método de optimización

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 5.2 Resultados obtenidos de la optimización

Optimización O1: R-100		Optimización O2: R-101		Optimización O2: R-101	
Rango optimización	Resultados	Rango optimización	Resultados	Rango optimización	Resultados
150-300 bar	300 bar	150-300 bar	300 bar	150-300 bar	300 bar
250-400°C	280 °C	250-400°C	280 °C	250-400°C	264 °C
100-1500 kg cat	968 kg	100-1500 kg cat	1075 kg	100-1500 kg cat	1068 kg
Conversión	12.8 %	Conversión	10.0 %	Conversión	8.0 %

La conversión total es de un 30.8 %

En las siguientes figuras se presentan de forma resumida, los resultados más importantes en cuanto a las condiciones operativas en las que se ha diseñado el proceso y los datos obtenidos por balances de materia.

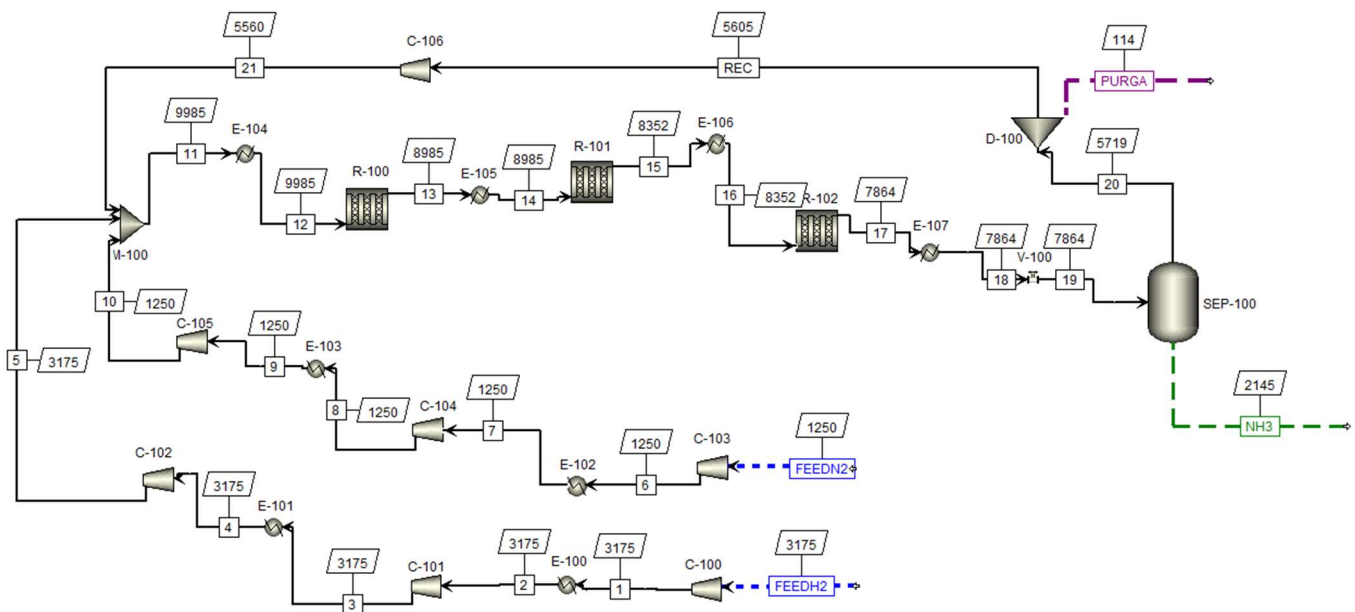


Figura 5.5 Diagrama de flujo sin integración optimizado con los caudales en Kmol/h

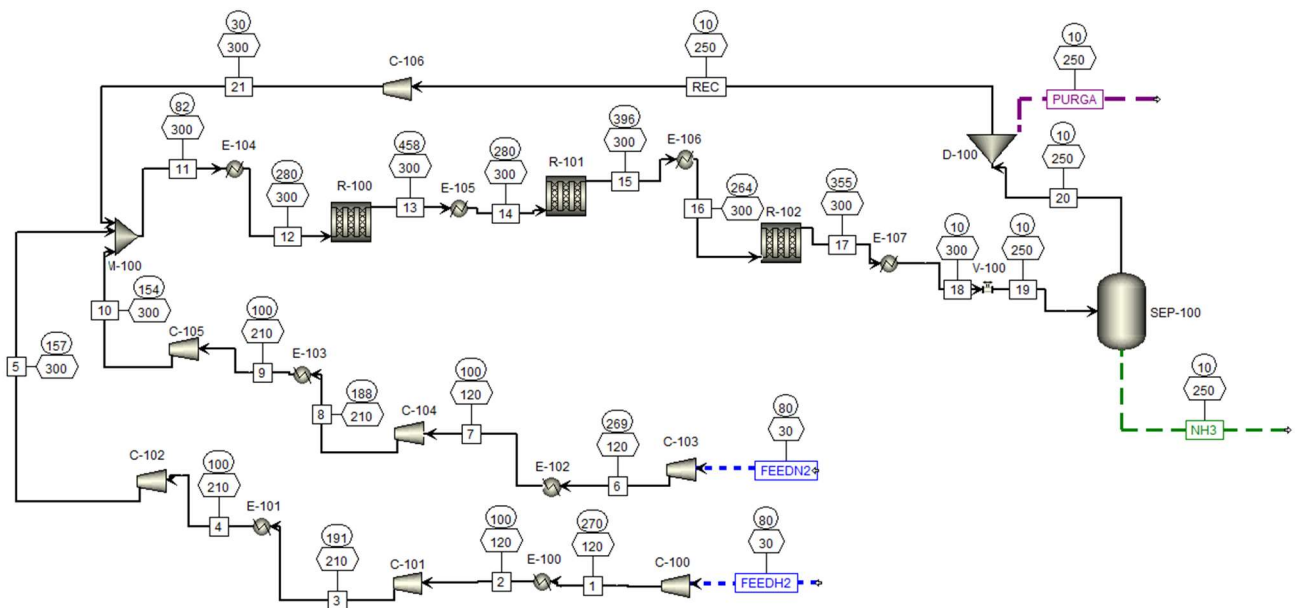


Figura 5.6 Diagrama de flujo sin integración optimizado en temperaturas (°C) y presiones (bar)

En la figura Figura 5.7, se observan los resultados de la corriente de amoníaco, que confirman, los objetivos alcanzados de productividad y pureza.

- Mole Flows		kmol/hr	2144,63
N2		kmol/hr	12,6505
H2		kmol/hr	14,6758
NH3		kmol/hr	2109,8
AR		kmol/hr	7,50184
- Mole Fractions			
N2			0,00589871
H2			0,00684307
NH3			0,98376
AR			0,00349797

Figura 5.7 Resultados del diagrama sin integración

5.5 Cálculo de volumen de reactor

Se obtienen los datos siguientes:

Densidad del catalizador= $d_{cat} = 1200 \text{ kg/m}^3$

Masa del catalizador que tenemos en los reactores= 1000 kg

$$\text{Diámetro del reactor} = D_{react} = 0.70 \text{ m} \rightarrow r_{react} = \frac{D}{2} = 0.35 \text{ m}$$

Primeramente, mediante la fórmula de la densidad se obtiene el volumen del catalizador:

$$V_{cat} = V_{react} = 1000 \text{ kg} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1200 \text{ kg}} = 0.83 \text{ m}^3$$

Por último, como el reactor es de tipo de flujo pistón, es un reactor cilíndrico entonces se obtiene la altura despejando de la ecuación.

$$V_{react} = \pi \times r^2 \times h \rightarrow 0.83 \text{ m}^3 = \pi \times (0.35)^2 \times h \rightarrow h = 2.16 \text{ m}$$

Por lo tanto, el reactor cilíndrico queda con unas dimensiones de 2.16 m x 0.70 m.

5.6 Propuesta integración energética.

De manera análoga se propone el diagrama de flujo para una situación de mayor grado de integración energética que permita la disminución de los costes de operación debido al consumo energético.

En la Figura 5.8 se observa el diagrama de flujo con integración energética propuesto. Se trata de un ejemplo de aplicación, donde se propone un esquema de integración en el que se propone aprovechar, de una parte, la salida caliente de la reacción, para precalentar la corriente de alimentación al primer lecho y a continuación mediante un divisor alimentar reactivo frío a cada uno de los siguientes lechos para utilizar la propia materia prima como medio de refrigeración. El objetivo es disminuir la demanda de servicios tanto de calentamiento en el primer intercambiador, como de agua o agente de refrigeración en los intercambiadores intermedios utilizados en la propuesta sin integración que hemos visto anteriormente.

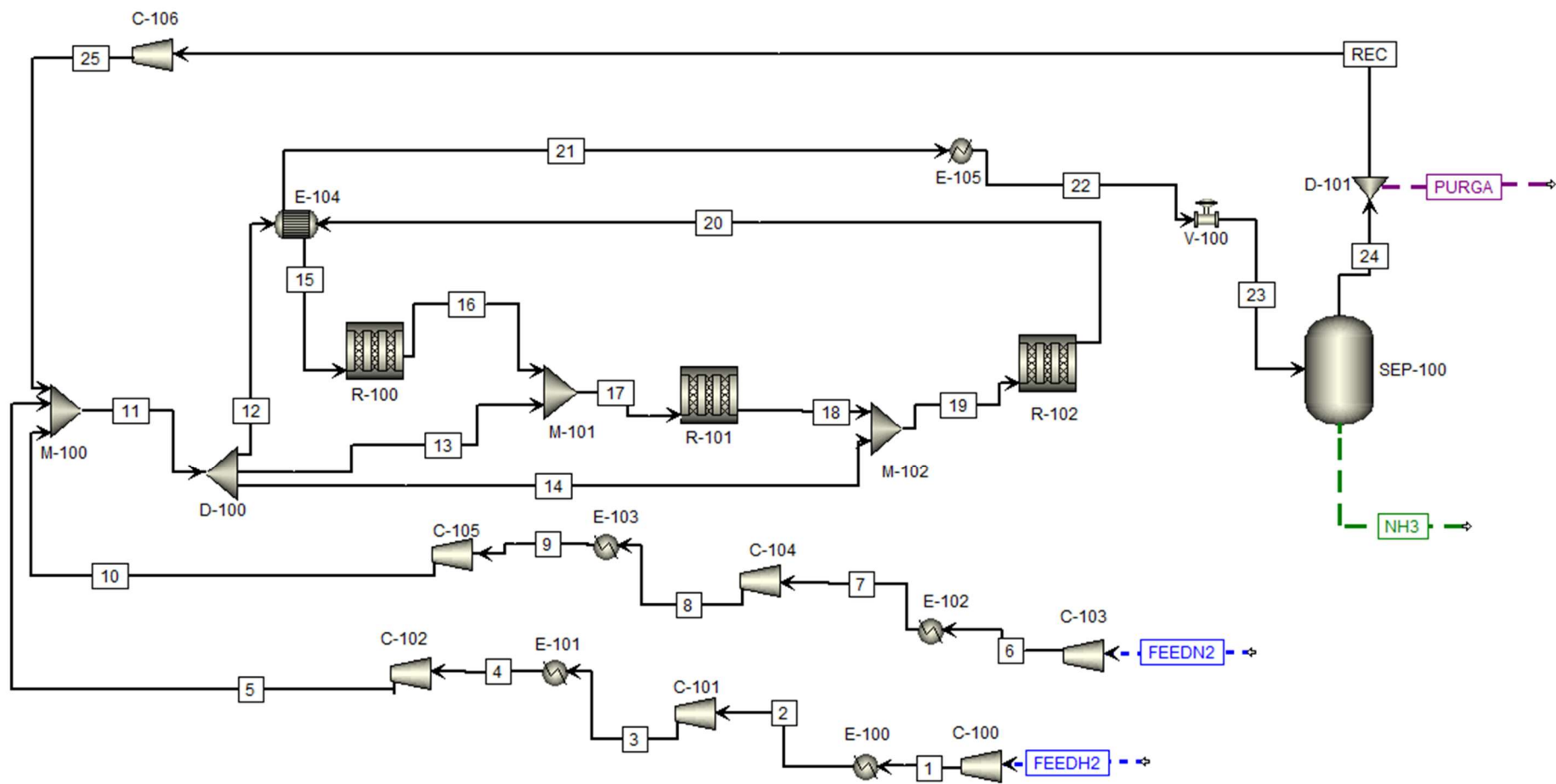


Figura 5.8. Diagrama de flujo con integración energética

Para este caso, la estrategia de análisis y optimización que se ha realizado ha pasado por utilizar las condiciones de presión y temperatura ya optimizadas o muy cercanas sobre el primer lecho de reacción (300°C y 300bar), y a continuación realizar una optimización con Aspen Plus sobre el divisor, es decir, el reparto de corrientes de alimento fresco que llegan a cada uno de los lechos y la cantidad necesaria de catalizador. Los resultados obtenidos son los siguientes (Tabla 5.3):

Tabla 5.3 Resultados optimización

Rangos optimización	Resultados R-100	Resultados R-101	Resultados R-102
Split fraction_12 (0.1-0.9)	0.6		
Split fraction_13 (0.1-0.9)	0.25		
100-1500 Kg cat	952 Kg	994 Kg	1000 Kg

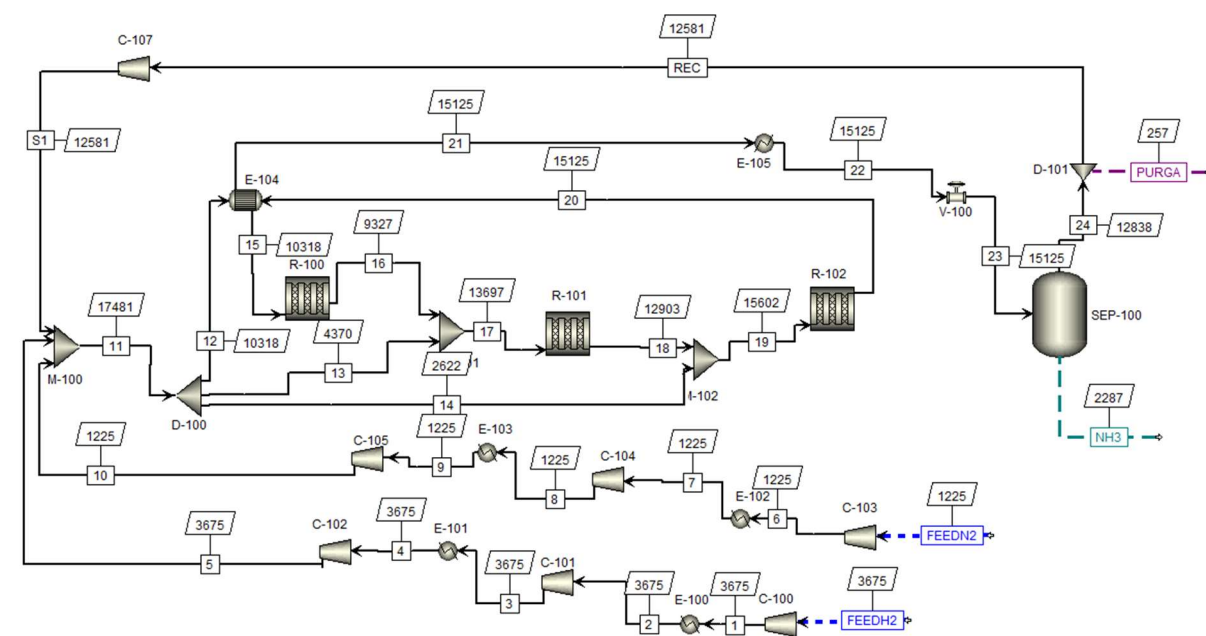


Figura 5.9 Diagrama de flujo con integración optimizado con los caudales en Kmol/h

Como se puede observar al final hemos llegado al objetivo propuesto en el inicio del trabajo, los cuales serían la riqueza del producto y la productividad diaria.

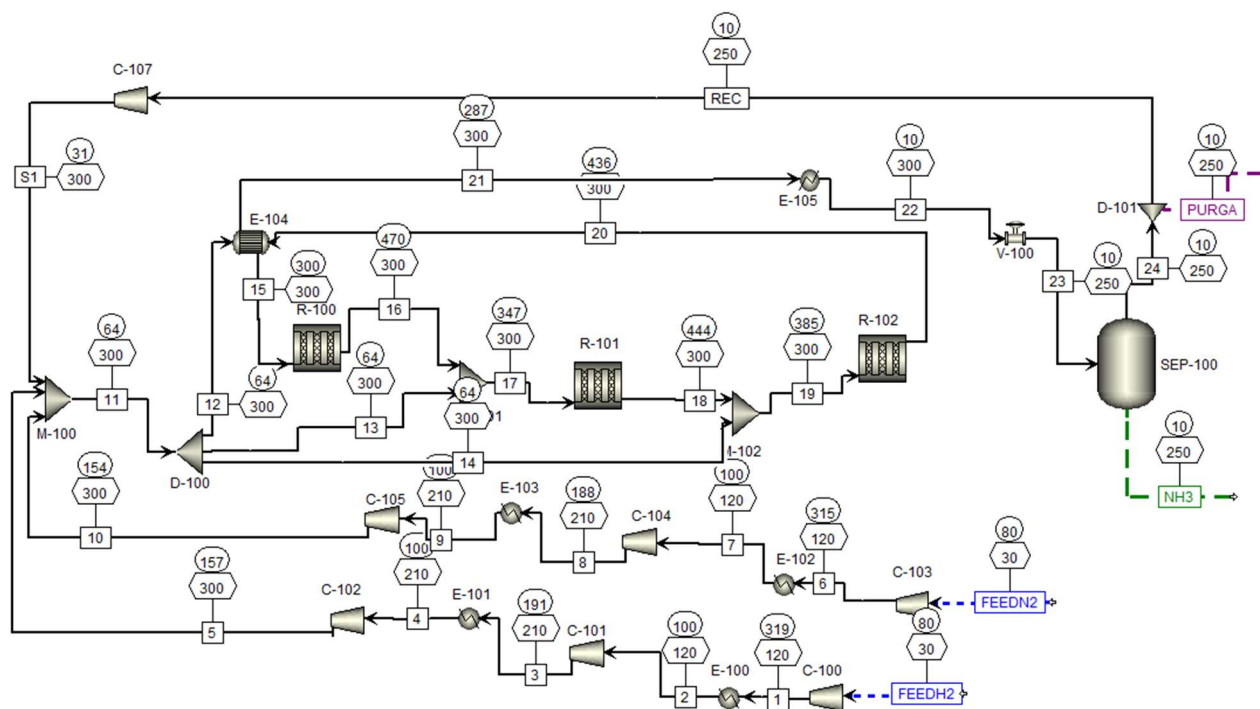


Figura 5.10 Diagrama de flujo con integración optimizado temperaturas (°C) y presiones (bar)

En la figura 5.11 se observa el flujo molar y la fracción molar de la corriente de amoníaco.

►	— Mole Flows	kmol/hr	2286,76	
►	N2	kmol/hr	7,06464	
►	H2	kmol/hr	22,8572	
►	AR	kmol/hr	6,40725	
►	NH3	kmol/hr	2250,43	
►	— Mole Fractions			
►	N2		0,00308937	
►	H2		0,00999545	
►	AR		0,0028019	
►	NH3		0,984113	

Figura 5.11 Resultados del diagrama con integración

5.7 Análisis económico

Se presenta a continuación un análisis económico no riguroso, de ambas propuestas de diagrama de flujo, con y sin integración energética para comparar ambas opciones y calcular una rentabilidad inicial considerando por una parte los ingresos de la venta

del producto (NH_3) y por otra parte, los costes de materia prima y servicios generales, como los principales costes de operación de forma que:

$$\text{Beneficios (B)} = \text{Ingresos (I)} - \text{Costes (C)}$$

Siendo(C) = costes de materia prima (C_{mp}) + costes de servicios generales (C_s) + coste catalizador (C_{cat}).

$$\text{Rentabilidad (R)} = \text{Beneficios (B)} / \text{Capital invertido (C}_i\text{)}$$

Los costes de servicios generales en este caso son: gas natural para el intercambiador de acondicionamiento de la corriente de alimentación al primer reactor, agua para todas las unidades de refrigeración, salvo la última de preparación para la destilación que por su elevada demanda, se utiliza un aceite de silicona con un alto punto de ebullición y baja viscosidad que ofrece mejores resultados, sobre todo en el control de temperatura y lubricidad de los equipos de compresión y electricidad como fuente de energía para los compresores.

En las siguientes figuras se puede observar de forma esquemática el consumo energético que producirán ambas plantas (con integración y sin integración).

Q está en unidades de cal/s y W en Kw.

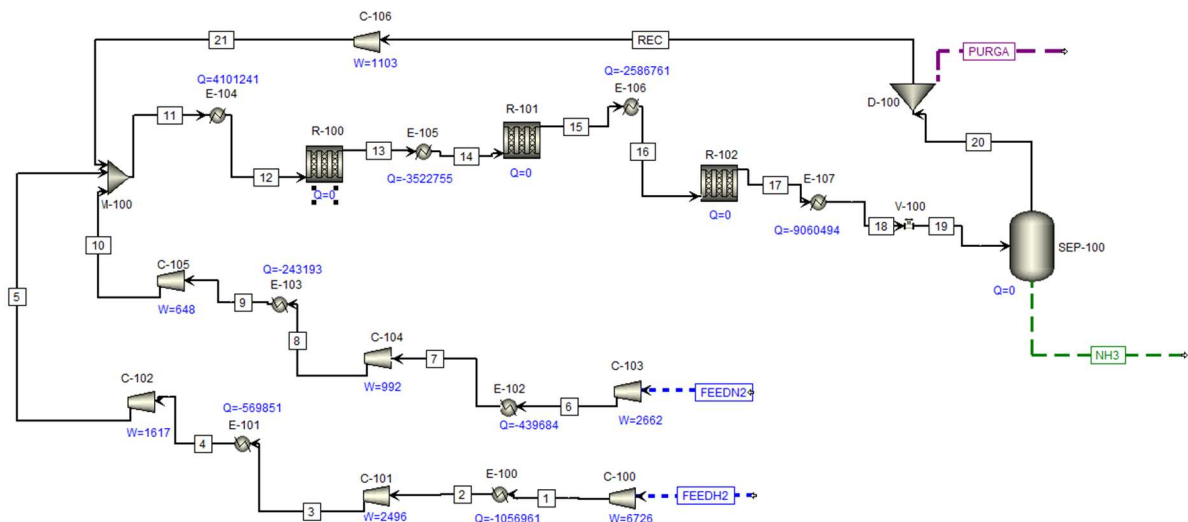


Figura 5.12 Consumo del diagrama de flujo sin integración

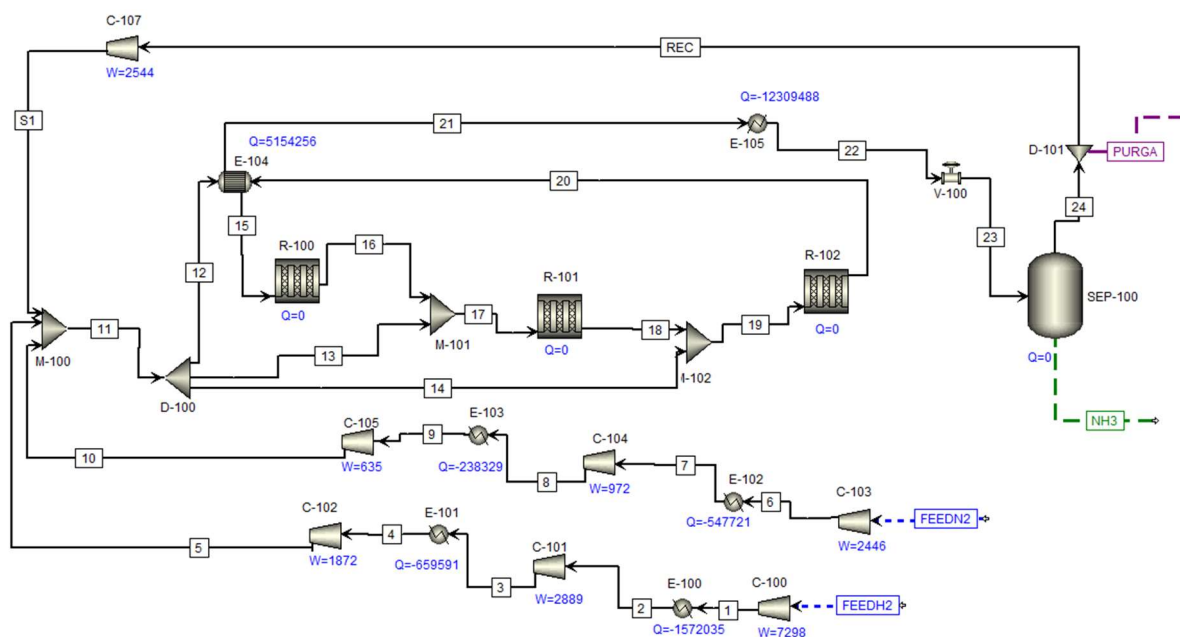


Figura 5.13 Consumo del diagrama de flujo con integración

- Costes de las materias primas, servicios e ingresos del producto y rentabilidad.

En la Tabla 5.4 se indican los precios de los servicios que vienen reflejados en la base de datos económicos de AspenPlus y en la Tabla 5.5 se indican los precios de las materias primas y producto, estos vienen referenciados bibliográficamente en la página web World Bank Group.

Tabla 5.4 Precio de los servicios

Servicios	Precio
Agua	2.12×10^{-7} €/kJ
Aceite silicona (R-1)	2.71×10^{-6} €/kJ
Gas natural	0.05 €/kWh
Electricidad	0.0775 €/kWh

Tabla 5.5 Precio de las materias primas y producto

<i>Materias primas y producto</i>	<i>Precio</i>
Hidrógeno	0.3 €/kg
Nitrógeno	0.28 €/kg
Amoniaco	0.545 €/kg
Catalizador	2 €/kg año

El estudio económico se hace a través del paquete “aspen process economic analyzer” (APEA) el cual está disponible en el software AspenPlus. Se van a mostrar dos escenarios, uno correspondiente a hidrógeno gris (escenario 1) y otro a hidrógeno verde (escenario 2).

Los datos más relevantes para el estudio económico del escenario 1 se muestra en las tablas 5.6 y 5.7.

Tabla 5.6 Estudio (1) económico proceso sin integración

<i>Concepto</i>	<i>€/año</i>
Ingresos (NH ₃)	174,166,000
Materias primas	102,371,000
Servicios	8,126,360
Catalizador	2,000
Capital invertido	121,454,000

Beneficio y Rentabilidad en el proceso sin integración escenario 1:

$$B = I - C = 63,666,640 \text{ €/año}$$

$$R = B / C_i = 0.524 \rightarrow R = 52.4 \%$$

Tabla 5.7 Estudio (1) económico proceso con integración

<i>Concepto</i>	<i>€/año</i>
Ingresos (NH ₃)	181,031,000
Materias primas	102,371,000
Servicios	7,341,110
Catalizador	2,000
Capital invertido*	129,296,200

Capital invertido* (propuesto por Aspen Plus considerando solo los equipos principales de la planta)

Análogamente en el proceso con integración escenario 1(gris):

$$B = I - C = 71,316,890 \text{ €/año}$$

$$R = B / C_i = 0.552 \rightarrow R = 55.2 \%$$

Se presentan ambos estudios puestos que el precio del hidrógeno varía ampliamente dependiendo si es verde o gris, en el escenario 2 (considerando e-hidrógeno obtenido por electrolisis). Según fuentes bibliográficas consultadas se propone un precio del hidrógeno verde de 1 €/kg, como valor alcanzable según distintas proyecciones en el tiempo, en función del desarrollo tecnológico esperado, en los procesos de electrolisis del agua, aunque hay que resaltar que el precio actual del hidrógeno verde está en torno a 5 €/kg que, por supuesto, haría inviable económicamente el proyecto,

El estudio del escenario 2 se muestra en la Tabla 5.8 y Tabla 5.9.

Tabla 5.8 Estudio (2) económico proceso sin integración

<i>Concepto</i>	<i>€/año</i>
Ingresos (NH ₃)	174,166,000
Materias primas	142,760,000
Servicios	8,126,360
Catalizador	2,000
Capital invertido	121,454,000

Rentabilidad en el proceso sin integración escenario 2 (verde):

$$B = I - C = 23,277,640 \text{ €/año}$$

$$R = B / C_i = 0.192 \rightarrow R = 19.2 \%$$

Tabla 5.9 Estudio (2) económico proceso con integración

<i>Concepto</i>	<i>€/año</i>
Ingresos (NH ₃)	181,031,000
Materias primas	142,760,000
Servicios	7,341,110
Catalizador	2,000
Capital invertido	129,296,200

Rentabilidad en el proceso con integración escenario 2 (verde):

$$B = I - C = 30,927,890 \text{ €/año}$$

$$R = B / C_i = 0.239 \rightarrow R = 23.9 \%$$

5.8 Conclusiones

Con el uso del simulador AspenPlus ha sido posible el diseño y simulación de una planta de amoníaco cumpliendo con las especificaciones de diseño iniciales: 1000 t/día de amoníaco con una riqueza superior al 98%.

El diseño de la unidad de reacción que industrialmente se caracteriza por un reactor de tres lechos fijos, se ha podido hacer con el simulador a través de tres bloques de reacción PCR independientes, en el que cada uno de ellos representa un lecho catalítico. La simulación ha incluido las características termodinámicas y el modelo cinético de la reacción.

Se han propuestos dos escenarios con diferentes niveles de integración energética de las corrientes de proceso lo que ha permitido un descenso del consumo de servicios, lo que ha provocado una mejora económica.

El uso del software AspenPlus nos ha permitido una mayor interacción con el análisis de proceso y extracción de datos de diferentes diagramas de flujo.

Finalmente, tras el análisis económico, aunque a un nivel no riguroso queda patente que es necesario reducir los costes de producción actuales del hidrógeno por electrolisis para hacer viable la producción de amoníaco verde.

6 BIBLIOGRAFÍA

BASF selected Clariant ammonia synthesis catalyst AmoMax for its plant in Belgium. (Consultado en octubre 2024). Vida del catalizador Amomax.

<https://www.mrchub.com/news/396344-basf-selected-clariant-ammonia-synthesis-catalyst-amomax-for-its-plant-in-belgium>.

Baratto, F., Bianchi, L., Cariatì, V., Filippi, E., Ostuni, R., Panza, S., Sassi, F., Strepparola, E. 2021. The synthesis of ammonia and the birth of modern chemistry, Casale.

Cheema, Izzat Iqbal. 2019. Model-Based Analysis and Optimisation of Haber-Bosch Process Designs for Power-to-Ammonia. Göttingen: Cuvillier Verlag.

Cheng, Mao, Piyush Verma, Zhiwei Yang, y Richard L. Axelbaum. 2021. «Single-Column Cryogenic Air Separation: Enabling Efficient Oxygen Production with Rapid Startup and Low Capital Costs—Application to Low-Carbon Fossil-Fuel Plants».

Energy Conversion and Management 248:114773.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114773>.

Dechany, Antoine, Kevin Van Geem, y Joris Proost. 2023. «Process Implications of Electrifying Ammonia Production». Current Opinion in Chemical Engineering

40:100915. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100915>.

Douglas, J. M. 1985. «A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis».

AIChE Journal 31(3):353-62. <https://doi.org/10.1002/aic.690310302>.

El-Shafie, Mostafa. 2023. «A Comprehensive Assessment of Ammonia Synthesis Reaction Kinetics and Rate Equations». International Journal of Hydrogen Energy 48(92):35938-52. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.011>.

Fan, Zeyu, Wei Weng, Jing Zhou, Dong Gu, y Wei Xiao. 2021. «Catalytic Decomposition of Methane to Produce Hydrogen: A Review». Journal of Energy Chemistry 58:415-30. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.04>.

Iberdrola. (s.f.). Amoníaco verde. Iberdrola. (Consultado en junio 2024). <https://www.iberdrola.com/conocenos/nuestra-actividad/hidrogeno-verde/amoniacoverde>

Levenspiel, O., (1998). Chemical Reaction Engineering, Wiley.

Liu, Huazhang, Wenfeng Han, Chao Huo, y Yaqing Cen. 2020. «Development and Application of Wüstite-Based Ammonia Synthesis Catalysts». Catalysis Today 355:110-27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.031>.

Miranda Carreño, R., (2020). Ingeniería de procesos: diseño e integración de procesos químicos, Dextra.

Morud, John C., y Sigurd Skogestad. 1998. «Analysis of Instability in an Industrial Ammonia Reactor». AIChE Journal 44(4):888-95. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.081>.

Oh, Sieun, Haneul Mun, Jinwoo Park, y Inkyu Lee. 2024. «Techno-Economic Comparison of Ammonia Production Processes under Various Carbon Tax Scenarios for the Economic Transition from Grey to Blue Ammonia». Journal of Cleaner Production 434:139909. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139909>.

Osman, Ahmed I., Neha Mehta, Ahmed M. Elgarahy, Mahmoud Hefny, Amer Al-Hinai, Ala'a H. Al-Muhtaseb, y David W. Rooney. 2022. «Hydrogen Production, Storage, Utilisation and Environmental Impacts: A Review». Environmental Chemistry Letters 20(1):153-88. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01322-8>.

Saygin, Deger, Herib Blanco, Francisco Boshell, Joseph Cordonnier, Kevin Rouwenhorst, Priyank Lathwal, y Dolf Gielen. 2023. «Ammonia Production from

Clean Hydrogen and the Implications for Global Natural Gas Demand». *Sustainability* 15(2):1623. <https://doi.org/10.3390/su15021623>.

Shamiri, Ahmad, y Nia Aliabadi. 2021. «Modeling and Performance Improvement of an Industrial Ammonia Synthesis Reactor». *Chemical Engineering Journal Advances* 8:100177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100177>.

Shen, Huidong, Changhyeok Choi, Justus Masa, Xin Li, Jieshan Qiu, Yousung Jung, y Zhenyu Sun. 2021. «Electrochemical Ammonia Synthesis: Mechanistic Understanding and Catalyst Design». *Chem* 7(7):1708-54. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.01.009>. Shamiri, Ahmad, y Nia Aliabadi. 2021. «Modeling and Performance Improvement of an Industrial Ammonia Synthesis Reactor». *Chemical Engineering Journal Advances* 8:100177. doi: 10.1016/j.cej.2021.100177.

Tripodi, Antonio, Matteo Compagnoni, Elnaz Bahadori, y Ilenia Rossetti. 2018. «Process Simulation of Ammonia Synthesis over Optimized Ru/C Catalyst and Multibed Fe + Ru Configurations». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 66:176-86. doi: 10.1016/j.jiec.2018.05.027.

Verleysen, Kevin, Alessandro Parente, y Francesco Contino. 2021. «How Sensitive Is a Dynamic Ammonia Synthesis Process? Global Sensitivity Analysis of a Dynamic Haber-Bosch Process (for Flexible Seasonal Energy Storage)». *Energy* 232:121016. doi: 10.1016/j.energy.2021.121016.

Wu, Yan, Tingting Zhao, Shuo Tang, Yufei Wang, y Mingyan Ma. 2024. «Research on Design and Multi-Frequency Scheduling Optimization Method for Flexible Green Ammonia System». *Energy Conversion and Management* 300:117976. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100915>.

Yoshida, Masaki, Takaya Ogawa, Yoko Imamura, y Keiichi N. Ishihara. 2021. «Economies of Scale in Ammonia Synthesis Loops Embedded with Iron- and Ruthenium-Based Catalysts». *International Journal of Hydrogen Energy* 46(57):28840-54. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.081>.

World Bank Group (s.f.). (Consultado en octubre 2024) <https://www.worldbank.org/en/research/commodity-markets>

7 INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura química del amoníaco	2
Figura 1.2. Diagrama del proceso de Haber-Bosch (Cheema 2019).....	4
Figura 1.3. Diferentes métodos para la obtención del hidrógeno (Fan et al. 2021). ...	5
Figura 1.4. Método de obtención del amoníaco verde (Dechany et al. 2023).....	6
Figura 1.5. Diferentes usos del amoníaco frente a la demanda del mismo	7
Figura 1.6. Evolución de la producción del amoníaco	8
Figura 1.7. Producción del amoníaco en millones de toneladas por año.....	8
Figura 2.1 Estructura en 3D del hidrógeno	9
Figura 2.2. Estructura 3D del nitrógeno	11
Figura 4.1. Diagrama de la estructura fija o modelo cebolla.....	14
Figura 4.2. Diagrama conceptual para la obtención del amoníaco	15
Figura 4.3. Diagrama de bloques del proceso continuo del amoníaco	16
Figura 4.4 Diagrama de flujo general de la síntesis de amoníaco	19
Figura 4.5. Zona de reacción con integración energética.....	22
Figura 4.6. Zona de reacción sin integración energética	23
Figura 4.7. Evolución de la temperatura por lecho de reacción (Shamiri y Aliabadi 2021).	25
Figura 4.8. Conversión del nitrógeno frente al volumen de cada reactor (Shamiri y Aliabadi 2021).....	26
Figura 5.1 Influencia de la temperatura sobre la conversión	31
Figura 5.2 Influencia de la presión sobre la conversión.....	32
Figura 5.3 Influencia del catalizador sobre la conversión	33
Figura 5.4 Método de optimización.....	33
Figura 5.5 Diagrama de flujo sin integración optimizado con los caudales en Kmol/h	34
Figura 5.6 Diagrama de flujo sin integración optimizado en temperaturas (°C) y presiones (bar)	35
Figura 5.7 Resultados del diagrama sin integración.....	35
Figura 5.8. Diagrama de flujo con integración energética	37

Figura 5.9 Diagrama de flujo con integración optimizado con los caudales en Kmol/h	38
Figura 5.10 Diagrama de flujo con integración optimizado temperaturas (°C) y presiones (bar)	39
Figura 5.11 Resultados del diagrama con integración.....	39
Figura 5.12 Consumo del diagrama de flujo sin integración	40
Figura 5.13 Consumo del diagrama de flujo con integración.....	41

8 INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas del amoniaco	2
Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas del hidrógeno	10
Tabla 2.2. Propiedades físico-químicas del nitrógeno	12
Tabla 4.1. Significado de los caracteres de los equipos.....	18
Tabla 4.2 Composición química de catalizadores a base de Wüstita.....	27
Tabla 4.3 Características del catalizador a base de wüstita.....	28
Tabla 5.1 Condiciones y resultados de conversión del caso base	30
Tabla 5.2 Resultados obtenidos de la optimización.....	34
Tabla 5.3 Resultados optimización.....	38
Tabla 5.4 Precio de los servicios	41
Tabla 5.5 Precio de las materias primas y producto.....	42
Tabla 5.6 Estudio (1) económico proceso sin integración	42
Tabla 5.7 Estudio (1) económico proceso con integración	43
Tabla 5.8 Estudio (2) económico proceso sin integración	43
Tabla 5.9 Estudio (2) económico proceso con integración	44