



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**Grado en Ingeniería Química**

**Estudio de procesos para la producción de  
amoniaco a partir de H<sub>2</sub> obtenido mediante  
electrólisis desde recursos renovables**

**Autor:**

**Brizuela Dorado, Juan**

**Tutor(es):**

**Horrillo Güemes, Alfonso Jesús  
Departamento de Ingeniería  
Energética y Fluidomecánica**

**Olmedo Gómez, Henar  
Fundación CIDAUT**

**Valladolid, Octubre 2022.**



## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a mi familia por haberme acompañado en esta gran etapa de mi vida. Sin su apoyo y la confianza depositada en mí no hubiera sido posible.

Al profesor Dr. D. Alfonso Jesús Horrillo Güemes por brindarme la oportunidad de realizar las prácticas en Fundación CIDAUT a la vez que realizaba este trabajo de fin de grado bajo su tutela. Agradecerle la orientación y ayuda aportada durante estos meses.

A mi tutora de empresa, Henar Olmedo Gómez por su total disponibilidad y amabilidad durante todo el desarrollo del trabajo. Sin su supervisión constante y las orientaciones recibidas por su parte, este trabajo no sería lo que es.

A Luis Aldea Fernández y Alberto Fernández Lobo por toda la ayuda recibida para el aprendizaje de la herramienta de simulación *COCOsimulator*, sin ellos esto no hubiera sido posible. Darles las gracias también por el buen ambiente de trabajo generado durante las prácticas y por todo lo que me enseñaban en los ratos libres.

A Elena Castilla Madrigal por toda la información aportada y la total disponibilidad para ayudar.

A mis amigos de la infancia y compañeros de clase, en especial a Javier, que han hecho de esta etapa una de las mejores de mi vida.

Asimismo, solo queda agradecer a todos los profesores con los que he compartido aula, en mayor o menor medida, y de lo que seguro que he sacado una experiencia positiva que me aportará en mi futuro profesional y personal.



## RESUMEN

En este trabajo se estudia el proceso de producción de amoníaco. Este compuesto es uno de los principales *energy carrier* del hidrógeno, al que muchos proyectos y políticas actuales se refieren como uno de los *e-fuels* de futuro por su mayor densidad energética. El proceso convencional de producción de  $\text{NH}_3$ , conocido como proceso Haber Bosch, debe acometer nuevos retos de I+D como son utilizar directamente  $\text{H}_2$  renovable, adaptarse a escalas de producción menores e integrarse con la intermitencia de producción de  $\text{H}_2$  desde electrólisis.

Se analizan bibliográficamente estos nuevos catalizadores que permiten acometer los anteriores retos y se simula el proceso de producción de amoníaco con la finalidad de analizar el interés de introducirlos. Especialmente se estudia el efecto de las condiciones de operación del reactor de síntesis de amoníaco y el separador del amoníaco licuado del proceso, observándose una disminución notable en el consumo energético.

**PALABRAS CLAVES:** amoníaco renovable, proceso Haber-Bosch, hidrógeno renovable, simulación procesos, reactores químicos.



## **ABSTRACT**

In this work the ammonia production process is studied. This compound is one of the main hydrogen energy carriers, at which many projects and current policies refer to it as one of the future e-fuels due to its energy density. The traditional  $\text{NH}_3$  production process, known as Haber-Bosch, must undertake new I+D challenges such as using directly renewable  $\text{H}_2$ , adapt to smaller scales of production and integrate with the intermittency of  $\text{H}_2$  production from electrolysis.

New catalysts that are able to tackle the previous challenges are analyzed bibliographically and the production process is modeled with the purpose of studying the interest of using them. Specially, the impact from ammonia synthesis reactor and the flash drum to liquefy the ammonia, with a significant decrease on energy consumption.

**KEY WORDS:** renewable ammonia, Haber-Bosch process, renewable hydrogen, process simulation, chemical reactors.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

1	Introducción y objetivos .....	1
1.1	Introducción.....	1
1.2	Objetivos .....	3
1.3	Contenido del trabajo .....	4
2	Antecedentes/Contextualización .....	7
2.1	Historia de los fertilizantes.....	7
2.2	Historia del proceso de producción de amoníaco .....	10
2.3	Naturaleza de los compuestos.....	13
2.3.1	Nitrógeno .....	13
2.3.2	Hidrógeno .....	15
2.3.3	Amoníaco .....	18
2.4	Problemática del proceso tradicional .....	20
3	Proyectos de síntesis de amoníaco verde en marcha actualmente.....	23
4	Estudio de los catalizadores utilizados en la síntesis de amoníaco.....	29
4.1	Problemática de los catalizadores actuales.....	29
4.2	Uso de nuevos catalizadores.....	34
4.3	Criterios de envenenamiento de los catalizadores.....	36
5	Modelo del proceso de obtención de NH <sub>3</sub> verde .....	39
5.1	Descripción del proceso de producción de amoníaco verde .....	39
5.2	Descripción de la herramienta de simulación <i>COCOsimulator</i> .....	45
5.3	Modelado del proceso usando un reactor isotérmico. Descripción y resultados .....	46
5.4	Análisis paramétrico del proceso. Resultados .....	54
5.4.1	Estudio del reactor isotérmico de Gibbs .....	54
5.4.2	Estudio del <i>flash</i> .....	63
5.5	Otros modelos .....	70
5.6	Integración del proceso en su conjunto con plantas de generación de electricidad renovable que producen H <sub>2</sub> mediante electrólisis .....	77
6	Conclusiones y trabajos futuros.....	81
6.1	Conclusiones .....	81
6.2	Trabajos futuros .....	82

BIBLIOGRAFÍA .....	85
ANEXOS .....	89
Planos de simulación y tablas de corrientes .....	91
Tablas experimentos de catalizadores .....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacciones conocidas en 1800 y que determinaron el desarrollo del proceso de producción de amoniaco [9].....	9
Figura 2. Proceso de formación de la cianamida cálcica [11].....	10
Figura 3. Esquema del ciclo del nitrógeno en la naturaleza [13].....	14
Figura 4. Esquema de las materias primas y aplicaciones del amoniaco [3].	20
Figura 5. Diagrama de la planta de Puertollano en conjunto con la producción de fertilizantes [19].....	23
Figura 6. Principales usos actuales del amoniaco [22].	29
Figura 7. Principales productos como fertilizantes [22].	30
Figura 8. Estructuras cristalinas de óxidos de hierro, de izq. a der. : wustita, magnetita y hematita [23].....	32
Figura 9. Planos de los cristales de la estructura molecular de hierro Fe [24].	33
Figura 10. Esquema proceso tradicional de producción de amoniaco Haber-Bosch.	39
Figura 11. Esquema de funcionamiento de una Unidad de Separación de Aire según el método de separación criogénica [31].	42
Figura 12. Variación de la concentración de amoniaco con respecto a la temperatura y la presión (en relación estequiométrica y sin inertes) [32].....	45
Figura 13. Diagrama de simulación del proceso de producción de amoniaco verde mediante un reactor isotérmico.	47
Figura 14. Diagrama de simulación en el que se presenta la mezcla de las alimentaciones de hidrógeno desde electrólisis y nitrógeno desde ASU.....	48
Figura 15. Comparación de los dos tipos de cambiadores de calor implementados en la simulación.....	49
Figura 16. Diagrama de simulación en el que se presenta la compresión de la mezcla de la alimentación fresca a 200 bar.....	50
Figura 17. Diagrama de simulación de la fase reacción.....	51
Figura 18. Diagrama de simulación de la parte referente a la separación y recirculación.	53
Figura 19. Consumo energético de las compresiones de la entrada de nitrógeno y la mezcla de entrada.....	55
Figura 20. Consumo energético de las compresiones de la entrada de nitrógeno, la mezcla de entrada y la recirculación.	56
Figura 21. Consumo energético de las compresiones de la entrada de nitrógeno, la mezcla de entrada, la recirculación y el ciclo frigorífico.....	57
Figura 22. Consumo de energía térmica calculado en el evaporador del ciclo frigorífico.....	58
Figura 23. Consumo de energía térmica calculado en el condensador y	

exportado al agua de refrigeración.....	58
Figura 24. Consumo de energía mecánica calculado en el compresor del ciclo frigorífico.....	59
Figura 25. Evacuación de energía térmica calculado en la torre de refrigeración.....	59
Figura 26. Balance energético del reactor isotérmico en el que se observa si es necesario retirar o aportar calor.....	60
Figura 27. Porcentaje de recirculación a diferentes presiones y temperaturas de operación en el reactor.....	61
Figura 28. Consumo de energía mecánica calculado en el compresor de recirculación.....	62
Figura 29. Fracción molar de amoniaco a la salida del reactor.....	62
Figura 30. Diagrama presión-entalpía del refrigerante R-23 [38].....	64
Figura 31. Fracción molar de NH <sub>3</sub> a la salida de vapor del flash.....	65
Figura 32. Consumo de energía mecánica debido a todas las compresiones en cada caso.....	66
Figura 33. Variación del flujo de calor desde el flash hasta el evaporador.....	67
Figura 34. Consumo de energía térmica en la torre de refrigeración.....	68
Figura 35. Balance energético del reactor resultante del calor de reacción generado en el mismo y el requerimiento de calor a la entrada.....	68
Figura 36. Porcentaje de recirculación tras la separación del amoniaco.....	69
Figura 37. Consumo de energía mecánica en el compresor de recirculación.....	70
Figura 38. Diagrama de simulación del proceso de producción de amoniaco verde mediante sucesivos reactores en serie e incluyendo el quemador de hidrógeno y el ciclo frigorífico.....	71
Figura 39. Diagrama de simulación de la fase de reacción para el modelo de reactores en serie.....	72
Figura 40. Diagrama de simulación del quemador utilizado para aportar el calor necesario hasta alcanzar la temperatura de operación a la entrada del reactor.....	72
Figura 41. Diagrama de simulación del ciclo frigorífico utilizado para retirar el calor del flash y condensar el amoniaco.....	75
Figura 42. Diagrama presión - entalpía del refrigerante R717 [38].....	76
Figura 43. Valor medio del factor de carga para los diferentes recursos de producción de energía eléctrica [39].....	78

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales propiedades del nitrógeno [14]. .....	15
Tabla 2. Principales propiedades del hidrógeno [15]. .....	17
Tabla 3. Principales propiedades del amoniaco [3]. .....	19
Tabla 4. Principales proyectos de producción de amoniaco verde puestos en marcha [21]. .....	28
Tabla 5. Usos específicos del amoniaco [22]. .....	30
Tabla 6. Diferencias entre los distintos tipos de electrolizadores [30]. .....	41
Tabla 7. Principales diferencias entre los distintos tipos de métodos de producción de nitrógeno [32]. .....	44
Tabla 8. Selección de catalizadores para realizar los estudios paramétricos en el flash. ....	65



# 1 Introducción y objetivos

## 1.1 Introducción

El uso de combustibles fósiles como fuente principal de energía ha supuesto una mayor concentración de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono, en la atmósfera y un aumento en el nivel del agua de los océanos. Estos son solo algunas de las consecuencias generadas por la combustión de estos compuestos orgánicos, y que no solo seguirán aumentando con el paso de los años, sino que lo harán de forma exponencial [3].

A raíz de esta problemática, surge la búsqueda de soluciones, entre las que se encuentran el uso de energías renovables, reduciendo el impacto ambiental de estas, y de otras fuentes de energía, como el hidrógeno. Tanto las energías renovables como el hidrógeno serán de gran importancia en este proyecto, ya que para la producción de este elemento es necesaria la utilización de las primeras. El objetivo final es facilitar y optimizar el uso de los recursos energéticos disponibles, la reducción de gases de efecto invernadero (GEI), mejorar la calidad ambiental y la creación de una industria energética basada en la sostenibilidad.

El hidrógeno es un vector energético que no genera GEI como producto durante su utilización. La reacción que tiene lugar es la oxidación de hidrógeno en presencia de oxígeno, transformándose en agua y energía. El notable interés del uso de este elemento como fuente de energía radica en su abundancia en el universo, formando el 90% de este, su bajo peso atómico, ya que es el elemento más ligero conocido, no es tóxico y cuenta con una densidad energética (120 MJ/kg) mucho mayor que la de los combustibles fósiles convencionales (ej. 40 MJ/kg para la gasolina) [3].

Este elemento se puede producir a través de 3 rutas. La ruta tradicional mediante el craqueo de combustibles fósiles volátiles, como el gas natural, mediante el reformado al vapor de este. Esta técnica está presente en el proceso Haber-Bosch tradicional de producción de amoníaco. Existen otras dos rutas consideradas sostenibles por la ausencia del uso de combustibles fósiles en su obtención. Una de ellas es mediante la aplicación de la **electrólisis del agua a partir de energías renovables**, que es la que se tratará en este proyecto y sobre la que se hará un mayor énfasis en *5.1 Descripción del proceso de producción de amoníaco verde*. La tercera y última está referida a rutas

biológicas, como la fermentación, que hoy en día se encuentra en desarrollo y es poco rentable por la baja producción de hidrógeno que aporta.

El uso del hidrógeno en condiciones estándar no es eficiente debido a su baja densidad energética volumétrica, que es muy baja, del orden de 3Wh/L, generando numerosas desventajas en su almacenamiento. Necesita de una elevada compresión, de alrededor de 700bar en un vehículo de hidrógeno, para que su almacenamiento sea efectivo. Para encontrarlo en fase líquida, tiene que ser enfriado hasta unos -250°C, por lo que se plantean otras alternativas en almacenamiento de hidrógeno para almacenamientos a largo plazo o para transporte de largas distancias, aquí es donde el amoníaco toma su papel de *energy carrier* o vector energético [3].

Por su densidad energética, capacidad de descomposición total y parcial a H<sub>2</sub> e incluso uso como combustible, el amoníaco generado a partir de H<sub>2</sub> renovable se convierte en un *carrier* de H<sub>2</sub> muy prometedor para el futuro. El amoníaco de origen renovable a partir de hidrógeno procedente de electrólisis de agua, junto con la intermitencia en la generación eléctrica en parques de centrales renovables y el tamaño típico de estas centrales supone requerimientos añadidos que necesitan de alternativas al proceso tradicional de producción de amoníaco Haber-Bosch, con el fin de avanzar hacia la producción sostenible de amoníaco con emisiones libres de GEI. La principal barrera que habrá que abordar es tratar de reducir la temperatura mediante la utilización de catalizadores, que, aunque aumenten el coste de inversión, permitan aumentar la actividad catalítica, reduciendo la temperatura, y por consiguiente, reduciendo los costes de operaciones. También, será necesario abordar la búsqueda de catalizadores menos propensos al envenenamiento tras la parada del proceso, para poder integrarlo con la intermitencia de las renovables.

La importancia del amoníaco, además de su uso en el almacenamiento de hidrógeno, radica en la fabricación de fertilizantes a partir del mismo. La fabricación de estos fertilizantes permite sostener aproximadamente un 48% [4] de la población mundial gracias a sus efectos sobre los terrenos arados, aportando nutrientes al suelo y permitiendo así un mayor desarrollo de la cosecha. Para algunos expertos como el catedrático y profesor emérito de Ingeniería Química por la Universidad de Santiago de Compostela Juan M. Lema Rodicio [5], la producción de este compuesto supone, como ha comentado en numerosas charlas y presentaciones, “la mayor aportación de la ciencia” [6].

El proceso de producción de este compuesto, que tradicionalmente es conocido como Haber-Bosch y cuyo nombre se debe a los científicos que lo inventaron, es probablemente el más necesario en la industria y es responsable

de alrededor de 1.3% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> [4]. Por esta razón, y todas las consecuencias que trae consigo el aumento de la concentración de las emisiones globales de GEI, existe una necesidad social, económica y ambiental de promover la producción sostenible de amoníaco.

## 1.2 Objetivos

Este proyecto cuenta con diferentes objetivos, todos ellos enfocados a la producción sostenible de amoníaco, como producto intermedio para la posterior fabricación de fertilizantes y como *energy carrier*, gracias a su elevado contenido en hidrógeno, teniendo en cuenta siempre consideraciones sociales, económicas y ambientales.

Se plantea como objetivo la realización de una revisión exhaustiva sobre la bibliografía referente a catalizadores y procesos alternativos al Haber-Bosch desde el punto de vista de cinética, tasas de conversión durabilidad y condiciones de operación. Para ello se realizará una búsqueda de aquellas marcas que ofertan catalizadores comerciales para la síntesis de amoníaco y se analizará información bibliográfica referente a nuevos catalizadores no comerciales.

Se deberá modelar los diferentes procesos existentes de producción de amoníaco a partir de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> obtenidos desde fuentes renovables, haciendo uso de la herramienta computacional *COCOSimulator* [7]. Se definirán parámetros de calidad del proceso y se analizarán los efectos sobre estos mismos, analizando los intervalos de variaciones admisibles en las condiciones de operación de proceso e implementándose estrategias sencillas de control.

Por último, se planteará la optimización del proceso desde el punto de vista de integración energética y su implementación con plantas de generación de electricidad renovable que producen hidrógeno mediante electrólisis.

A consecuencia del trabajo realizado para el desarrollo de este proyecto, se condensará toda la información encontrada respecto al tema que trata: síntesis de amoníaco, producción del mismo a partir de fuentes renovables e integración del proceso junto a una planta de producción de energía.

Las capacidades generales que abarca y que desarrollará este trabajo son las siguientes:

- Conocimiento en materias básicas y tecnológicas, que les capacite para el aprendizaje de nuevos métodos y teorías, y les dote de versatilidad para adaptarse a nuevas situaciones.
- Capacidad de resolver problemas con iniciativa, toma de decisiones, creatividad, razonamiento crítico y de comunicar y transmitir conocimientos, habilidades y destrezas en el campo de la Ingeniería Industrial.
- Capacidad para el manejo de especificaciones, reglamentos y normas de obligado cumplimiento.

Las capacidades específicas que abarca y que desarrollará este trabajo son las siguientes:

- Conocimientos sobre balances de materia y energía.
- Capacidad para el análisis, diseño, simulación y optimización de procesos y productos.
- Capacidad para diseñar, gestionar y operar procedimientos de simulación, control e instrumentación de procesos químicos.

### **1.3 Contenido del trabajo**

En el Capítulo 2 se expresa la razón de este trabajo y el contexto en el que se expone dentro de la línea de investigación del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Valladolid. Se destaca la importancia del amoníaco desde la antigüedad, como ha ido evolucionando el proceso de producción del mismo, la naturaleza de los elementos que lo componen y que le aportan sus polivalentes propiedades, y, por último, la razón de este proyecto: la problemática que supone el proceso de producción tradicional.

En el Capítulo 3 se comentan los principales proyectos de producción de amoníaco que hay en marcha en España. Además, se presenta una tabla con todos los proyectos en marcha a nivel mundial.

En el Capítulo 4 se plasma el análisis realizado a partir de la bibliografía sobre los catalizadores utilizados en la reacción de síntesis de amoníaco, describiendo el funcionamiento de los catalizadores actuales y exponiendo su problemática, a la vez que se presentan algunos catalizadores más novedosos

que aún están en estudio. Asimismo, se comenta los principales criterios de rechazo o envenenamiento de los catalizadores en esta reacción. En *Tablas experimentos de catalizadores* se adjuntan unas tablas para cada tipo de catalizador analizado con los diferentes experimentos encontrados en la bibliografía y toda la información sobre los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

En el Capítulo 5 se describe exhaustivamente el proceso de producción de amoníaco verde, a la vez que se plantea la simulación realizada con la herramienta *COCOSimulator*, explicando el proceso de principio a fin, y se comenta cómo se ha realizado la integración energética del proceso. Los diagramas de simulación son adjuntados en *Planos de simulación y tablas de corrientes*. Además, también se incluye un planteamiento de integración del proceso con una planta de producción de electricidad a partir de recursos renovables.

En el Capítulo 6 se realiza una conclusión final del trabajo para cada uno de los objetivos perseguidos. A continuación, se presentan algunos trabajos futuros que pueden ser realizados para seguir con la línea de investigación de este trabajo.



## 2 Antecedentes/Contextualización

El amoníaco es el segundo compuesto más fabricado en la industria química. El 85% de su producción se dedica a la posterior fabricación de fertilizantes dedicados a agricultura [8]; el 15% restante se utiliza como fluido de refrigeración, como agente de eliminación de óxidos nitrogenados  $\text{NO}_x$  y para la fabricación de explosivos y algunos polímeros.

Su producción es una de las síntesis más complicadas, debido a la gran influencia de las etapas catalíticas involucradas y la elevada demanda de energía que necesita el enlace triple de la molécula diatómica de nitrógeno para romperse. Además, al contrario de como ocurre con la gran mayoría de las reacciones, en la síntesis de amoníaco la velocidad de reacción disminuye con la temperatura, por lo que hay que tener que su termicidad de naturaleza exotérmica disminuye la velocidad de reacción, teniendo que evacuar esa energía. Esta reacción tan solo tiene lugar en la superficie del catalizador, y hay que tener en consideración todas las variables del proceso con objeto de mantener el catalizador activo el mayor tiempo posible.

La producción sostenible y uso del amoníaco es una prioridad ambiental a nivel global debido a nuestra dependencia en los fertilizantes sintéticos fabricados a partir de este compuesto, que permiten abastecer a la mitad de la población mundial. Una vez este problema se resuelva, no solo se lograría a descarbonizar una industria responsable de más del 1.3% de las emisiones de  $\text{CO}_2$  en todo el mundo, sino también, apoyando al sector energético como *energy carrier* del hidrógeno. De esta forma, se reduciría la dependencia sobre los combustibles fósiles en uno de los sectores más contaminantes como es el del transporte.

### 2.1 Historia de los fertilizantes

La importancia de los fertilizantes radica en la biología de los seres vivos. Los seres humanos estamos formados por oxígeno, carbono, hidrógeno y nitrógeno, de mayor a menor fracción en peso.

El nitrógeno se encuentra en los aminoácidos que forman las proteínas, como la hemoglobina, que es la encargada de transportar el oxígeno en los glóbulos rojos, y también tiene un importante papel en la función reproductiva de los seres vivos, al formar parte de los ácidos nucleicos encargados del transporte de la información genética (ADN) y de la traducción de esta información para la posterior síntesis de proteínas (ARN).

Los seres humanos nos alimentamos de plantas, o animales que se alimentan de estas mismas, y el principal nutriente de estas plantas es el nitrógeno de la tierra. Al cultivar una misma tierra año tras año, se va 'cosechando' el nitrógeno de la misma hasta tal punto que la concentración no sea la suficiente para que las plantas puedan crecer y servir como alimento, al no ser capaces de producir suficiente clorofila para realizar la fotosíntesis.

Básicamente, una deficiencia en nitrógeno implica una menor y peor cosecha, y esta es la solución que dan los fertilizantes, añadiendo nitrógeno, ya sea de forma natural o artificial, de vuelta a la tierra.

Antiguamente, en Sudamérica, pero sobre todo en Perú, se hacía uso de guano, excremento de algunas aves marinas como pelícanos o murciélagos, encontrado principalmente en las Islas de Chincha, y de salitre, también conocido como nitrato de chile, como fertilizantes orgánicos. Esta materia orgánica proveniente de las aves marinas, que se alimentaban de los peces de la zona y depositaban sus residuos orgánicos en estas islas, que iban solidificando con el tiempo, formando montañas de hasta 30 metros de alto. El uso de este fertilizante fue una de las principales razones de la expansión del Imperio Inca, que les permitió cultivar en zonas que sin el uso de fertilizante no hubiesen dado alimento [9].

En 1804 el científico alemán Alexander von Humboldt decidió llevar a Europa unas muestras de esta materia orgánica para analizarla y comprobó que presentaban elevadas concentraciones de nitrógeno en forma de amoníaco y otros compuestos, hasta un 20% del peso total del guano, y fósforo. A partir de mediados de ese mismo siglo, la Corona de España entró en guerra con sus antiguas colonias (Perú, Chile, Bolivia, Ecuador), con el fin de controlar y exportar grandes cantidades de estos fertilizantes a Europa donde se vendía a un precio de hasta 170 euros el kilo [10]. Según los cálculos de aquel entonces, las reservas existentes de estos fertilizantes se acabarían en menos de 50 años, y para 1872 apenas quedaba algo para exportar.

Por esta razón, en Europa se empezó a plantear la posibilidad de fabricar un compuesto similar a través de la síntesis química, mientras que los pueblos sudamericanos siguieron cultivando de la misma forma que habían hecho años atrás, mediante recursos naturales. En 1908 ya existía un proceso de producción de amoníaco para la posterior fabricación de fertilizantes, y a partir de 1930, estos fertilizantes artificiales ya eran más baratos que los orgánicos a partir de guano y salitre.

Thomas Malthus, científico y político inglés del siglo XVIII, es considerado uno

de los primeros demógrafos, y ya por aquel entonces, a finales del siglo XVIII, fue capaz de predecir como el crecimiento demográfico no iba a poder ser abastecido por completo en unos años. Exactamente un siglo después, el químico inglés William Crooks, avisó sobre como el ritmo de disminución de estos fertilizantes nitrogenados no se asemejaba al ritmo necesario de cultivos para abastecer a toda la población. La tasa de producción de alimento no satisfacía la tasa de crecimiento demográfico

Aunque años antes, considerando o no, la posible hambruna que podría haber en un futuro, en 1636 ya se conocía la importancia de estos nutrientes para las plantas, y para 1800 ya se conocía como funcionaban algunas de las reacciones químicas que intervienen en estos procesos, como puede verse en la Figura 1.

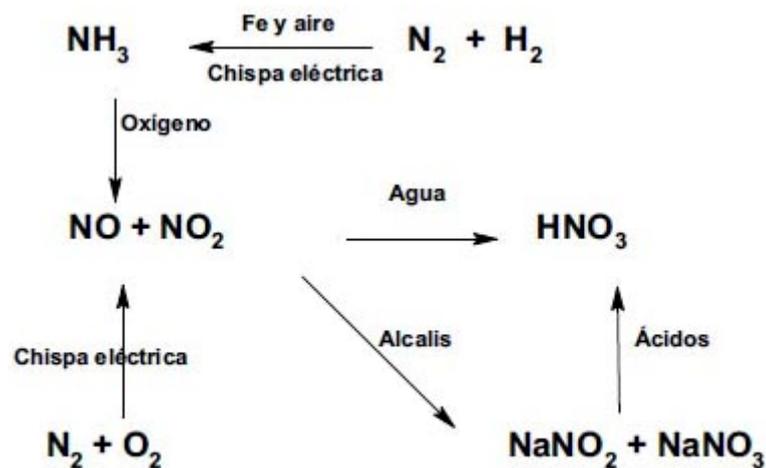
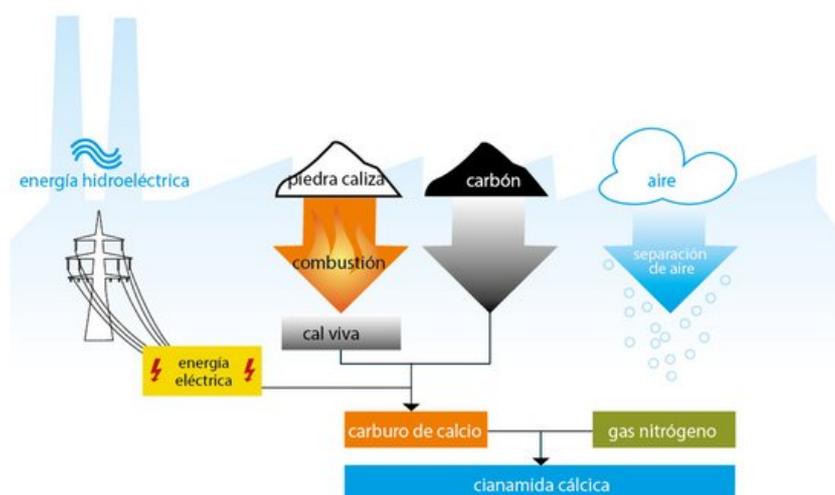


Figura 1. Reacciones conocidas en 1800 y que determinaron el desarrollo del proceso de producción de amoníaco [9].

A finales del siglo XIX, los científicos de Europa y Norteamérica se pusieron de acuerdo para buscar una solución a la falta de fertilizantes y surgieron numerosos procesos:

- Proceso de arco noruego: producción de óxidos de nitrógeno a partir de la oxidación directa de nitrógeno con oxígeno en presencia de una fuente de ignición. Posteriormente se hace reaccionar con agua para obtener el producto final, óxido nítrico.
- Método de la cianamida: antiguamente se utilizaba el carburo de calcio para la obtención de acetileno, que se usaba como combustible. Con la

aparición de otros combustibles más baratos, como el gas natural, había un exceso de este compuesto y había que buscarle una salida. Gracias a la investigación, se descubrió que por reacción de este compuesto con nitrógeno se obtenía cianamida de calcio  $\text{CaNCN}$ , que podía ser utilizado como fertilizante, para la síntesis de amoníaco y en la industria del acero. El proceso de obtención se observa en la *Figura 2*.



**Figura 2. Proceso de formación de la cianamida cálcica [11].**

- Obtención de nitruros metálicos y posterior reacción con agua
- Obtención de cianuros por reacción de nitrógeno con carbón
- Oxidación del nitrógeno por combustión de metano o carbón
- Proceso Haber-Bosch

Finalmente, debido a la versatilidad, la gran cantidad de usos, como producto final e intermedio, y las ventajas del amoníaco, el proceso en el que finalmente se centró el desarrollo y la investigación fue el proceso de producción de amoníaco Haber-Bosch.

## 2.2 Historia del proceso de producción de amoníaco

El Premio Nobel de Química de 1918 es probablemente el más importante de la historia. Fue otorgado al químico alemán Fritz Haber por resolver uno de los mayores problemas a los que se ha enfrentado la humanidad, como se ha

comentado anteriormente.

Su invención es la principal responsable del abastecimiento de alrededor de 4 billones de vidas actualmente y de dar forma al mundo y la sociedad existente hoy en día [10].

El nitrógeno es un elemento muy abundante en la tierra, ya que forma aproximadamente el 78% del aire atmosférico, pero se encuentra en una forma en la que las plantas y animales no pueden aprovecharla; dos moléculas de nitrógeno unidas por tres enlaces. La energía necesaria para romper estos enlaces es muy elevada, alrededor de 9.8eV, mucho mayor que la necesaria para romper el enlace de otros elementos diatómicos como el cloro, el carbono o el oxígeno.

Existen dos procesos naturales que forman parte del ciclo del nitrógeno y que son capaces de romper el enlace existente entre las 2 moléculas de nitrógeno: mediante la energía desprendida por la descarga eléctrica de los rayos en los relámpagos<sup>1</sup> generando óxidos nitrogenados que permanecen en la atmósfera hasta que son arrastrados por la lluvia y nutren la tierra, y mediante algunas bacterias presentes en la tierra que 'liberan' el nitrógeno para que pueda ser aprovechado por las plantas. Pero estos 2 procesos no son suficientes para abastecer a la humanidad, por ello era necesario buscar soluciones a través de la síntesis química.

En 1811, el químico alemán Georg Friedrich Hildebrandt mezcló nitrógeno e hidrógeno en un bote hermético, con el fin de producir amoníaco, ya que era uno de los compuestos encontrados en el guano peruano. También intentó sumergir el bote con la mezcla reaccionante a 300 metros por debajo del agua, para aumentar la presión, pero en ningún caso funcionó.

Fritz Haber comenzó a interesarse por este problema en 1904, siguiendo las huellas de todos aquellos científicos que habían intentado lo que finalmente él conseguiría.

A diferencia del resto de científicos que lo intentaron y fracasaron, Haber estuvo 5 años buscando una solución hasta que pensó en combinar el nitrógeno y el hidrógeno no solo a altas presiones, como ya había hecho otros, sino también a elevadas temperaturas y en presencia de un catalizador disminuyendo la energía de activación necesaria para romper los enlaces químicos de la molécula diatómica de nitrógeno. Todos estos requisitos plantearon un desafío no solo químico, sino también mecánico, ya que serían necesarios materiales que soportaran elevadas presiones y temperaturas al mismo tiempo, y por aquel entonces no eran tan fáciles de encontrar.

El primer catalizador con el que trabajó eran tiras de Osmio (Os 76). Este elemento era muy difícil de encontrar en aquella época; Haber tuvo acceso a él porque, además de trabajar como profesor, también trabajaba como técnico en una fábrica de bombillas. Esta compañía tenía acceso a este elemento porque se investigaba su uso en los filamentos de las mismas.

Finalmente, en 1909 Haber planteó la reacción con unas condiciones de presión y temperatura de 200bar y 500°C, en presencia del Osmio que había cogido de la fábrica, introduciendo la mezcla de reacción en una cámara de presión. Observó que la energía generada era suficiente para romper los enlaces triples de la molécula diatómica de nitrógeno y así, permitir la reacción con las moléculas de hidrógeno, obteniendo una mezcla de gas con un 6% de amoníaco, que al condensarse se tradujo en aproximadamente 1mL de este compuesto.

Este descubrimiento se hizo eco y la industria química más grande de Alemania, BASF (*Badische Anilin und SodFabrik; Fábrica Badense de Bicarbonato de Sodio y Anilina*) comercializó el proceso de obtención de amoníaco ideado por Haber. En menos de 4 años montaron la fábrica de Oppau con una capacidad de producción de 5 toneladas de amoníaco al día. Este es considerado uno de los mayores hitos de la Ingeniería Química y fue realizado por el ingeniero y químico alemán Carl Bosch.

En 1908, BASF le asignó a Carl Bosch la tarea de realizar un proceso a gran escala, en el que tendría que diseñar la planta y los equipos que serían utilizados para operar a elevadas presiones y temperaturas. Los catalizadores que utilizó Haber en el descubrimiento de la síntesis de amoníaco, osmio y uranio, fueron reemplazados por otros más baratos y accesibles. Bosch y sus colaboradores descubrieron que el hierro con ayuda de un soporte o promotor hacía la función de catalizador. En cuanto al diseño de equipos, Bosch desarrolló hornos que pudieran trabajar a elevadas presiones, una forma barata de producir y purificar los gases necesarios para la síntesis de amoníaco. Es considerado el padre de la industria de procesos a elevadas presiones [12].

Existe una cara oscura en esta historia, en la que Haber decide involucrarse en la Primera Guerra Mundial, poniendo sus conocimientos al servicio del ejército alemán, a pesar de ser de etnia judía. A medida que avanzaba la guerra, Alemania necesitaba más pólvora y explosivos, y Haber sabía que el nitrato de amonio no solo era un buen fertilizante, sino también un explosivo. Su carácter explosivo se debe a la presencia del nitrógeno, que como se ha comentado anteriormente, no solo requiere una enorme cantidad de energía para romper su triple enlace, sino que, cuando dos átomos de nitrógeno reaccionan

formando ese triple enlace se libera una enorme cantidad de energía, y este es el principio básico de la pólvora y los explosivos.

Tras la guerra, haber volvió al Instituto de Física y Electroquímica de Berlin-Dahlem con el fin de ayudar a reconstruir a su país. En este tiempo, desarrolló un sistema que conseguía detectar fugas en explotaciones mineras, de forma que alertara a los obreros en caso de riesgo. Su principal estudio a partir de la guerra se centró en la búsqueda de oro en los océanos, de forma que se pudiera aislar para posteriormente sacarle un provecho económico y así apoyar a la reconstrucción de Alemania, aunque su intento fracasó en rotundo [10].

## **2.3 Naturaleza de los compuestos**

### **2.3.1 Nitrógeno**

El nitrógeno es un gas no metal incoloro, inodoro e insípido que se encuentra en forma diatómica. Cuenta con 5 electrones en la capa exterior, por lo que suele actuar con valencia 3 en la mayoría de compuestos que forma.

El nitrógeno constituye el 78% de la atmósfera terrestre y forma parte de todos los tejidos vivos, como se ha comentado anteriormente. Este elemento es esencial para la vida ya que cuenta con un importante papel en el código genético de los seres vivos, al encontrarse en el ADN. La molécula libre se encuentra principalmente en el aire, en conjunto con oxígeno y algunos gases nobles como el argón, pero también se encuentra formando compuestos en el agua o la tierra, dando forma al ciclo del nitrógeno que depende de cada ecosistema, pero que generalmente toma la forma que se representa en *Figura 3*.

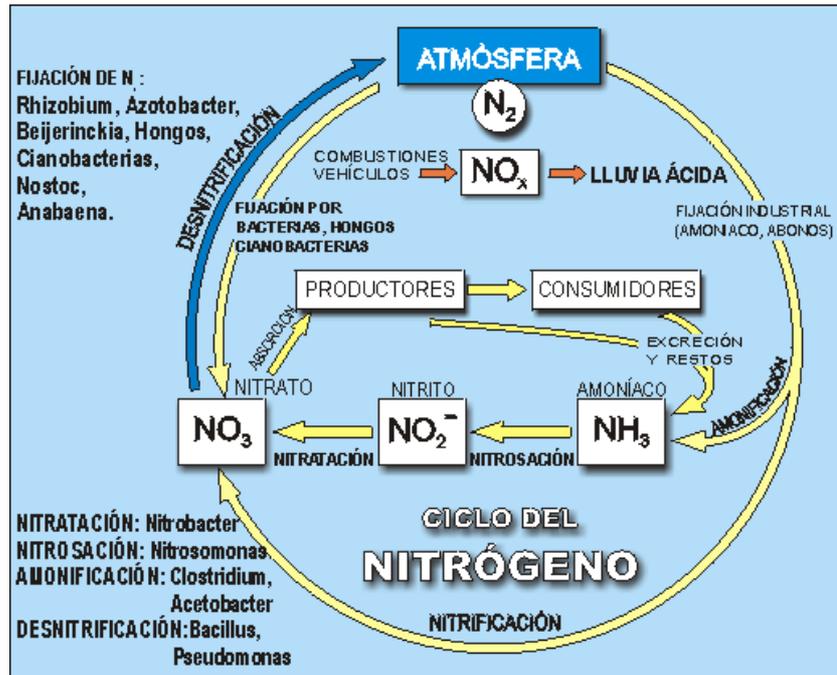


Figura 3. Esquema del ciclo del nitrógeno en la naturaleza [13]

Sin embargo, este elemento en su forma fijada, es decir, formando compuestos, como nitratos y nitritos, puede llegar a ser muy dañina para el ser humano disminuyendo la capacidad de transporte de oxígeno en la hemoglobina, reduciendo la funcionalidad de la glándula tiroides y provocando deficiencia de vitamina A.

Los seres humanos han alterado el ciclo de este elemento a raíz de la revolución industrial y la aparición de procesos de producción de compuestos nitrogenados, como el amoníaco, para su uso posterior como fertilizante.

Su principal aplicación como uso industrial actual es como materia prima para la producción de amoníaco, tema principal del que trata este proyecto, como producto intermedio para la generación de fertilizantes y ácido nítrico. El nitrógeno líquido se usa comúnmente como refrigerante para el almacenamiento y transporte de alimentos y con fines químicos y biológicos para la preservación de seres vivos y células en laboratorios. Este elemento, debido a la fuerza que presenta su enlace en forma diatómica, como ya se ha comentado anteriormente, también se utiliza como explosivo como, por ejemplo, en el conocido por todos TNT, trinitrotolueno [14].

A continuación, en la *Tabla 1* se presentan las principales propiedades del

nitrógeno.

Número atómico	7
Valencia	1,2,+3,-3,4,5
Estado de oxidación	-3
Electronegatividad (Pauling)	3
Radio covalente (Å)	0,75
Radio iónico (Å)	1,71
Radio atómico (Å)	0,92
Configuración electrónica	1s22s22p3
Primer potencial de ionización (eV)	14,66
Masa atómica (g/mol)	14,0067
Densidad (g/ml)	0,81
Punto de ebullición (°C)	-195,79°C
Punto de fusión (°C)	-218,8
Descubridor	Rutherford en 1772

Tabla 1. Principales propiedades del nitrógeno [14].

### 2.3.2 Hidrógeno

Es el primer elemento de la tabla periódica y en condiciones normales es, al igual que el nitrógeno, un gas incoloro, inodoro e insípido y su forma elemental también es diatómica. Su átomo está formado por un núcleo con una carga positiva o protón y otra negativa o electrón. Es uno de principales componentes

del agua y toda materia orgánica. Es el tercer elemento más abundante el cuerpo humano y su presencia se extiende también fuera de la atmósfera terrestre. Cuenta con tres isótopos, que son aquellos átomos que cuentan con un mismo número de protones, pero distinto número de neutrones, modificando el número másico; estos son el protio (1,0), deuterio (1,1) y tritio (1,2), siendo ( $n^{\circ}$  protones,  $n^{\circ}$  neutrones).

Se caracteriza por ser la sustancia más inflamable conocida y es más soluble en disolventes orgánicos que en agua. En condiciones normales, es necesario un catalizador para que reaccione con otros elementos, sin embargo, a temperaturas elevadas es muy reactivo[15].

Generalmente se encuentra en su forma diatómica, pero a elevadas temperaturas la molécula se disocia y se tienen 2 átomos de hidrógeno, que pueden actuar como agentes reductores. Reacciona con óxidos y cloruros de muchos metales, reduce sales como nitratos y nitritos a su estado metálico y también forma hidruros al reaccionar tanto con metales como no metales. Al reaccionar con oxígeno da lugar a lo que conocemos como agua oxigenada, o peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ .

Este elemento está muy presente en los combustibles fósiles tradicionales, de fórmula molecular  $C_xH_y$ , gracias a los cuales, con ayuda de oxígeno y una fuente de ignición tiene lugar la reacción de combustión. Esta reacción es exotérmica por definición debido a que los átomos de hidrógeno se separan de los de carbono para volver a su forma diatómica, generando una gran cantidad de energía debido a la naturaleza de este enlace. Esta molécula diatómica se combina con el oxígeno del aire para dar agua en forma de vapor. El otro producto generado es el dióxido de carbono  $CO_2$ , cuyas emisiones son las principales causantes de los problemas ambientales comentados en *1Introducción y objetivos*.

Su principal aplicación es como materia prima para la producción de amoníaco, aunque también se utiliza en la eliminación de azufres, para la hidrogenación de aceites vegetales insaturados y otros compuestos químicos orgánicos. Combinado con oxígeno y/o flúor se utiliza como combustible para cohetes.

Debido a su gran inflamabilidad, se puede utilizar en motores de combustión interna, aunque en lo que realmente se está investigando e invirtiendo es en las pilas de combustible, que permiten transformar la energía química de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en energía eléctrica, agua y calor [16].

Los principales peligros de esta sustancia se deben a su elevada inflamabilidad, ya que con un mínimo aporte de energía puede generar una

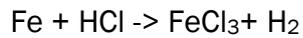
llama. En presencia de aire o halógenos podría llegar a producirse una explosión, viéndose ésta favorecida por metales como platino o níquel. No presenta ningún peligro evidente para el medio ambiente y los ecosistemas. Al igual que el nitrógeno, el hidrógeno también presenta su propio ciclo natural, aunque se conoce como ciclo hidrológico del agua.

A continuación, en la *Tabla 2* se presenta las principales propiedades del hidrógeno.

Número atómico	1
Valencia	1
Estado de oxidación	1
Electronegatividad (Pauling)	2,1
Radio covalente (Å)	0,37
Radio iónico (Å)	2,08
Radio atómico (Å)	-
Configuración electrónica	1s1
Primer potencial de ionización (eV)	13,65
Masa atómica (g/mol)	1,00797
Densidad (g/ml)	0,071
Punto de ebullición (°C)	-252,7
Punto de fusión (°C)	-259,2
Descubridor	Henry Cavendish en 1766*

Tabla 2. Principales propiedades del hidrógeno [15].

\*el hidrógeno fue observado, antes de ser reconocido como un gas de elemento único, por Robert Boyle en 1671, disolviendo hierro en ácido hidrociorhídrico diluido [15]:



### 2.3.3 Amoniac

El amoniac es una sustancia alcalina, incolora y con un fuerte olor. Este compuesto es considerado un combustible más barato en comparación con otros combustibles convencionales, como podrían ser la gasolina, el gas natural, metanol o hidrógeno [3].

Esta sustancia se caracteriza por su elevada densidad energética volumétrica (12.7 MJ/L), mayor que la del hidrógeno líquido (8.49 MJ/L) o hidrógeno comprimido a 700bar y temperatura ambiente (4.5 MJ/L). Su temperatura de ebullición a presión atmosférica es -33.4°C. Cuenta con un elevado calor de reacción o combustión, con un valor de 11.2 MJ/L, también superior al del hidrógeno, 8.58 MJ/L.

Se disipa fácilmente en la atmósfera, debido que su densidad es menor que la del aire, lo cual minimiza las probabilidades de explosión y riesgo de incendios en caso de fuga. También cuenta con una temperatura de autoignición elevada (650°C) en comparación con el resto de combustibles (520°C), lo cual disminuye posibles riesgos.

Sin embargo, es una sustancia muy delicada para la vida humana. Su toxicidad es hasta tres veces mayor que en el caso de otros combustibles como el metanol o la gasolina [3]. Una concentración de 300 ppm es suficiente para atentar contra la salud del ser humano.

Algunos de los problemas y retos que presenta esta sustancia y que habrá que abordar, es su estrecho rango de inflamabilidad en lo que a concentración se refiere, que se encuentra entre el 15 y el 27% tanto para aire seco como aire húmedo. Esto presenta ventajas en su almacenamiento, ya que se trata de amoniac 100% puro, y para esta concentración no es inflamable.

A continuación, en la *Tabla 3* se presentan las principales propiedades de este compuesto.

Propiedad	Valor	Unidad
Masa molar	17	g/mol
Densidad en condiciones estándar	0.769	kg/m <sup>3</sup>

Propiedad	Valor	Unidad
Punto de fusión	-77.73	°C
Punto de ebullición a 1bar	-33.4	°C
Presión de vapor a 20°C	8.58	bar
Calor de evaporación	1,371	MJ/kg
Temperatura de autoignición	650	°C
Temperatura crítica	132.4	°C
Presión crítica	112.8	bar
Viscosidad a 25°C	10.07	μPas
Capacidad calorífica a presión constante (1bar, 15°C)	0.037	kJ/mol°C
Capacidad calorífica a volumen constante (101.325 kPa, 15°C)	0.028	kJ/mol°C
Calor de combustión	11.2	MJ/L
Conductividad térmica	22.19	mW/m°C
Densidad crítica	0.24	g/mL
Presión de condensación a 25°C	9.9	bar
Límite de flamabilidad	0.63-1.4	-
Temperatura de llama adiabática	1800	°C
Velocidad máxima de llama laminar	0.07	m/s

Tabla 3. Principales propiedades del amoníaco [3].

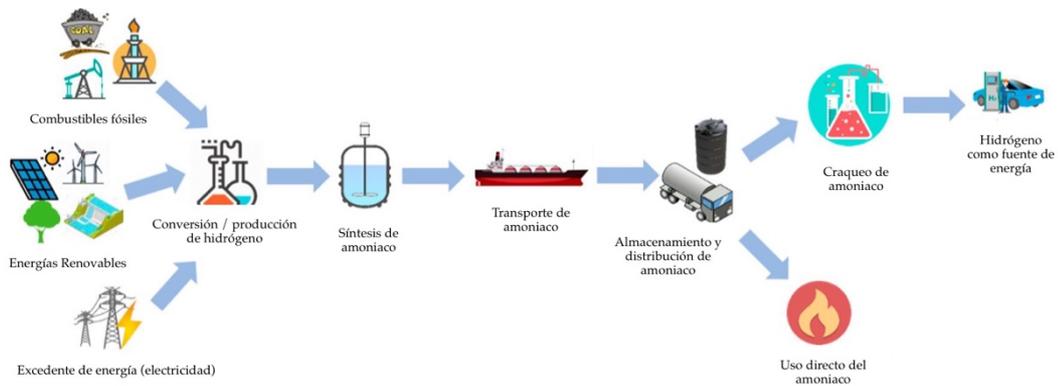
Su principal aplicación es para la fabricación de fertilizantes como ya se ha comentado anteriormente. También para la fabricación de explosivos a partir de ácido nítrico. Asimismo, se utiliza para la obtención de tintes para textiles, desarrollo de materiales como el nylon, antiguamente como refrigerante en ciclos frigoríficos, desarrollo de productos farmacéuticos y cosméticos, y también, como detergente, que es el uso al que estamos acostumbrados ver en el día a día.

Aproximadamente de la producción mundial de amoníaco, el 80% se dedica para la fabricación de fertilizantes, y de este porcentaje, el 17% es consumido por los humanos a través de los alimentos. El resto queda fijado en la tierra o en el aire, alterando el ciclo del nitrógeno, aunque por el momento sin consecuencias graves aparentes.

El principal problema que presenta el amoníaco en la naturaleza es la eutrofización de las aguas. Los nitratos llegan a los mares y ríos y estos nutrientes son aprovechados por organismos acuáticos provocando la proliferación de algas y plantas que cubren la superficie. De esta forma, se impide el paso de la luz solar y como consecuencia la vegetación en el fondo

de esta se ve dañada. Las bacterias aprovechan para nutrirse de esta materia orgánica muerta, consumiendo oxígeno que necesitan otras especies. Este problema está directamente relacionado con la contaminación agropecuaria.

En la *Figura 4* se muestra de forma esquemática las diferentes formas de producción de amoníaco y sus principales aplicaciones.



**Figura 4. Esquema de las materias primas y aplicaciones del amoníaco [3].**

## 2.4 Problemática del proceso tradicional

La producción de amoníaco emite más dióxido de carbono que cualquier otro proceso de producción, alrededor del 1.3% de las emisiones globales [4]. Por esta razón, se están buscando alternativas para solucionar este problema, algunas de las cuales se plantean en este trabajo. Científicos de todo el mundo trabajan para encontrar formas de reducir las emisiones de GEI y abaratar los costes de las tecnologías disponibles actualmente.

El proceso tradicional, conocido como Haber-Bosch, destaca por su enorme requerimiento energético. La reacción tiene lugar a una temperatura de 500°C y a unos 200bar de presión, y esto supone un gran consumo de energía. Este proceso genera más de 451 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> al año [17].

Aunque esta huella de carbono va más allá de los requerimientos energéticos del proceso, la principal fuente de emisión de GEI y sobre la que se puede actuar fácilmente mediante el uso de otras técnicas más sostenibles, es el uso de los combustibles fósiles. El hidrógeno utilizado en la síntesis proviene del gas natural, carbón o petróleo que generan emisiones durante el craqueo de estos para obtener hidrógeno libre de carbono.

Muchas son las alternativas que químicos e ingenieros se están planteando para hacer sostenible el proceso de producción de amoníaco, desde la obtención de hidrógeno a partir de fuentes renovables mediante la electrólisis hasta la búsqueda de otro tipo de reacciones de síntesis. Sin ninguna duda la opción de producir el hidrógeno a partir de fuentes renovables es la que está teniendo los mayores avances y atrayendo la mayor atención.

Este proceso es muy ineficiente energéticamente. Aproximadamente cada tonelada métrica de amoníaco contiene 5MWh de potencia, y para el proceso de producción, las plantas más eficientes requieren de más de 10MWh por cada tonelada métrica de amoníaco, por lo que la eficiencia en este sentido no alcanza ni el 50% [18].



### 3 Proyectos de síntesis de amoníaco verde en marcha actualmente

El principal proyecto puesto en marcha actualmente en España es el de **Puertollano, Ciudad Real**, que no solo es un proyecto a futuro, sino que ya lleva un año implementado y asentado. Iberdrola es la encargada de llevar las riendas de este proyecto, en el que decidió instalar la mayor planta de producción de hidrógeno verde en Europa.

Iberdrola y Fertiberia son los dos principales impulsores de este proyecto y posicionan a España al frente de la producción de amoníaco verde en Europa. Este proyecto, ya puesto en marcha, sigue en desarrollo con el objetivo de conseguir una producción de 830MW de hidrógeno verde con una inversión de 1.8 billones de euros hasta 2027.

Esta planta consiste en la producción de 100MW energía a partir de fuentes 100% renovables (energía solar fotovoltaica). Consta de un sistema de almacenamiento de energía formado por una batería de ión-litio y una capacidad de 20MWh y un electrolizador de aproximadamente unos 20MW, lo que le hace uno de los más grandes del mundo. A continuación, en la *Figura 5* se presenta un diagrama esquemático de la planta.

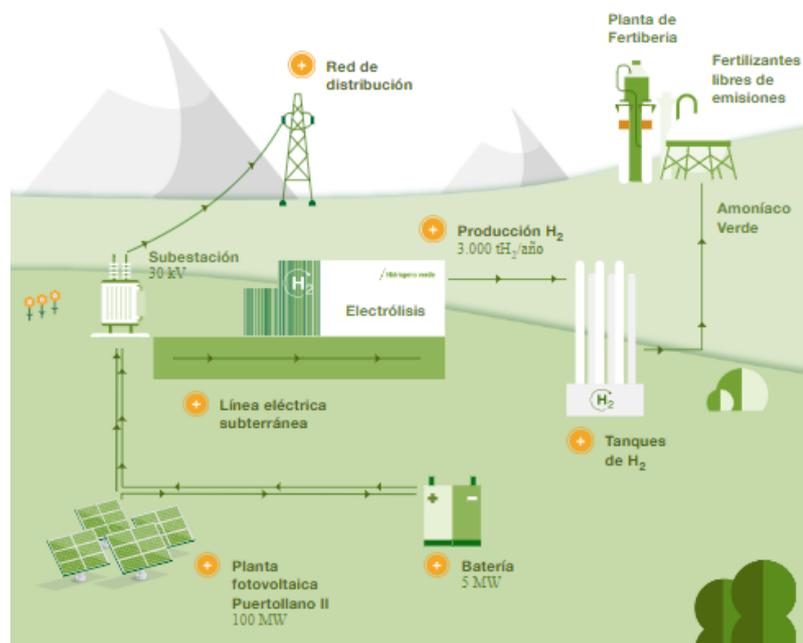


Figura 5. Diagrama de la planta de Puertollano en conjunto con la producción de fertilizantes

[19].

La inversión de este proyecto es de alrededor de 150 millones euros, a partir de los cuales se crearán más de 1000 empleos y evitará la emisión de más de 48000 toneladas de CO<sub>2</sub> al año.

La mayor parte del hidrógeno producido se utilizará para la producción de amoniaco verde en la planta de Fertiberia de Puertollano. A partir del hidrógeno producido en Puertollano, se podrán obtener unas 4000 toneladas de amoniaco al año. Esta planta en concreto, es una de las más eficientes, con una producción de más de 200000 toneladas de amoniaco al año. Fertiberia ha modificado su fábrica de forma que el hidrógeno verde producido se pueda utilizar para obtener fertilizantes sostenibles, minimizando las necesidades de combustibles fósiles y siendo la primera compañía europea que desarrolla la producción de amoniaco verde a gran escala.

Esta planta comenzó a estar operativa a principios de 2022 mediante la producción de hidrógeno para la posterior obtención de amoniaco a futuro. Se encuentra en el municipio de Puertollano, como ya se ha comentado, ubicación seleccionada por el gran núcleo industrial existente en el mismo y por la presencia en el mismo del Centro Nacional de Hidrógeno, que también ha formado parte del proyecto. Esta planta supondrá un gran avance en la madurez de la producción de amoniaco verde y presentará una solución para la descarbonización a medio plazo.

Iberdrola seleccionó a la compañía europea Nel Hydrogen Electrolyser por su prestigio para la fabricación del sistema de producción de hidrógeno, o electrolizador, basado en su sistema de membrana con intercambio de protones y un electrolito polimérico sólido. La compañía vasca Elecnor se encarga de realizar el sistema eléctrico, incluido los paneles solares.

La planta de producción de electricidad a partir de energía solar, encargada de producir 100MW de potencia, ha obtenido la Declaración de Impacto Ambiental positiva, en gran parte, debido a las siguientes innovaciones:

- La planta cuenta con paneles bifaciales que permiten captar mayor radiación solar al contar con dos superficies sensibles a la luz, proporcionando una mayor producción y mejorando su tiempo de vida.
- El sistema de almacenamiento de electricidad del que va acompañado, aporta mayor flexibilidad y gestionabilidad de la instalación en su conjunto. Como ya se sabe, la intermitencia de las energías renovables son su principal problema y esta es una forma de gestionarlo.

Esta iniciativa, y los buenos resultados obtenidos con este primer proyecto, han llevado al planteamiento de otros, también dirigidos por Iberdrola y Fertiberia, que podrían llegar a multiplicar por 40 la producción de esta planta para 2027, creando hasta 4000 empleos técnicos y con la colaboración de 500 empresas locales.

Estos futuros proyectos cuentan con el apoyo de la Unión Europea, a través de los Fondos Europeos de Recuperación, que apunta a impulsar la producción de hidrógeno verde hasta los 40GW en menos de 10 años.

Iberdrola no solo desarrolla este tipo de proyectos en España, sino también en Reino Unido. Ha presentado 54 propuestas de producción de hidrógeno renovable al programa de la Unión Europea, suponiendo una inversión de más de 2.4 billones de euros para la instalación de un electrolizador de más de 1GW [19].

Otro de los proyectos sobre los que se está trabajando con vistas a futuro es el **Proyecto Catalina**. Este proyecto tiene como objetivo producir hidrógeno y amoníaco verde a gran escala, gracias a la colaboración de empresas como Enagás, Naturgy, Fertiberia y Vestas.

La compañía Copenhagen Infrastructure Partners se encuentra desarrollando la primera fase del proyecto con las empresas citadas anteriormente. Catalina es un proyecto pionero a escala global para la producción de hidrógeno y amoníaco verde, que conectará los recursos de Aragón con los principales centros de consumo industrial en la costa Oeste de España a través de una infraestructura sostenible. Esta planta contará con una infraestructura de producción de energía renovable a partir del viento y solar fotovoltaica que producirá 5GW de potencia para alimentar un electrolizador de 2GW, mucho mayor que el de Puertollano, siendo capaz de abastecer hasta el 30% de la demanda de hidrógeno en España.

La primera fase, conocida como Catalina I, está en fase avanzada de desarrollo. Se espera concretar todos los permisos necesarios para comenzar con la construcción en 2023. Esta primera fase contará con 1.7GW de energía eólica y solar fotovoltaica, conectadas a un electrolizador de 500MW que producirá 40000 toneladas de hidrógeno verde por año. El proyecto conectará Aragón y Valencia a través de lo que ya se conoce como hidroduto, para transportar el hidrógeno generado en el electrolizador a una planta de fabricación de amoníaco verde, que generará 200000 toneladas de amoníaco por año.

La mayor parte de este amoníaco será para la producción de fertilizantes sostenibles en la planta que tiene Fertiberia en Sagunto, Valencia, lo que supondrá un gran avance en la descarbonización del sector agrícola. El

hidrógeno producido también será utilizado para descarbonizar otros procesos industriales e inyectarlo en la red de gas natural.

Se ha calculado que este proyecto conseguirá reducir desde un millón de toneladas por año de emisiones de CO<sub>2</sub>, hasta 2.5 millones cuando el proyecto esté completamente construido.

Este proyecto se ha planteado como un objetivo ambiental e industrial, sino también social y económico, al implementarse numerosas colaboraciones con empresas locales que permitan el incremento de empleo, desarrollo de proyectos I+D+I y la creación de una nueva cadena de valor con el fin de reactivar la economía en esta zona. Se calcula que tan solo la primera fase del proyecto, aportará más de 5000 empleos entre Aragón y Valencia.

Además, este proyecto forma parte y es objetivo principal de los Proyectos Estratégicos para la Recuperación y Transformación Económica de Energías Renovables, Hidrógeno renovable y Almacenamiento del Plan de recuperación Transformación y Resiliencia del Gobierno, que cree que posicionará a España como referencia mundial en la producción de hidrógeno renovable [20].

A continuación, en la *Tabla 4* se plasma los principales proyectos de producción de amoniaco verde en todo el mundo, indicando su ubicación, capacidad de producción, fuente de energía de partida, año de puesta en marcha y objetivo de la planta.

Participantes	Ubicación	Capacidad (toneladas por año)	Fuente renovable	Año	Propósito
Universidad de Minnesota	Morris, Minnesota, EEUU	25	Eólica	2014	Producción de fertilizantes a nivel local.
FREA JGC Corporation	Koriyama, Japón	7	Eólica + Solar	2018	Optimización catalítica del proceso H-B a bajas presiones y temperaturas. Demostración de combustión de amoniaco en turbinas de gas.
Siemens	Harwell, Reino Unido	10	Eólica	2018	Producción de amoniaco a partir de electrólisis del agua.
Iberdrola Fertiberia	Puertollano, España	4000	Solar	2021	Se ha convertido en un referente europeo en cuanto a soluciones sostenibles para la agricultura.

Participantes	Ubicación	Capacidad (toneladas por año)	Fuente renovable	Año	Propósito
Yara	Porsgrunn, Noruega	5000	Hidroeléctrica	2022	A partir de un electrolizador de 5MW, con el objetivo de alcanzar una producción de fertilizantes libres de emisiones de carbono.
Haldor Topsoe	Foulum, Dinamarca	300	Eólica	2025	Demostración de producción de amoníaco directa desde agua y aire utilizando un electrolizador de óxido sólido sin unidad de separación de aire.
Air Products ASWA Power Thyssenkrupp Haldor Topsoe NEOM	Arabia Saudi	1200000	Eólica + Solar	2025	Producción de amoníaco verde a gran escala para distribuirlo globalmente y obtener hidrógeno libre de carbono en el punto de consumo.
Enagás Naturgy Fertiberia Vestas	Aragón y Valencia, España	200000	Eólica + Solar	Por definir	Proyecto más ambicioso en la materia a nivel mundial. Se planea empezar a construir la primera fase en 2023
OCP	Jorf Lasfar, Marruecos	700	Solar	Por definir	Producción de fertilizantes y suministro de energía para naves marítimas.
Enaex	Antofagasta, Chile	20000 - 350000	Solar	Por definir	Estudio de viabilidad (planta piloto con 64MWp de solar y 47MW de electrolizador, gran escala con 1030MWp de solar y 778 de electrolizador)
Proton Ventures Siemens Yara	Goeree-Overflakke, Holanda	20000	Eólica + Mareomotriz	Por definir	Destaca por el aprovechamiento de la energía del mar, algo poco común en el sector de producción de hidrógeno.
Siemens Gamesa Energifonden Skive	Skive, Dinamarca	Por definir	Eólica	Por definir	Producción de amoníaco con el fin de almacenar exceso de electricidad de aerogeneradores.
Ballance Agrinutrients Hiringa Energy	Kapuni, Nueva Zelanda	5000	Eólica	Por definir	La producción de amoníaco será a la par con la de urea.

Participantes	Ubicación	Capacidad (toneladas por año)	Fuente renovable	Año	Propósito
Queensland Nitrates Incitec Pivot Westfarmers JV Neoen Worley	Moura, Australia	20000	Solar	Por definir	Trata de determinar la viabilidad técnica y económica de producir amoníaco verde a escala industrial.
Dyno Nobel	Moranbah, Australia	60000	Solar	Por definir	Estudio de viabilidad para descarbonizar su propia fábrica de producción de amoníaco.
Yara	Pilbara, Australia	25000	Solar	Por definir	Estudio de viabilidad para producción de fertilizantes libres de carbono.
H2U Thyssenkrupp	Port Lincoln, Australia	20000	Eólica + Solar	Por definir	Modelo de negocio para exportación de energía (en forma de amoníaco).

Tabla 4. Principales proyectos de producción de amoníaco verde puestos en marcha [21].

## 4 Estudio de los catalizadores utilizados en la síntesis de amoniaco

### 4.1 Problemática de los catalizadores actuales

La producción de amoniaco ha sido y será de vital importancia debido a su uso como producto intermedio para la fabricación de fertilizantes artificiales, de los que la humanidad depende para aumentar sus cosechas y poder abastecerse. A esto hay que sumarle los nuevos usos que se están desarrollando como combustible y como *energy carrier* de hidrógeno.

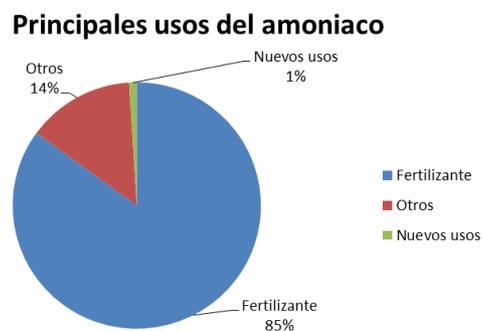


Figura 6. Principales usos actuales del amoniaco [22].

Nuevos usos	
<b>Usos directos:</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Combustible marítimo</li> <li>- Energía en estacionario</li> </ul>	
<b>Usos indirectos:</b>	
<i>Hydrogen carrier</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Síntesis de amoniaco</li> <li>- Industria petrolífera</li> <li>- Producción de hierro</li> <li style="padding-left: 20px;">- Transporte</li> <li>- Producción de energía</li> <li>- Aplicaciones caloríficas</li> </ul>

Otros
Textiles
Refrigeración
Explosivos
Óxidos de nitrógeno
Farmacéuticos

Tabla 5. Usos específicos del amoniaco [22].

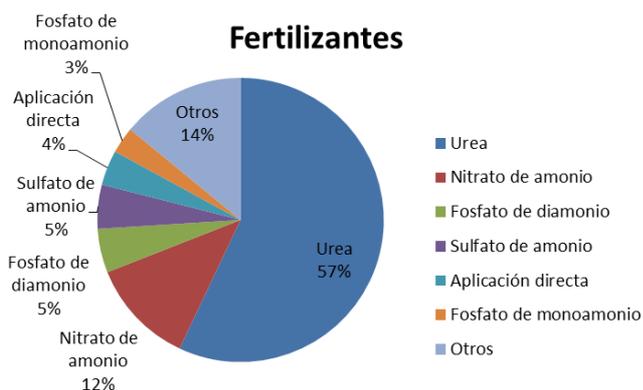


Figura 7. Principales productos como fertilizantes [22].

En 2007 el físico alemán Gerhard Ertl ganó el Premio Nobel de Química por la investigación de la superficie de los catalizadores de hierro Fe, metal a partir del cual se cataliza la gran mayoría de procesos de producción de amoniaco hoy en día. Este catalizador está fusionado con una gran variedad de promotores, sobre los cuales se debe investigar para aumentar la eficiencia y el rendimiento de la reacción.

Estos catalizadores formados principalmente por hierro necesitan de un gran aporte de energía en forma de compresión y calor para alcanzar conversiones

aceptables, de alrededor del 10-15% [23], para una presión de 200bar y una temperatura de 500°C. Por esta razón, la búsqueda de nuevos catalizadores que permitan obtener conversiones similares con condiciones mucho más suaves, o conversiones mucho mayores para una presión y temperatura elevadas, es de gran importancia. Esto permitirá un uso más extendido del amoniaco, como producto intermedio para la fabricación de fertilizantes y como *energy carrier* con un menor coste. Además, otra de las grandes barreras que presentan los catalizadores actuales es el tiempo de activación hasta que la reacción comienza a tener lugar, que a la hora de implementarse con la intermitencia de las energías renovables reduce la eficiencia del proceso en su conjunto, aumentando los costes, por lo que este será otro de los grandes retos a solventar.

La reacción de síntesis de amoniaco es exotérmica y la producción de amoniaco se ve favorecida a elevadas presiones y bajas temperaturas en el equilibrio. A pesar de verse favorecida la reacción a una menor temperatura a la que normalmente se opera, en esas condiciones la velocidad de la reacción sería muy baja y por lo tanto el proceso no sería eficiente en su conjunto. La catálisis tiene lugar cuando la superficie de reacción de nitrógeno e hidrógeno se pone en contacto con la superficie del catalizador mediante una quimisorción.

Las principales etapas que limitan y de las cuales depende la síntesis de amoniaco son la adsorción disociativa de la molécula diatómica de nitrógeno, la reacción del hidrógeno y el nitrógeno sobre la superficie del catalizador y la desorción del amoniaco, aunque a través de diferentes estudios y experimentos se ha confirmado que la más limitante es la adsorción disociativa del nitrógeno [23].

El principal objetivo de cualquier catalizador para la síntesis de amoniaco es alcanzar el rendimiento máximo a una temperatura suave debido a los límites impuestos por la naturaleza termodinámica de la reacción, aunque a bajas temperaturas la reacción es demasiado lenta. El asunto al que se debe centrar este estudio es el análisis de catalizadores que se están desarrollando por la comunidad científica y que permitan aumentar la velocidad de reacción a temperaturas bajas, desplazando el equilibrio hacia la generación de productos.

Los catalizadores utilizados en esta reacción se dividen en dos categorías: los catalizadores tradicionales fusionados de hierro, que son los más utilizados convencionalmente, y los catalizadores metálicos en conjunto con un soporte, que generalmente se encuentran en desarrollo. En este apartado se comentará los principales problemas y barreras que presentan los catalizadores tradicionales.

Cabe comentar que un soporte y un promotor no son lo mismo exactamente ni cuentan con las mismas funciones. Un soporte tiene como función facilitar la dispersión y estabilidad de la fase activa catalítica, mejorando las propiedades estructurales del catalizador en su conjunto y disminuyendo su coste. Suele contar con una elevada superficie de contacto y buena estabilidad térmica; el más utilizado comercialmente es la alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, el promotor va más allá, modifica las propiedades del soporte y de la fase activa y mejora la actividad y selectividad de la fase catalítica. Su función no solo es estructural, sino también aporta propiedades químicas y electrónicas.

Los más comunes actualmente son los catalizadores de hierro, derivados de los óxidos de hierro hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wustita  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  o magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Este último ha sido la base de los catalizadores de la síntesis de amoníaco, aunque la wustita ha sido el mayor centro de atención recientemente debido a su elevada actividad [23]. Estos catalizadores se ven acompañados de promotores como por ejemplo  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que permiten una mejores de las propiedades de catalizador en su conjunto.

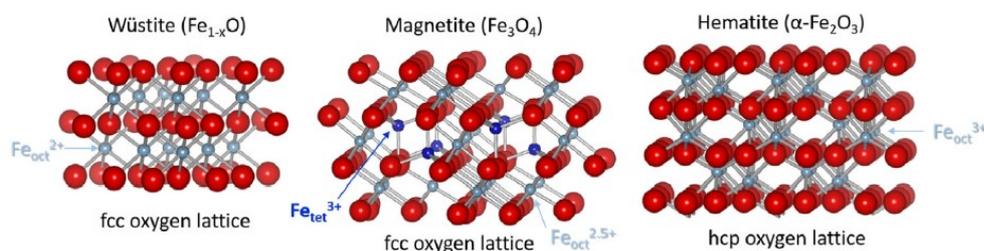


Figura 8. Estructuras cristalinas de óxidos de hierro, de izq. a der. : wustita, magnetita y hematita [23].

El hierro no presenta actividad catalítica si se emplea por sí solo, por ello, es necesario que vaya acompañado de un promotor. Se han realizado numerosos estudios al respecto, desde promotores como la alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aleaciones de hierro-cobalto o hierro-níquel derivados de zirconio o distintos promotores de potasio, como el hidróxido de potasio  $\text{KOH}$ , que no presenta un aumento de la actividad a bajas temperaturas, pero a temperaturas muy elevadas el aumento de la actividad es prácticamente exponencial. La clave de estos estudios ha sido el análisis de los planos de los cristales que forman la molécula de hierro  $\text{Fe}$ . En estos mismos se pudo concluir que el plano (111) era el que presentaba mayor actividad catalítica, con respecto a los planos (110) y (100).

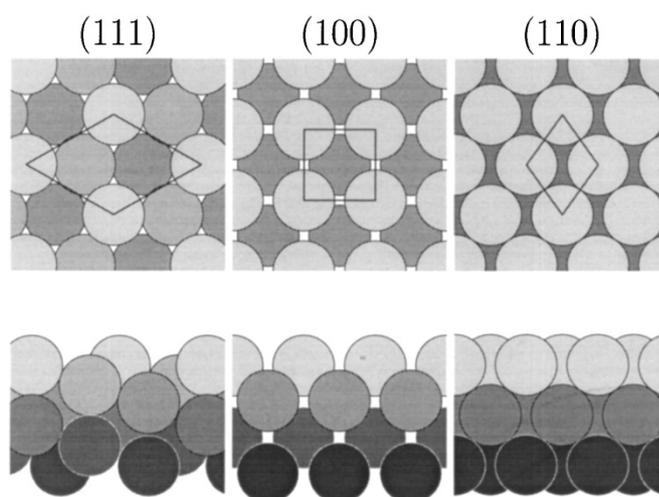


Figura 9. Planos de los cristales de la estructura molecular de hierro Fe [24].

Generalmente, los promotores  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  consiguen actividades catalíticas altas con una conversión de alrededor del 15-20% a la salida del reactor y con velocidades espaciales de alrededor de  $10000\text{-}30000\text{ h}^{-1}$  para  $425^\circ\text{C}$  y 150bar [23].

Se ha realizado una búsqueda de catalizadores comerciales de síntesis de  $\text{NH}_3$  referentes a las marcas más poderosas en esta materia: TOPSOE, Clariant y Johnson Matthey. Todos ellos están hechos de óxido de hierro, con las innovaciones enfocadas al tipo de promotor. Todos ellos proporcionan una mayor producción de amoníaco, aumento de la actividad, ahorro energético, reducción de emisiones de GEI, disminución de la temperatura de operación y elevada resistencia al envenenamiento. Las mayores diferencias entre unos y otros se encuentran en la gran variedad de formas: cilindros, tubos, esferas, diferentes tamaños y porosidades [25]–[27].

Recientemente, se ha investigado la capacidad promotora que tiene el hidruro de litio o de bario sobre el catalizador de hierro, para una baja concentración de este último, alrededor del 58% del peso total del catalizador, consiguiendo elevadas actividades catalíticas para temperaturas menores que la comentada en el párrafo anterior. El principal problema que presenta estos hidruros es su elevada sensibilidad al aire y a la humedad, lo cual limita su uso.

En *Tablas experimentos de catalizadores* se adjunta una tabla con diferentes estudios y experimentos realizados para el desarrollo de catalizadores de hierro Fe, a distintas concentraciones de este, con distintos tipos de promotores a

diferentes condiciones de operación obtenidas a partir de la referencia [23].

La otra categoría de catalizadores, más novedosos que los anteriores, está compuesta por metales, generalmente rutenio o cobalto, soportados por un material soporte, como carbón activo u óxidos metálicos, que componen la mayor parte de su peso. La masa catalítica tan solo compone entre el 2 y el 10% del total. La utilización de estos soportes cuenta con dos objetivos principales:

- reducir el coste del catalizador, ya que el rutenio o el cobalto son mucho más caros que el hierro, el soporte actúa como 'relleno' para que el precio pueda asimilarse a los de los catalizadores de hierro.
- un soporte concreto para el catalizador adecuado cuenta con una función promotora, es decir, que consigue aumentar la actividad catalítica del catalizador.

Finalmente, esta revisión se va a enfocar hacia la actividad catalítica del hierro, ya comentada en este apartado, cobalto, níquel y rutenio. Además, se van a presentar los últimos avances realizados referentes a catalizadores de electruros, hidruros y oxinitruros, soportados por rutenio Ru, hierro Fe, cobalto Co, níquel Ni y molibdeno Mo, con el fin de abordar la bibliografía más actualizada disponible de catalizadores novedosos para realizar un análisis exhaustivo de estos.

## 4.2 Uso de nuevos catalizadores

El principal objetivo de los investigadores y desarrolladores de catalizadores es conseguir catalizadores que presenten un claro aumento de la actividad catalítica que permita trabajar a temperaturas bajas, de forma que el equilibrio se desplace hacia la formación de productos y la conversión aumente.

Uno de los catalizadores en el que se lleva mucho tiempo investigando son los **derivados de rutenio Ru**. Este elemento, a bajas concentraciones, permite obtener actividades mucho mayores que el hierro Fe, para una misma composición, del orden de hasta 6 veces las del hierro.

Este elemento, después del hierro, es el más utilizado como catalizador para la síntesis de amoníaco. Mediante numerosos estudios se ha comprobado que este elemento se ve favorecido por un promotor derivado del bario Ba, a partir del cual se consigue modificar la estructura del rutenio, y así, incrementar el número de sitios activos en el catalizador. El promotor de este tipo de

catalizadores compone la mayor parte de su peso y en la mayoría de casos el rutenio se localiza en la superficie exterior [28].

Los catalizadores de rutenio se ven inhibidos en presencia de impurezas de compuestos oxigenados. Sin embargo, se ha desarrollado un soporte para este catalizador, como el de óxido de zirconio e hidróxido de potasio. Este catalizador ha presentado las mayores eficiencias con la concentración de amoníaco a la salida más elevada y la mayor velocidad de reacción debido a la elevada área de superficie que presenta el soporte y la elevada basicidad del hidróxido [23].

La eficiencia obtenida en cada experimento no solo depende del tipo de catalizador y las condiciones de operación, sino también del proceso o método utilizado para fabricar el catalizador. En *Tablas experimentos de catalizadores* se puede observar cómo distintos catalizadores de rutenio soportados por cerio Ce obtienen eficiencias y velocidades de reacción muy variadas en función del tipo de proceso de fabricación utilizado. En este mismo experimento se observa como los catalizadores de cerio Ce con forma de varillas consiguieron actividades hasta 2 veces mayores que los cubos, para las mismas condiciones de operación. Esto se debe a que los catalizadores con forma de varilla cuentan con un mayor número de vacantes de oxígeno, menor cristalinidad y mayor dispersión del catalizador de rutenio Ru.

La gran mayoría de los catalizadores de rutenio contienen un mayor peso de soporte, con pequeñas partículas de rutenio localizadas en la superficie del soporte. También se ha investigado introducir estas partículas dentro del soporte, obteniendo actividades hasta más del doble en comparación con aquellos que solo cuentan con rutenio en la superficie. Este aumento se debe a la mayor afinidad electrónica y al menor envenenamiento al ser introducido dentro del soporte [23]. Sin embargo, las actividades obtenidas en este experimento no son comparables con los catalizadores hechos principalmente de rutenio, con más de un 70% en masa, aumentando drásticamente el coste del catalizador.

Otra opción interesante, y que hoy en día se encuentra en investigación, es el uso de **hidruros metálicos**, que a pesar de obtener actividades bastante modestas suponen un avance en el desarrollo de catalizadores para la reacción de síntesis de amoníaco. Se ha observado que el hidruro de calcio  $\text{CaH}_2$  facilita la transformación de  $\text{BaO}$  al hidruro de bario  $\text{BaH}_2$ , facilitando la donación de electrones [23]. Aunque esta rama de catalizadores se encuentra hoy en día en investigación, en un futuro se espera realizar numerosos avances.

Asimismo, se ha observado que los soportes de amidas y oxihidruros dan muy

buenos resultados al proteger al catalizador del envenenamiento del hidrógeno e incluso, modificar la etapa limitante del proceso.

En concreto, el catalizador de rutenio soportado por bario y calcio fue el que obtuvo mejores resultados, como se puede observar e . Esto se debe a la gran resistencia al envenenamiento del hidrógeno que presentan estos dos metales.

En esta misma línea de investigación, se ha experimentado el uso de catalizadores de rutenio, en concreto con óxidos de magnesio, en lo que se conoce como un reactor de microondas. Estos estudios [23] comprobaron que mediante el uso de este tipo de reactor, la actividad no aumentaba mucho, sin embargo, la espontaneidad de la misma era mucho mayor, favoreciendo la formación de amoníaco. Esto supone un gran avance en la disminución del tiempo de reacción, uno de los mayores problemas de los catalizadores actuales y que impiden integrar el proceso con recursos renovables debido a su intermitencia.

El mayor problema de este catalizador es su reducida disponibilidad; la producción mundial de rutenio ronda los 35.5 toneladas al año. Una planta de amoníaco necesita de alrededor de 300 toneladas de catalizador al año, de las cuales, suponiendo una fracción másica del 2% de rutenio, son 6 toneladas de rutenio por planta y por año. Esta cantidad supone el 17% de la producción mundial, lo que en caso de afianzarse, el precio se elevaría drásticamente. Actualmente tan solo hay 10 plantas de producción de amoníaco que utilizan este tipo de catalizador.

Otro elemento que es usado como catalizador en esta reacción y está siendo investigado exhaustivamente es el **cobalto**. Se ha observado que este elemento permite obtener actividades elevadas cuando está acompañado de un soporte. Para este catalizador, las actividades más elevadas se encontraron para unas condiciones de 440°C y 10bar [23], en relación estequiométrica, reduciendo la presión de operación con respecto al proceso tradicional, y por lo tanto, el coste.

### 4.3 Criterios de envenenamiento de los catalizadores

Para la elección de un catalizador adecuado, no solo es importante que alcance elevadas actividades a condiciones de operación suaves, sino también que se trata de un catalizador estable en las condiciones de trabajo y en presencia de las posibles impurezas que puedan aparecer en la mezcla reaccionante.

Para los catalizadores de hierro Fe, se estudió el efecto de la presencia de oxígeno [23], para una planta de producción de amoníaco verde, proveniente de la unidad de separación de aire para la obtención de nitrógeno puro. Este nitrógeno trae consigo algunas impurezas como oxígeno o argón procedentes del aire. En 1990 ya se había estudiado este efecto y se concluyó que favorece la formación de agua y perjudica la conversión de amoníaco, producto final del proceso. Este fenómeno se amplifica en presencia de catalizadores derivados de potasio K. Como conclusión final, concentraciones de oxígeno de 1 ppm favorecen el envenenamiento de los diversos catalizadores derivados de hierro, disminuyendo su actividad y por lo tanto, la conversión final a amoníaco [23].

El oxígeno y los compuestos oxigenados oxidan los catalizadores de hierro, generando la formación de cristales de óxido de hierro y una pérdida de área de superficie, disminuyendo la actividad catalítica. Además, este fenómeno se ve intensificado a bajas temperaturas, lo cual supone un gran problema ya que uno de los principales objetivos en la síntesis de amoníaco es trabajar a condiciones suaves y esta es otra de las barreras que habrá que enfrentar. Este proceso se puede revertir mediante la introducción de hidrógeno para reducir el catalizador. También, se ha estudiado que la presencia de vacantes aniónicas en el promotor o soporte del catalizador mejora la tolerancia al oxígeno, no solo del hierro, sino de los catalizadores metálicos en su conjunto.

Sin embargo, para la producción de amoníaco verde, la presencia de oxígeno es inevitable, en forma de  $O_2$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$  en los gases de alimentación. Por ello, es muy importante, antes de introducir estos gases al reactor, contar con un sistema exhaustivo de purificación de gases de forma que el nitrógeno y el hidrógeno sean lo más puros posible y así evitar el envenenamiento de los catalizadores de hierro.

Otra perspectiva desde la que se puede afrontar este problema, es el desarrollo de un catalizador tolerante al oxígeno, que no cause envenenamiento y que por lo tanto su actividad catalítica no se vea afectada. De esta forma se puede plantear un sistema de purificación menos exhaustivo que implique un menor coste.

Los principales compuestos que causan envenenamiento en la síntesis de amoníaco, y en concreto para los catalizadores de hierro, son: dióxido de carbono  $CO_2$ , monóxido de carbono CO, agua  $H_2O$ , azufre S, fósforo P, arsénico As y cloro Cl [23]. Estos compuestos, actúan de forma que se introducen en los sitios activos del catalizador, que es donde tiene lugar la catálisis, impidiendo la entrada de los reactivos, nitrógeno e hidrógeno, y por lo tanto, disminuyendo la producción de amoníaco.

Para el dióxido y monóxido de carbono, se tiene que su concentración debe ser menor que  $10 \frac{mg}{m^3}$  para plantas a gran escala, y  $25 \frac{mg}{m^3}$  para plantas a pequeña escala. En la simulación planteada del proceso de producción de amoníaco verde en este trabajo a partir de la herramienta *COCOSimulator* no se han considerado la presencia de impurezas en las alimentaciones de hidrógeno y nitrógeno por proceder de procesos de electrolisis y separación de aire donde estas impurezas pueden considerarse despreciables y simplificar el modelo [23].

Este efecto que generan los compuestos oxigenados, también repercute a los catalizadores de rutenio Ru [29]. Asimismo, el uso de ciertos hidruros metálicos como el de bario o calcio en conjunto con el catalizador de rutenio suponen un aumento de la resistencia al envenenamiento del hidrógeno, aumentando la actividad catalítica [28].

## 5 Modelo del proceso de obtención de NH<sub>3</sub> verde

### 5.1 Descripción del proceso de producción de amoníaco verde

Como ya se ha comentado anteriormente, la molécula de amoníaco está compuesta por hidrógeno y nitrógeno, por lo que, para producir amoníaco verde será necesario obtener estos elementos de forma sostenible a partir de recursos renovables. En el proceso tradicional, estos dos elementos se obtienen a partir del reformado de gas natural (fósil) con vapor de agua y mediante la introducción de aire. El principal problema de este tipo de proceso, como ya se ha recalado en otras ocasiones, es la generación de gases de efecto invernadero, como CO<sub>2</sub> y los llamados NO<sub>x</sub>.

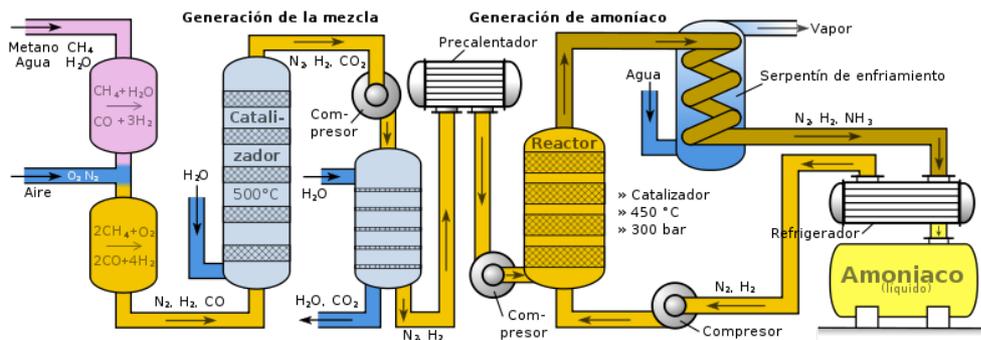


Figura 10. Esquema proceso tradicional de producción de amoníaco Haber-Bosch.

El primer paso es obtener el hidrógeno verde, para ello se hace uso del fenómeno de la electrólisis. En este proceso las materias primas son agua y electricidad, prescindiendo de combustibles fósiles. Esta electricidad debe proceder de recursos completamente renovables, generalmente la energía del viento y la solar fotovoltaica, como se comprobará en 0

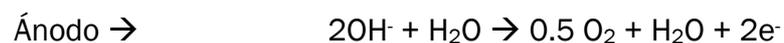
*Proyectos de síntesis de amoníaco verde en marcha* actualmente. De nada sirve utilizar electricidad de la red eléctrica que se ha producido a través de combustibles fósiles, dejaría de tratarse de un proceso sostenible.

Este proceso de producción de hidrógeno consiste en separar la molécula de agua H<sub>2</sub>O mediante un fenómeno electroquímico al aplicar una diferencia de potencial para obtener hidrógeno oxígeno por separado. Un electrolizador está formado por cuatro componentes principales: dos electrodos, ánodo y cátodo, una membrana que permite el paso de cada átomo de un lado a otro, y una disolución, llamada electrolito. Dentro de este proceso se diferencian 3 tipos: Membrana de Intercambio de protones (PEM: Proton Exchange Membrane), Electrólisis alcalina (AEM: Alkaline Exchange Membrane) y Electrolizador de óxido sólido a alta temperatura (SOEC: Solid Oxide Electrolyzer Cell). El método más maduro son los electrolizadores de electrólisis alcalina, mientras que los de intercambio de protones están obteniendo grandes resultados [30].

En los electrolizadores de membrana de intercambio de protones, el agua se disocia en el ánodo a átomos de oxígeno y protones de hidrógeno, que junto con sus electrones, son atraídos por el cátodo, atravesando la membrana y obteniendo hidrógeno gas. Las reacciones que tienen lugar se presentan a continuación:



El electrolizador de electrólisis alcalina transporta aniones de hidróxido. El agua se disocia a hidrógeno y estos aniones en el cátodo, donde estos se desplazan hacia el ánodo, siendo la reacción global equivalente a la de los electrolizadores de membrana.



Por último, la electrólisis de óxido sólido disocia la molécula de agua en el cátodo a hidrógeno y oxígeno aniónico a temperaturas elevadas, de alrededor de 800°C. Los iones de oxígeno se desplazan hasta el ánodo a través de una membrana sólida iónica donde, combinado con electrones, se convierte en oxígeno gas. La reacción neta se mantiene equivalente.



A continuación, en la *Tabla 6* se presentan las principales diferencias y aspectos a destacar de cada tipo de electrólisis.

Tecnología	AEM	PEM	SOEC
Madurez	En mercado	En mercado	En investigación
Capacidad de instalación en Europa en 2020 (kW)	50 - 5000	100 - 6000	150
Necesidad energética media (kWh/kgH <sub>2</sub> ) para 2030	51	47	41
Costes de inversión (EUR/kW)	800 - 1500	900 - 1850	2200 - 6500
Presión de salida del H <sub>2</sub> (bar)	10	35	10
Temperatura media de operación (°C)	60 - 80	50 - 70	700 - 800
Eficiencia eléctrica (LHV,%)	65 - 68%	57 - 64%	72 - 88%
Tasa máxima de producción de H <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	10	5	5

**Tabla 6. Diferencias entre los distintos tipos de electrolizadores [30].**

Para obtener hidrógeno verde es necesario obtener electricidad 100% renovable a partir de fuentes de energía como son la eólica, la solar, geotérmica, biomasa, etc... Mediante el uso de este método se evita la emisión gases de efecto invernadero, como no pasa en el proceso tradicional al utilizar el reformado al vapor del gas natural, que genera emisiones tanto de forma directa mediante el uso de combustibles fósiles, como indirecta a través de la utilización de electricidad a partir de recursos no renovables.

En cuanto a la producción de H<sub>2</sub> para la obtención de NH<sub>3</sub>, se puede realizar tanto en la misma planta de producción de amoníaco, lo que se conoce como *on-site* o en otro sitio para que sea transportado mediante hidroductos. Este es el formato con el que cuentan muchos proyectos puestos en marcha hoy en día, como el de Catalina.

La producción de hidrógeno a partir de energías renovables cuenta con algunas desventajas que presentan estas en cuanto a su intermitencia y la necesidad de contar con un sistema de almacenamiento de energía. Por esta razón, se

suelen realizar lo que se conocen como contratos de compraventa de energía.

El otro elemento necesario para la producción de amoníaco es el nitrógeno, que se obtiene directamente a partir del aire. El aire está formado básicamente por 78.08% (v/v) de nitrógeno, 20.95% de oxígeno, 0.93% de argón y otros gases nobles en menor cantidad. Para separar el nitrógeno del resto de componentes se hace uso de una unidad de separación de aire mediante tres métodos distintos.

El primero se conoce como separación criogénica del aire. Es el método más utilizado y se aplica en plantas de media a gran escala. Inicialmente, el aire que entra se filtra, se comprime y se enfría para separar el agua y el dióxido de carbono contenido en el mismo. Este aire pasa a un cambiador de calor que disminuye la temperatura de la corriente hasta unos  $-175^{\circ}\text{C}$ . Finalmente se traspa a sucesivas columnas de destilación, generalmente dos, en las que se separan los elementos gaseosos de oxígeno ( $-182^{\circ}\text{C}$ ), argón ( $-186^{\circ}\text{C}$ ) y nitrógeno ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) en función de sus temperaturas de ebullición, que van en el orden escrito de mayor a menor. El nitrógeno gaseoso se recoge en la cabeza de la columna, al contar con la temperatura de ebullición más alta, y cuenta con una pureza muy elevada.

A continuación, en la *Figura 11* se muestra un esquema del funcionamiento de este tipo de plantas.

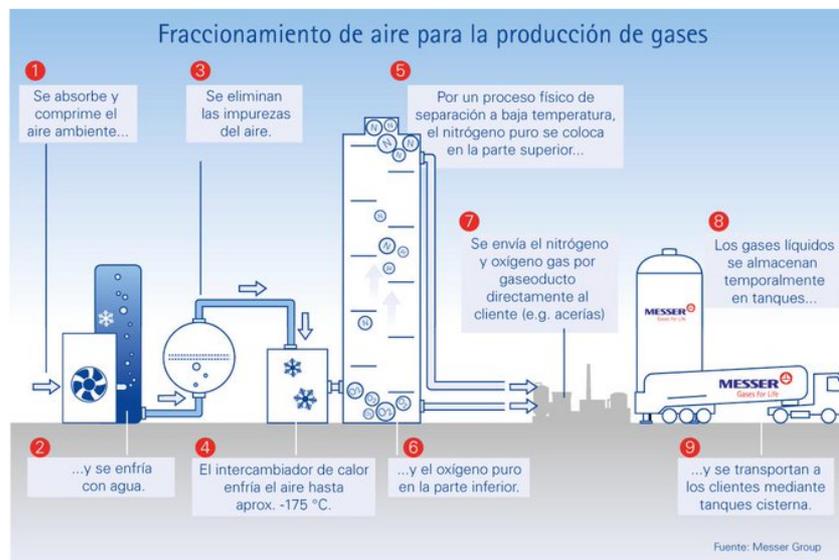


Figura 11. Esquema de funcionamiento de una Unidad de Separación de Aire según el método de separación criogénica [31].

El segundo método más utilizado es el de adsorción por oscilación de presión basada en fenómenos de transferencia de materia. En este sistema, se introduce el aire filtrado y comprimido a una torre de adsorción rellena con carbón molecular en forma de pellets.

Al presurizar el recipiente, las moléculas de oxígeno se adsorben a la superficie del relleno de carbón, mientras el nitrógeno atraviesa el recipiente hasta que el relleno alcanza su límite de absorción. Una vez se ha alcanzado este límite, la corriente de aire se redirige a otro adsorbedor trabando en paralelo, para regenerar el relleno de carbón del primero y eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Para ello se reduce la presión y el oxígeno se libera a la atmósfera. Este proceso trabaja en continuo, de forma que uno de los adsorbedores se encuentra siempre en funcionamiento al irse alternando. Finalmente, se obtiene una corriente de nitrógeno con una pureza de hasta 99.995% [30].

El último método a comentar es el proceso de separación por membrana, compuesta por fibras poliméricas que retienen el nitrógeno, permitiendo el paso del resto de gases: oxígeno, agua, dióxido de carbono, que son expulsados a la atmósfera como residuo. El nitrógeno retenido con una pureza de hasta 99.5% es almacenado.

En la *Tabla 7* se realiza un pequeño resumen con las principales diferencias entre los distintos métodos a continuación.

Tecnología	ASU (Criogénico)	Presión por Oscilación de presión	Membrana
Temperatura (°C)	-195 a -170	20 - 35	40 - 60
Presión (bar)	1 - 10	6 - 10	6 - 25
Pureza (wt.%)	99.999	99.8	99.5
Consumo eléctrico (GJ/tNH <sub>3</sub> )	0.1	0.2 - 0.3	0.2 - 0.6
Consumo eléctrico (kWh/kgN <sub>2</sub> )	0.3	0.7 - 1.0	0.7 - 2.0
Rango de capacidad (Nm <sup>3</sup> /h)	250 - 50000	25 - 3000	3 - 3000

Tecnología	ASU (Criogénico)	Presión por Oscilación de presión	Membrana
Rango de carga (%)	60 - 100	30 - 100	-
Coste de inversión (k€/tpdNH <sub>3</sub> )	<8	4 - 25	25-45
Nivel de madurez	9	9	8 - 9

Tabla 7. Principales diferencias entre los distintos tipos de métodos de producción de nitrógeno [32].

Una vez se han obtenido las dos corrientes principales de la alimentación fresca, estas son mezcladas en relación estequiométrica. El proceso se describe con mayor detalle en 5.3 *Modelado del proceso usando un reactor isotérmico. Descripción y resultados* no obstante a continuación se incluye una descripción general del proceso de obtención de amoníaco verde propuesto.

En función del proceso utilizado en cada caso, serán necesarias una serie de compresiones en las corrientes de forma que cuenten con la misma presión, que será la mayor de las dos corrientes, alrededor de los 30-40bar, y así proceder a su mezcla. Una vez exista una corriente con nitrógeno e hidrógeno con proporción estequiométrica según la síntesis de amoníaco, se procede a la compresión y calentamiento de la entrada al reactor para alcanzar las condiciones de operación.

La reacción de síntesis de amoníaco es un proceso exotérmico que se ve favorecido por aumento de presiones y disminución de temperaturas, como se puede observar en la *Figura 12*. Sin embargo, debido a la baja actividad presentada por los catalizadores de hierro para romper el triple enlace de la molécula diatómica de nitrógeno, las condiciones de operación oscilan entre los 350 y 550°C de temperatura y 100 – 450bar de presión [32]. En la siguiente figura se puede observar cómo no es posible alcanzar una conversión completa bajo las condiciones industriales de operación. Por esta razón este proceso cuenta con la necesidad de separar los reactivos no convertidos y recircularlos de vuelta al reactor.

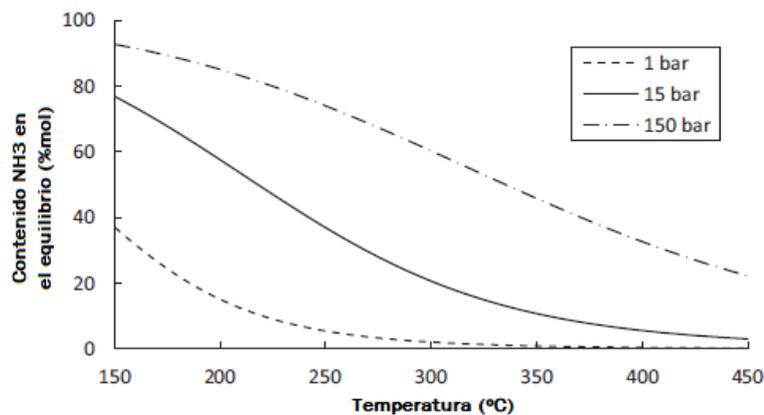


Figura 12. Variación de la concentración de amoníaco con respecto a la temperatura y la presión (en relación estequiométrica y sin inertes) [32].

En un proceso de producción de amoníaco verde, la recirculación se mezcla junto con la alimentación fresca antes de los sucesivos precalentamientos para alcanzar la temperatura de operación. Al ser la conversión de esta reacción tan baja, una alternativa es utilizar sucesivos reactores en serie con enfriamientos intermedios a partir de los cuales va aumentando la conversión. Este fenómeno se puede observar en el modelo de simulación realizado en 5.5Otros modelos. Generalmente, el rango de conversión de esta reacción se encuentra entre un 15-20% en moles [32]. La temperatura de salida de cada reactor siempre será superior a la de entrada y, al verse la reacción favorecida a disminuciones de temperatura, serán necesarios enfriamientos intermedios, que se integrarán energéticamente para precalentar la mezcla de entrada.

## 5.2 Descripción de la herramienta de simulación *COCOSimulator*

La simulación del proceso que se presenta a continuación se ha realizado acorde con la estructura explicada en el epígrafe 5.1Descripción del proceso de producción de amoníaco verde. Esta simulación se ha llevado a cabo en el programa *COCOSimulator* [7], interesante herramienta por su aplicabilidad tanto a procesos químicos como ciclos termodinámicos, como se comprobará a continuación. Esta herramienta es muy potente académicamente al tratarse de un programa de código abierto accesible para estudiantes y docentes.

El programa de simulación *COCO* (*Cape-Open to Cape-Open*; capa abierta a capa abierta) es una herramienta gratuita compatible con entornos de simulación que trabajan en estado estacionario. En ella se distinguen distintos

componentes, que se combinan entre ellos para formar el programa en su conjunto:

El paquete *CAPE-OPEN Flowsheet Environment (COFE)* que es una interfaz gráfica que permite representar los diagramas de flujo de procesos químicos y modelos termodinámicos. Este elemento cuenta con un algoritmo secuencial automático conocido como *tear streams* y es el encargado de encontrar una solución. Además, también muestra las propiedades y valores de las corrientes, se encarga de la conversión de unidades y permite graficar ciertas variables.

El paquete *Thermodynamics for Engineering Applications (TEA)* se basa en la biblioteca de propiedades termodinámicas *ChemSep* e incluye datos de más de 440 elementos y compuestos químicos. Cuenta con métodos de cálculo de propiedades.

El paquete *CAPE-OPEN Unit-Operations Simple (COUSCOUS)* permite representar en la interfaz los diferentes tipos de operaciones unitarias (reactores, cambiadores de calor, separadores, etc...). Cada una de ellas llevan implementadas todas las ecuaciones que las definen para poder realizar los cálculos y obtener una solución.

El paquete *CAPE-OPEN Reaction Numerics (CORN)* permite definir y especificar cualquier tipo de cinética y equilibrio de reacción, y realiza los cálculos correspondientes a los reactores. Es un derivado del paquete *COUSCOUS*.

### **5.3 Modelado del proceso usando un reactor isotérmico. Descripción y resultados**

Se presenta el diagrama de simulación del proceso completo a continuación para tener una visión global. Posteriormente se irán desarrollando cada una de las fases en las que se divide.

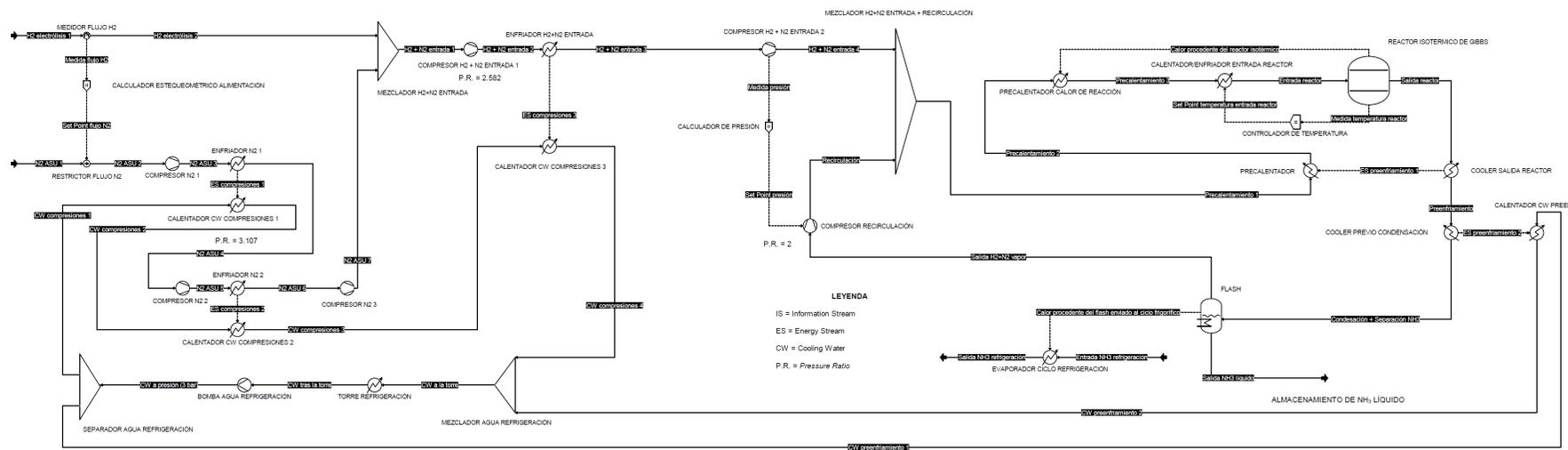


Figura 13. Diagrama de simulación del proceso de producción de amoniaco verde mediante un reactor isotérmico.

En esta simulación, se parte desde una corriente de hidrógeno directamente desde un electrolizador. Este electrolizador, elegido a partir de diversos electrolizadores comerciales, genera una producción de hidrógeno de 10340kg/día, para una configuración de 24MW. Las condiciones de salida del hidrógeno, y por lo tanto, de entrada al proceso de síntesis de amoníaco verde, son de 30bar y 80°C [33].

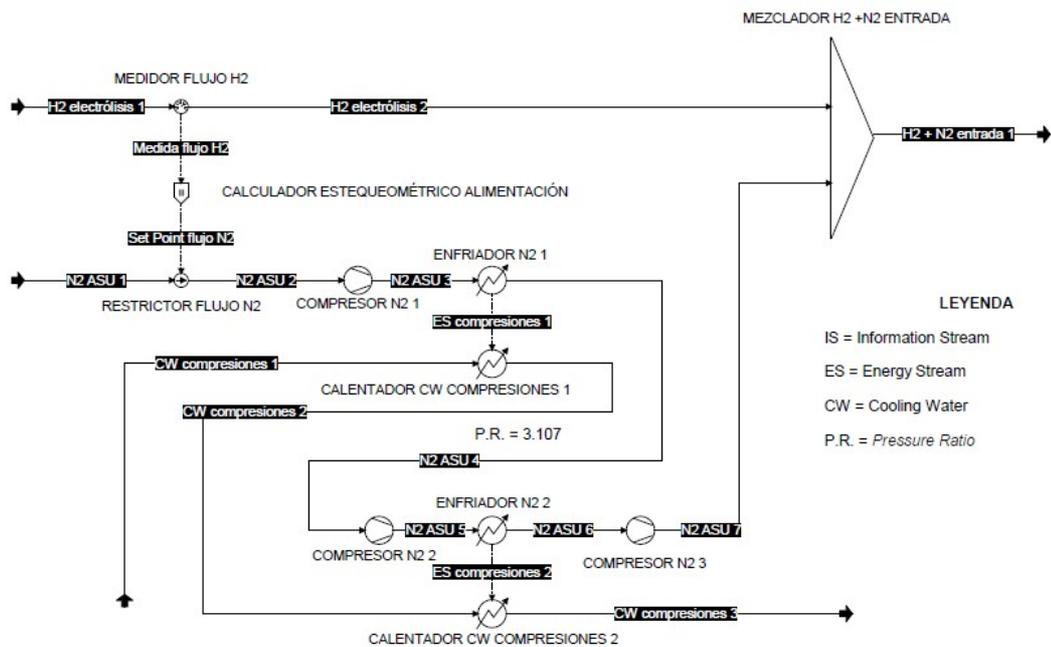


Figura 14. Diagrama de simulación en el que se presenta la mezcla de las alimentaciones de hidrógeno desde electrólisis y nitrógeno desde ASU.

En la *Figura 14* se observa la mezcla de las alimentaciones de hidrógeno y nitrógeno, que se explica a continuación. Además, del hidrógeno, se tiene la entrada del nitrógeno, directamente obtenido a partir de una Unidad de Separación de Aire (*Air Separation Unit; ASU*). Se ha partido de una simulación aportada por la herramienta de simulación citada anteriormente, en la que se obtiene una corriente con ciertas impurezas provenientes del aire, como son argón y oxígeno. Sin embargo, finalmente estas impurezas no se han planteado en el proceso, al ser menores a 0.5 ppm en ambos casos y no afectar apenas en el proceso. Las condiciones de salida de la corriente de nitrógeno son condiciones próximas a las normales, 1bar y 25°C. El flujo molar de nitrógeno va fijado según una estrategia sencilla de control que fija un flujo molar estequiométrico en función del flujo de hidrógeno,  $H_2/N_2 = 3$ .

Estas dos corrientes son la alimentación fresca y el primer paso es hacer la mezcla. Para ello, al encontrarse a dos presiones diferentes será necesario igualarlas a la misma presión para poder generar una corriente de mezcla. La presión de operación en los reactores es de 200bar, por lo que lo lógico será llevar la corriente de nitrógeno a 30bar, para posteriormente comprimir la mezcla hasta los 200bar. La corriente de nitrógeno puro habrá que comprimirla desde 1bar hasta 30bar. Para ello, se proponen 3 etapas, que han sido calculadas a partir de compresores comerciales, utilizando un software online [34] que las calcula a partir del gasto, temperatura de entrada y presión de succión y de descarga. A partir del número de etapas (n), se puede calcular el *pressure ratio* (P.R.):  $P_{\text{descarga}}/P_{\text{succión}} = P.R.^n$ ; obteniendo un valor de *pressure ratio* equivalente a 3.107. Entre cada etapa de compresión se refrigera hasta los 80°C usando agua de la torre de refrigeración para aumentar su densidad y ahorrar energía, además de no alcanzar el límite mecánico del compresor.

### Modelo de los intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor entre cada compresión se han diseñado de forma que el *cooler* enfríe la corriente de proceso hasta los 80°C, y el calor procedente de este equipo se envíe en forma de corriente de energía hasta un *heater* que atraviesa la corriente de agua de refrigeración.

A continuación, se muestra una equivalencia de los dos tipos de intercambiadores planteados en la simulación:

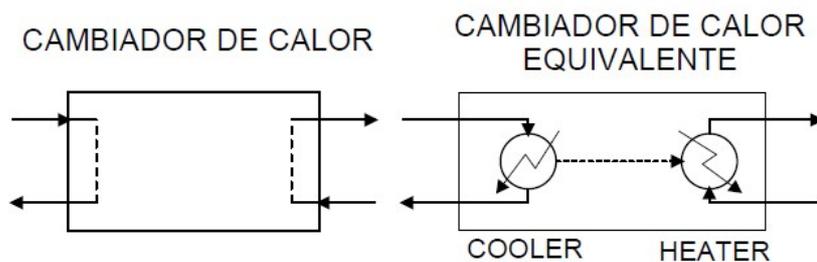
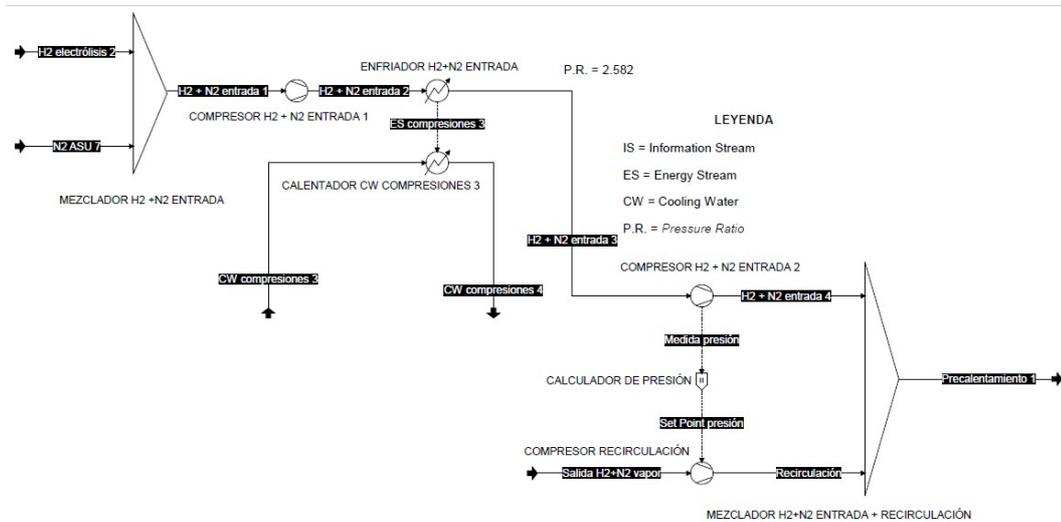


Figura 15. Comparación de los dos tipos de cambiadores de calor implementados en la simulación.

Una vez unidas las dos corrientes de la alimentación fresca, se procede a llevar esta corriente hasta la presión de operación del reactor, 200bar, como se

presenta en la *Figura 16*.



**Figura 16.** Diagrama de simulación en el que se presenta la compresión de la mezcla de la alimentación fresca a 200 bar.

Para ello, se ha calculado a partir del mismo software que será necesario un proceso de compresión en dos etapas. Se comprobó a partir de compresores comerciales, como en el caso anterior, obteniendo un *pressure ratio* con un valor de 2.582. Al igual que en la compresión del nitrógeno, se refrigera entre etapas hasta los 80°C. Tras la última compresión no es necesario refrigerar con el fin de aprovechar el calor aportado por la compresión para calentar la corriente de reacción que tendrá que ser precalentada hasta los 500°C antes de entrar al reactor.

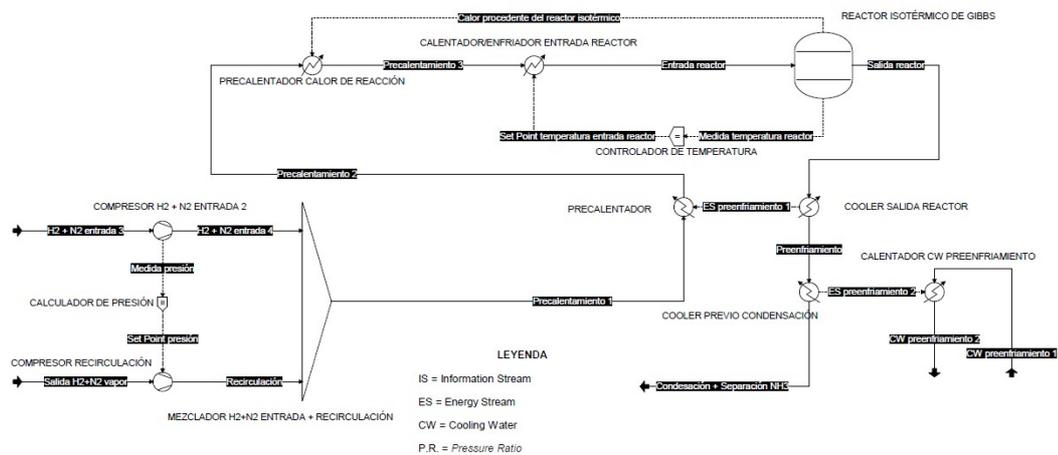


Figura 17. Diagrama de simulación de la fase reacción.

La fase de reacción simulada en el modelo, como se puede observar en la *Figura 17*, plantea un caso ideal en el cual se mantiene la temperatura de operación del reactor constante a 500°C mediante el uso de un reactor isotérmico de Gibbs. Además, al tratarse de una reacción exotérmica, el calor generado en la reacción se exporta a un precalentador que permite calentar la mezcla a la entrada del reactor. Esta fase de reacción sería equivalente a infinitos reactores adiabáticos en serie con enfriamientos intermedios. El reactor utilizado es de equilibrio de Gibbs, lo que supone que minimiza la energía libre de Gibbs o maximizan la entropía para calcular el equilibrio.

Al tratarse de un reactor isotérmico, mantiene la temperatura en la establecida de operación, que en este caso son 500°C, por lo que, la tasa de reacción es máxima constantemente. Al aumentar esta tasa de reacción, también lo hacen los moles y la concentración de amoníaco en la mezcla reaccionante, generando un mayor calor de reacción, que se exporta al precalentador descrito anteriormente.

Antes de entrar al reactor, la mezcla de reacción primeramente se precalienta al integrarla energéticamente con la corriente de salida del reactor, que está a 500°C, y a su vez, se consigue preenfriar la mezcla de la salida que se manda directamente a condensación y separación. Posteriormente, la mezcla de entrada se precalienta con el calor procedente del reactor isotérmico de Gibbs.

Como esta reacción aumenta su tasa de reacción, y por lo tanto, su conversión, frente a una disminución de temperatura, el calor generado irá aumentando a medida que lo hacen los moles de amoníaco de forma proporcional. En el caso

de diseño, 500°C de temperatura y 200bar de presión, el calor generado en el reactor sobrepasa al necesario para calentar la corriente de entrada hasta la temperatura de operación, por lo que sería necesario enfriar la corriente. Este enfriamiento no se ha implementado en la simulación ya que no afecta directamente a los resultados porque el programa de alguna manera *'disipa'* el calor sobrante. En caso de que fuera necesario, sería suficiente con utilizar un intercambiador de calor que combinara la corriente de entrada al reactor y el agua de refrigeración, con el tamaño adecuado para alcanzar la temperatura deseada, 500°C.

De lo contrario, también se puede plantear el caso, en el que, al utilizar una temperatura más elevada, la tasa de reacción sea menor, y por tanto también lo sea el calor de reacción generado en el reactor. Esto podría llegar a provocar que la corriente no alcanzara la temperatura de operación antes de entrar al reactor. Por ello, se ha planteado un calentador que mediante una estrategia sencilla de control fija la temperatura a la salida del mismo que sea equivalente a la temperatura de operación. Este extra de calor se aportaría mediante un quemador en el que tendría lugar la combustión de hidrógeno para no emplear combustibles fósiles, como se comentará más a fondo en *5.5Otros modelos*.

Tras el preenfriamiento de la salida, integrado con el precalentamiento de la entrada, se enfría la corriente de salida, que contiene el producto final, mediante un intercambiador de calor combinado con el agua de refrigeración, disminuyendo la temperatura de la corriente de proceso hasta los 35°C, previamente a la condensación. Sobre esta integración energética se hará énfasis en *5.5Otros modelos*. A continuación, en la *Figura 18* se muestra el esquema de simulación donde se presenta la fase de separación y licuefacción del amoníaco, y la recirculación de los reactivos no reaccionados.

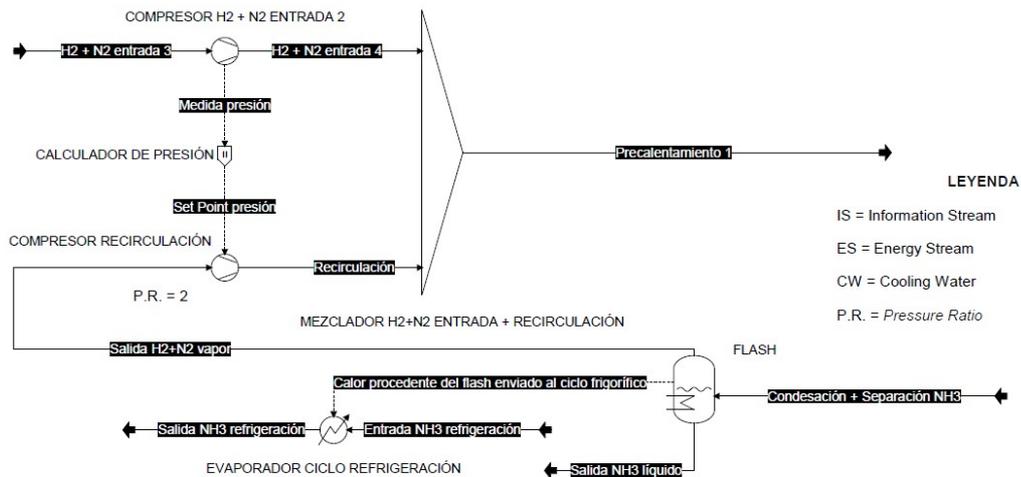


Figura 18. Diagrama de simulación de la parte referente a la separación y recirculación.

Una vez se ha generado el amoníaco, hay que separarlo. Para ello se necesita disminuir la temperatura hasta que se encuentre en estado líquido, mientras los reactivos no convertidos siguen en estado vapor. El recipiente a presión en el que tiene lugar la separación de las dos fases se conoce como *flash*, y en esta simulación actúa como condensador y como separador a la vez. Las condiciones de operación de este recipiente se han fijado a partir de la bibliografía [35] y tiene un valor de 100bar de presión, de forma que el recipiente pueda resistir esa presión, y 23°C de temperatura, para que condense todo el amoníaco posible. Para alcanzar esta temperatura tan baja, se hace uso de un ciclo frigorífico de NH<sub>3</sub>, que se comentará a fondo en 5.5Otros modelos. La pureza del amoníaco aumenta de forma inversamente proporcional con la temperatura. Finalmente, en el *flash* se obtiene por la parte inferior la fracción líquida, compuesta prácticamente por amoníaco, y por cabezas, los reactivos gases no convertidos, que se recircularán de vuelta al reactor.

Dado que en el *flash* se produce una reducción de presión hasta los 100bar, es necesario recomprimir hasta 200bar la corriente gaseosa formada por el H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> no reaccionado que se recircula al reactor. Se utiliza una estrategia sencilla de control en el compresor de la recirculación, a partir de la cual se fija la presión equivalente al compresor de la entrada de hidrógeno y nitrógeno. Como ocurre en el caso de la alimentación fresca, esta última compresión no se refrigera para aprovechar el calor generado durante la compresión en la reacción posterior y evitar calentamientos.

Existe un ciclo de refrigeración de agua mediante una torre de refrigeración que complementa al proceso y sobre el que se hará énfasis en 5.5Otros modelos.

En este modelo se ha tratado de realizar una simulación robusta, que permita estar expuesta a cambios y que no genere problemas de convergencia debido a las limitaciones del programa. Algunos elementos reales del proceso, como ya se ha comentado anteriormente, no están incluidos en esta simulación con el fin de realizar estudios paramétricos que converjan a una solución correcta. Algunos de estos elementos omitidos son: ciclo frigorífico que retira calor del *flash*, quemador mediante combustión de hidrógeno que aporta el calor necesario a la entrada, estrategias complejas de control. Sobre estos elementos se hará especial énfasis en 5.5Otros modelos, sobre el que se planteará un modelo más fiel al proceso real. Todos los resultados y conclusiones obtenidos en cuanto a la simulación, además del estudio paramétrico realizado en el siguiente epígrafe, se realizará sobre este modelo de simulación.

#### **5.4 Análisis paramétrico del proceso. Resultados**

En este análisis se han realizado dos estudios paramétricos a partir de la herramienta de simulación utilizada en este proyecto, *COCOsimulator*. A partir de ella se pueden plantear un rango de condiciones de operación distintas con diferentes intervalos y la herramienta encuentra una solución para cada caso. En este análisis se han estudiado los dos equipos que se han considerado más críticos y sensibles y a partir de los cuales se pueden realizar los mayores avances; el reactor de síntesis de amoníaco isotérmico de Gibbs y el *flash* de separación para cada uno de los cuales corresponde un apartado en este epígrafe,

##### **5.4.1 Estudio del reactor isotérmico de Gibbs**

En este estudio se ha planteado la variación de la temperatura y la presión de operación del reactor, frente a numerosas variables que se comentarán a continuación. El objetivo de este estudio consiste en simular el proceso en condiciones de presión y temperatura propias de catalizadores y ver el efecto de estas variables sobre la producción de amoníaco y el gasto energético del proceso. La utilización de nuevos catalizadores que trabajan a menos temperatura supone mayores tasas de conversión en condiciones de equilibrio y en consecuencia es esperable que lleven a menores gastos energéticos (OPEX aprovisionamiento energético) aunque mayores costes en el propio catalizador. En cualquier caso, estos catalizadores también es esperable que

tengan una mayor robustez ante situaciones no estacionarias de funcionamiento a paradas que tienen interés en la integración con producción de electricidad renovable.

Las variaciones de temperatura elegida van desde los 300°C hasta los 600°C, con 6 intervalos de estudio. Las variaciones de presión van desde los 100bar hasta los 250bar, también con 6 intervalos. Los rangos de estudio de estas dos variables se han elegido a partir de los experimentos recopilados y analizados en el estudio de catalizadores, tanto tradicionales como novedosos. El *flash*, que es el otro equipo a estudiar, se mantiene constante en las condiciones de operación, -23°C y 100bar en este estudio paramétrico asociado al catalizador.

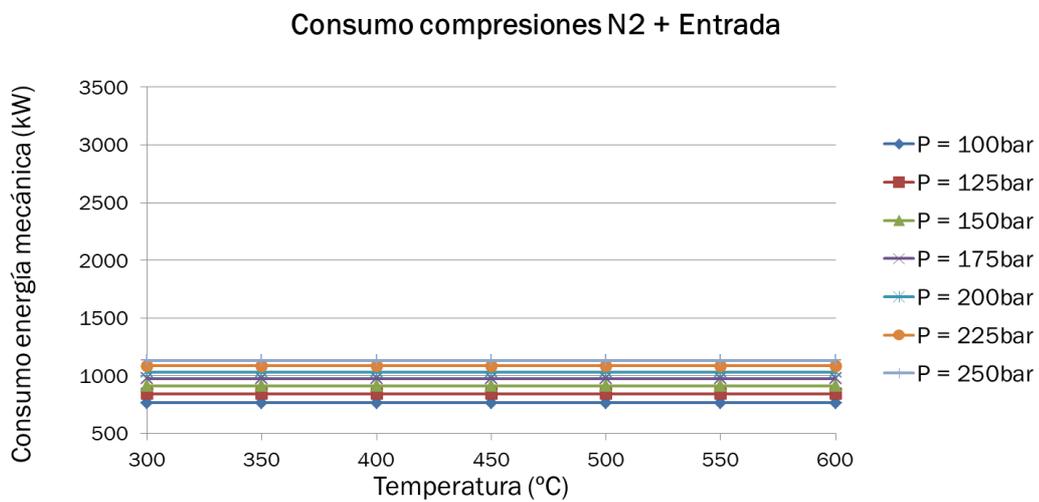


Figura 19. Consumo energético de las compresiones de la entrada de nitrógeno y la mezcla de entrada.

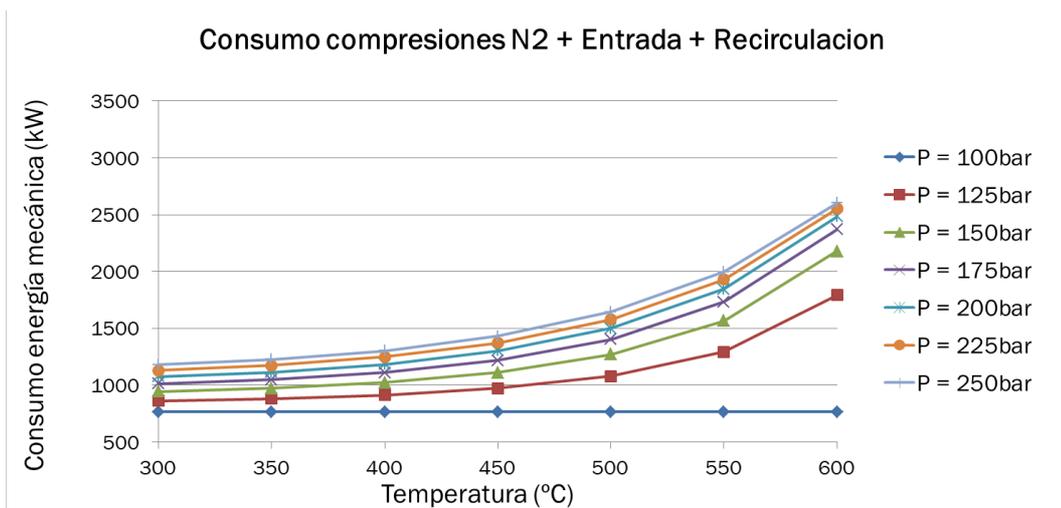


Figura 20. Consumo energético de las compresiones de la entrada de nitrógeno, la mezcla de entrada y la recirculación.

La primera variable estudiada, representada en las dos figuras anteriores, corresponde al consumo energético mecánico debido a los compresores. Como se puede observar en la *Figura 19*, el consumo de los compresores de la entrada de nitrógeno y la mezcla se mantiene constante; solo se modifica al variar la presión de operación en el análisis paramétrico. La alimentación de reactivos es constante en todo momento, por lo que, el consumo en la compresión de nitrógeno y la entrada se mantiene constante para un nivel de presión en el reactor dado. El último compresor de la mezcla varía al ir modificando la presión de operación, fijada sobre este equipo, y a partir del cual se fija también la presión de recirculación, que será la misma.

La compresión de recirculación se ve modificada con la presión y temperatura, ya que al aumentar la presión y disminuir la temperatura en el reactor, la conversión aumenta y por tanto el flujo que atraviesa este compresor es menor, reduciendo el trabajo que realiza. Asimismo, existe un efecto opuesto ya que, un aumento de presión, además de suponer un aumento de conversión, también supone un incremento del trabajo que realiza el compresor. Esta variable también se verá afectada a partir de las condiciones de operación del *flash*, que en este caso se mantienen constantes.

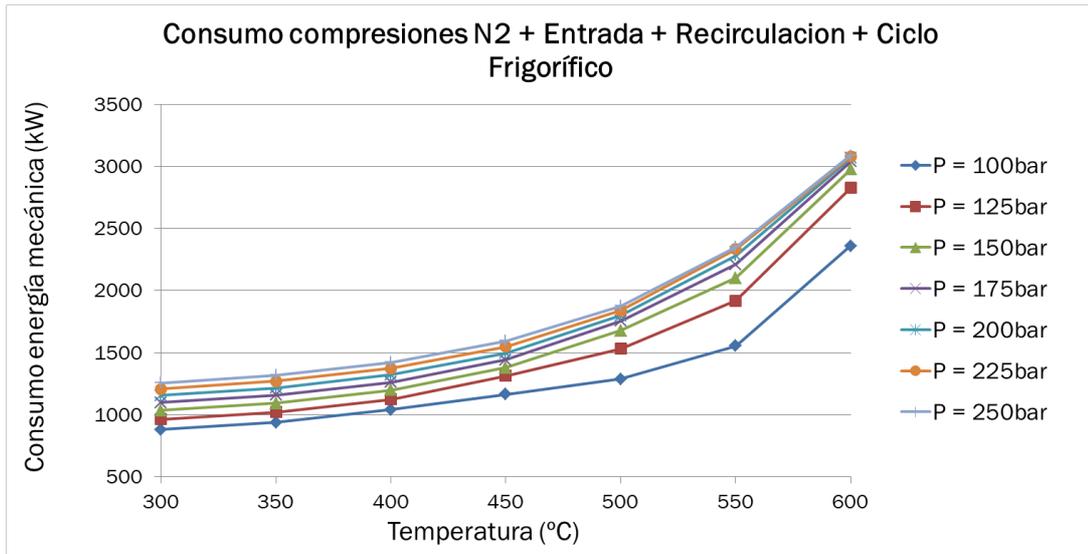


Figura 21. Consumo energético de las compresiones de la entrada de nitrógeno, la mezcla de entrada, la recirculación y el ciclo frigorífico.

También, se ha querido estudiar cómo afecta el consumo del compresor del ciclo frigorífico en este estudio, representado en la *Figura 21*. Este consumo se ha calculado a partir del *COP* (*Coefficiente of Performance*) del refrigerante utilizado, que en este caso es  $NH_3$ . Se ha obtenido de la bibliografía que para este refrigerante el *COP* cuenta con un valor de 3.37 [36], y mediante la definición del mismo se puede calcular el trabajo realizado por el compresor:

$$COP_{NH_3} = \frac{\dot{Q}_{evaporador}}{\dot{W}_{compresor}} \rightarrow \dot{W}_{compresor} = \frac{\dot{Q}_{evaporador}}{COP_{NH_3}}$$

También se ha calculado el calor de salida del compresor, a partir de la definición de una máquina frigorífica:

$$\dot{Q}_{condensador} = \dot{W}_{compresor} + \dot{Q}_{evaporador}$$

\*sobre estos cálculos se hará una explicación más detallada en 5.5Otros modelos

A continuación se presentan los consumos energéticos de los tres equipos involucrados en el ciclo frigorífico.

Calor recogido en el evaporador desde el *flash*

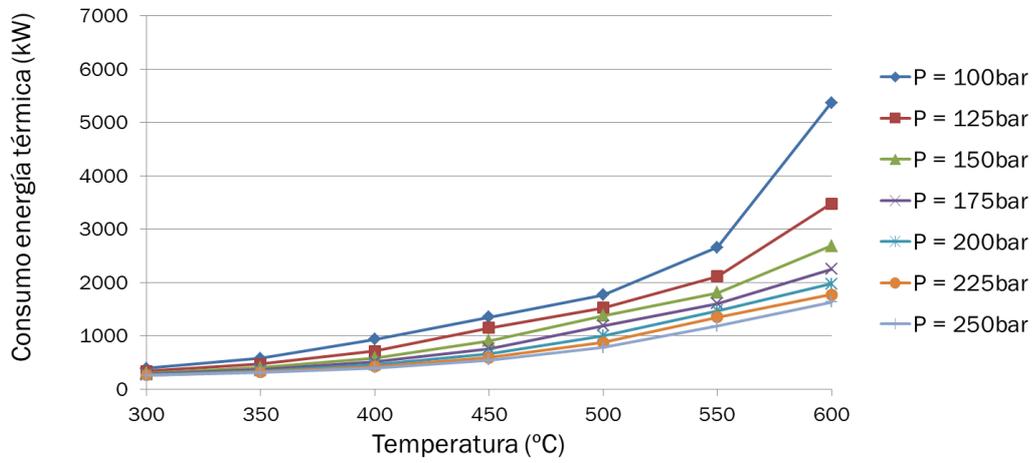


Figura 22. Consumo de energía térmica calculado en el evaporador del ciclo frigorífico.

Calor entregado por el condensador al agua de refrigeración

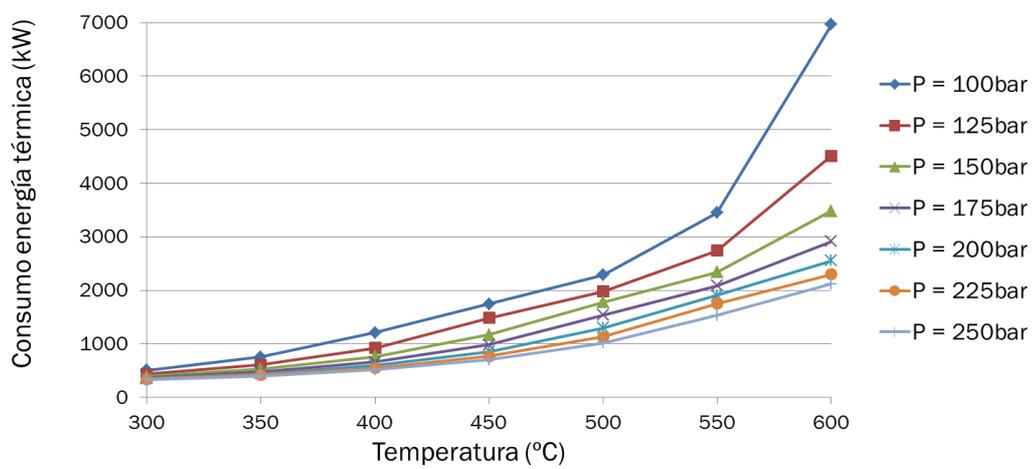


Figura 23. Consumo de energía térmica calculado en el condensador y exportado al agua de refrigeración.

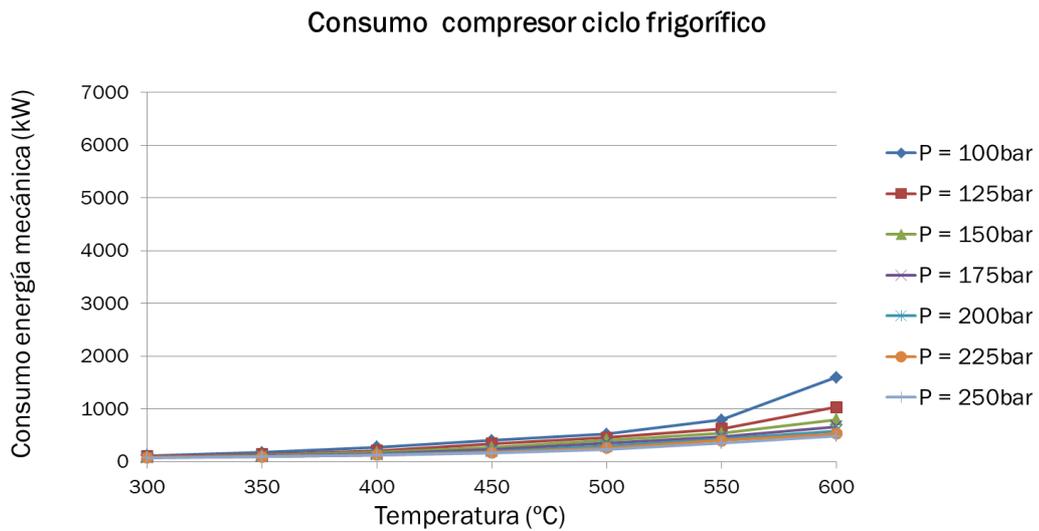


Figura 24. Consumo de energía mecánica calculado en el compresor del ciclo frigorífico.

En cuanto a consumos energéticos, también se ha estudiado la torre de refrigeración que enfría el agua procedente de los enfriamientos intermedios en las compresiones, el preenfriamiento anterior al *flash* y el calor exportado desde el condensador del ciclo frigorífico hasta el agua de refrigeración.

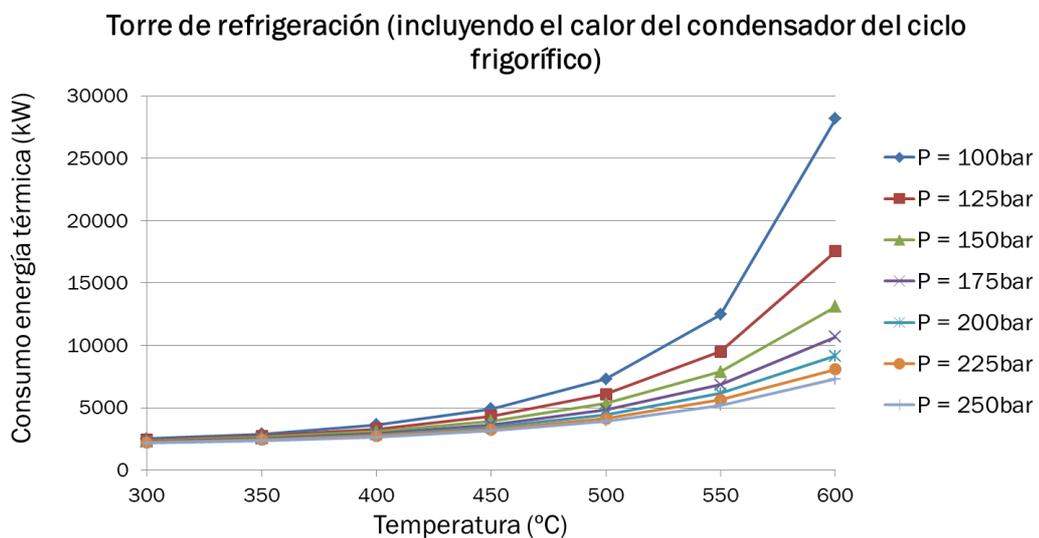
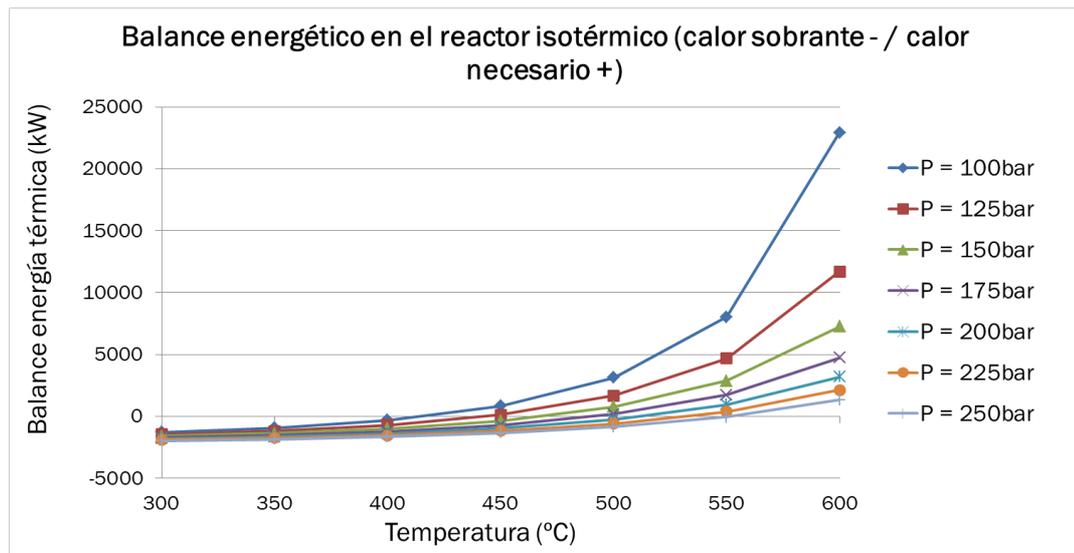


Figura 25. Evacuación de energía térmica calculado en la torre de refrigeración.

En esta gráfica se observa como a mayores temperaturas en el reactor hay

mayores requerimientos energéticos para enfriar hasta una misma temperatura. Se puede comprobar como a menores presiones, los requerimientos energéticos en la torre de refrigeración son mayores.

Además, se ha realizado el estudio energético del reactor, que al ser isotérmico, el calor generado debido a la exotermicidad de la reacción se aprovecha para precalentar la corriente de entrada.



**Figura 26. Balance energético del reactor isotérmico en el que se observa si es necesario retirar o aportar calor.**

En la *Figura 26* se observa como a menores temperaturas, la conversión es mayor y por tanto también el calor de reacción generado en el reactor. Este calor exportado para precalentar la corriente de entrada es mayor que el necesario para alcanzar la temperatura de operación en el reactor, que adicionalmente es menor, por lo que será necesario retirarlo. Para retirar este calor se plantea la posibilidad de evacuarlo a través de la torre de refrigeración.

Por el otro lado, al aumentar las temperaturas y disminuir el grado de conversión en condiciones de equilibrio, la conversión disminuye y con ella el calor obtenido de la reacción. Esto supone que será necesario un aporte extra de calor para alcanzar la temperatura de operación a la entrada. Dado su nivel térmico, este aporte extra de calor se podría hacer a partir de un quemador en el que se quemase hidrógeno.

Otra variable importante a tener en cuenta, y que está directamente relacionada con el consumo en el compresor de la recirculación, es el

porcentaje de recirculación. Este porcentaje ha sido calculado mediante el cociente del flujo recirculado y el flujo total de entrada al reactor.

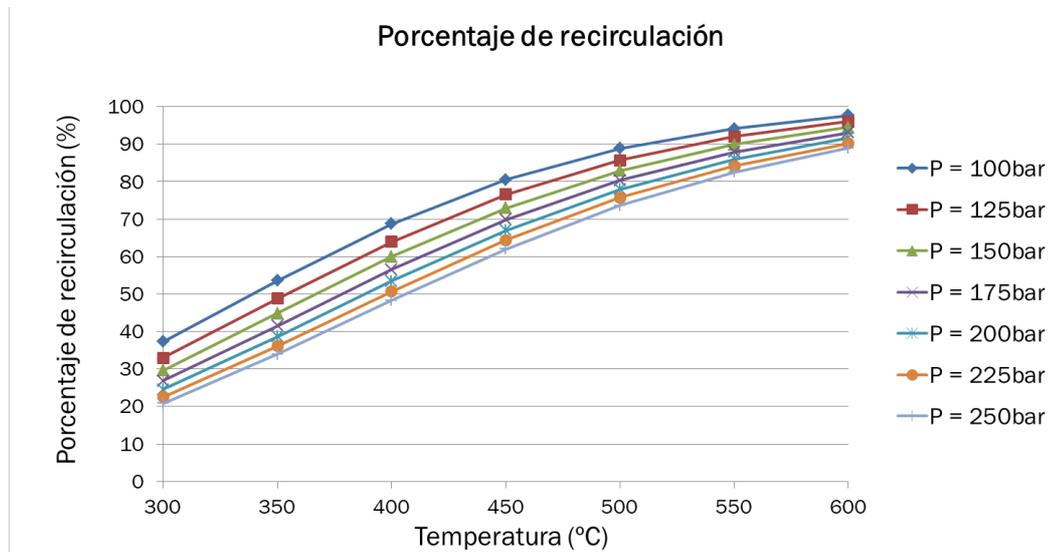


Figura 27. Porcentaje de recirculación a diferentes presiones y temperaturas de operación en el reactor.

En la *Figura 27* se observa como a menores temperaturas de operación, la conversión es mayor, por lo que será necesario recircular menos caudal. Al recircular menos flujo, el consumo de energía mecánica en ese compresor disminuye de forma acusada. Cuando sube la presión, aunque se recircula también menos cantidad por una mayor tasa de conversión, el efecto de disminución del trabajo en el compresor de recirculación no es tan marcado por cuanto también sube la relación de compresión en el compresor.

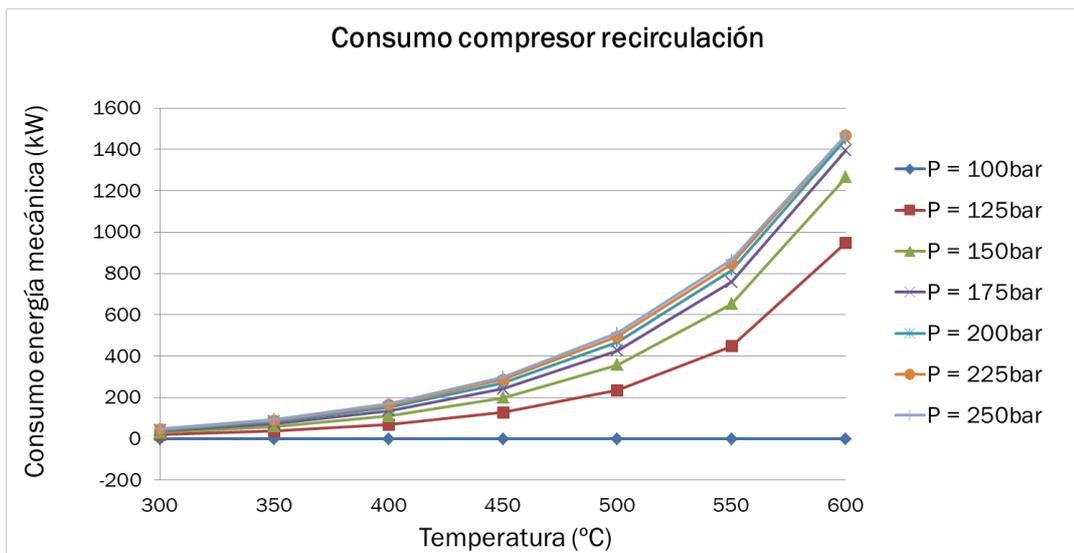


Figura 28. Consumo de energía mecánica calculado en el compresor de recirculación.

\*la línea inferior correspondiente a una presión de 100bar en el reactor se mantiene nula porque esta es equivalente a la de operación en el flash, y, por lo tanto, a la de entrada al compresor de recirculación.

Por último, destacar que la fracción molar de  $\text{NH}_3$  a la salida del reactor, que como ya se ha comentado en 5.1 Descripción del proceso de producción de amoníaco verde, se ve favorecida a disminuciones de temperatura y aumentos de presión, como se puede apreciar en la Figura 29.

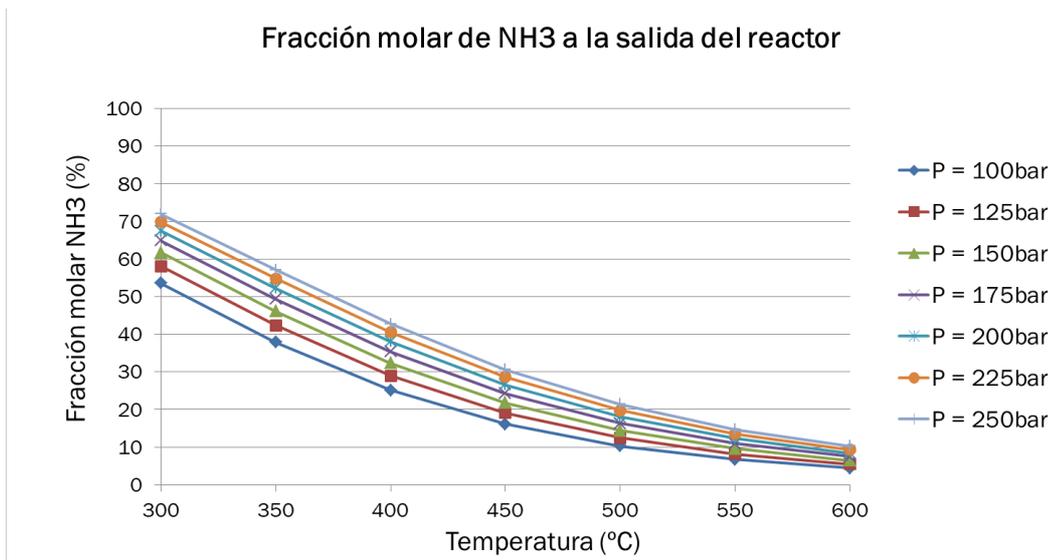


Figura 29. Fracción molar de amoníaco a la salida del reactor.

#### 5.4.2 Estudio del *flash*

El principal objetivo de este estudio es evaluar, para diferentes condiciones factibles en el reactor a partir del desarrollo de nuevos catalizadores, la separación conseguida en el *flash*.

En el estudio del *flash* se van a realizar cuatro ensayos diferentes. El primero de ellos a partir de las condiciones de operación tradicionales del proceso Haber-Bosch, a 500°C de temperatura y 200bar de presión. El resto comprenderán diferentes catalizadores encontrados en la bibliografía que permiten reducir las condiciones de operación (P y T) en el reactor frente a las tradicionales y así mejorar la limitación de conversión consecuencia del equilibrio químico de la reacción.

Se van a realizar estudios en el *flash* a bajas temperaturas (-70°C y -10°C), por lo que el refrigerante R717 utilizado en el apartado anterior ya no es válido y hay que utilizar otro. El R-23 condensa a -83°C a presión atmosférica y resulta válido para el estudio paramétrico planteado, con un COP equivalente a 2.8 [37]. Por lo tanto, en ambos casos se va a estudiar un rango de temperaturas entre -70°C y -10°C, con 7 intervalos. A continuación, se presenta el diagrama presión-entalpía de este refrigerante en la *Figura 30*.

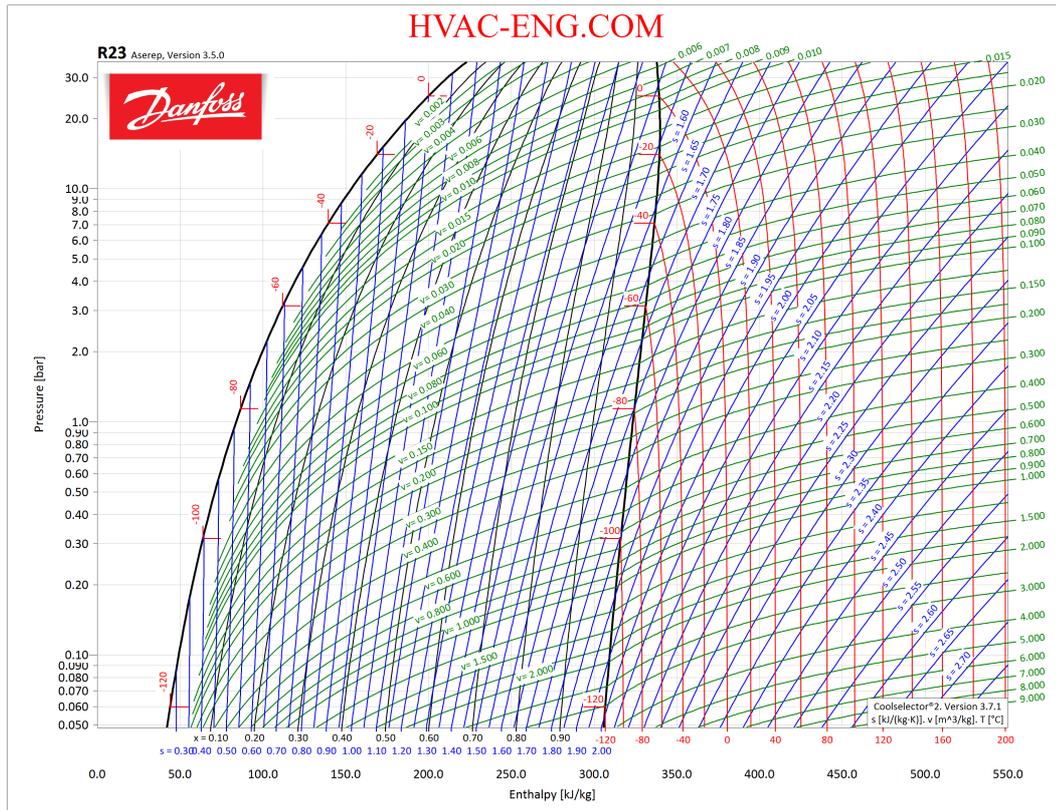


Figura 30. Diagrama presión-entalpía del refrigerante R-23 [38].

En este apartado se han escogido unos catalizadores a partir de óxido de hierro, como los tradicionales, pero con variaciones en el promotor y el soporte realizado como se verá en *4 Estudio de los catalizadores utilizados en la síntesis de amoníaco*. Los mayores avances en catalizadores provienen de la modificación del promotor o soporte del óxido de hierro. La selección realizada se presenta en formato tabla resumen en la *Tabla 8*.

Tipo de catalizador	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Porcentaje de NH <sub>3</sub> a la salida [v/v %]
		T [°C]	P [bar]	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.4% CaO, 0.6% K <sub>2</sub> O, 0.34% SiO <sub>2</sub> , 0.3% MgO	425	150	20.8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.1% CaO, 0.58% K <sub>2</sub> O, 0.33% SiO <sub>2</sub> , 0.3% MgO	425	150	21.0

Tipo de catalizador	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Porcentaje de NH <sub>3</sub> a la salida [v/v %]
		T [°C]	P [bar]	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.1% CaO, 0.58% K <sub>2</sub> O, 0.39% SiO <sub>2</sub> , 0.4% MgO, 0.5% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	425	150	21.1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K, Ca, 0.6% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	150	18

Tabla 8. Selección de catalizadores para realizar los estudios paramétricos en el flash.

Se van a ir planteando las diferentes variables en una gráfica comparativa que presenta todos los casos. El título principal del cuadro corresponde a la variable estudiada, y el título por encima de cada gráfica corresponde a las condiciones utilizadas en el reactor para cada uno de los catalizadores. Las variables P y T representadas en las gráficas corresponden con las condiciones de funcionamiento del *flash*.

Primeramente, se ha estudiado el grado de separación obtenido mediante la fracción molar de amoníaco en la corriente de salida de vapor del *flash*, que es la variable principal de estudio.

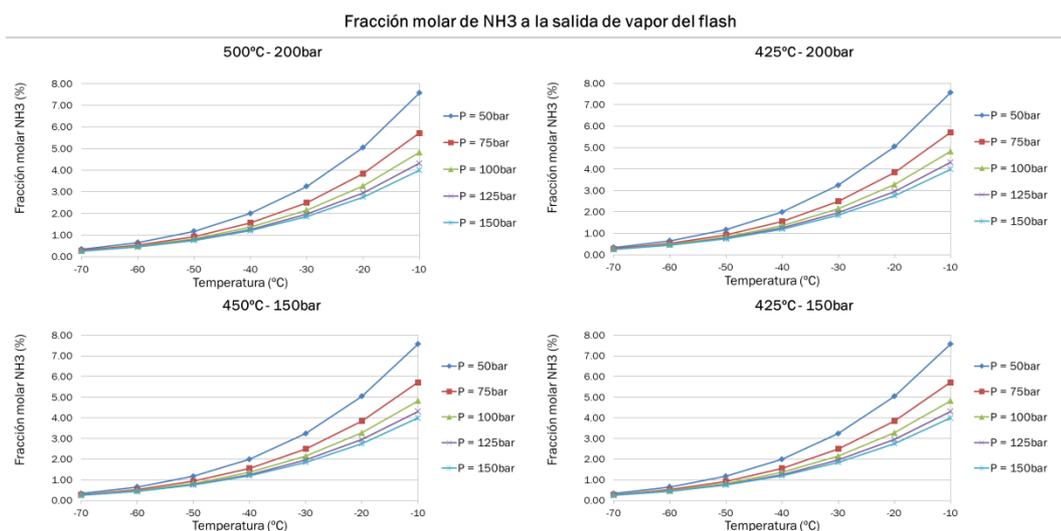
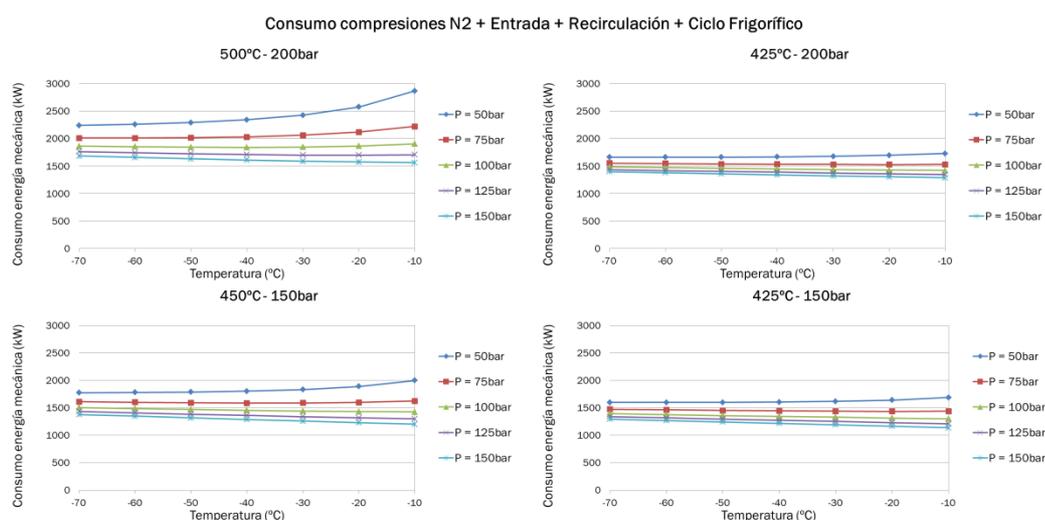


Figura 31. Fracción molar de NH<sub>3</sub> a la salida de vapor del flash.

En la *Figura 31* se observa como el grado de separación obtenido en el *flash* se mantiene invariable al modificar las condiciones en el reactor. Sin embargo, para las condiciones del flash la separación se ve favorecida a mayores presiones y menores temperaturas en el mismo, reduciendo a su vez el porcentaje de recirculación y optimizando el proceso en su conjunto. Asimismo, habría que tener en cuenta que una disminución de temperatura en el *flash* implica mayores costes en el ciclo frigorífico, al tratarse de condiciones más exigentes; un aumento de presión en el *flash* supondría una menor relación de compresión en el compresor de recirculación



**Figura 32. Consumo de energía mecánica debido a todas las compresiones en cada caso.**

En esta gráfica se observa el consumo derivado de todos los compresores implicados en el proceso. Las mayores variaciones se presentan en el compresor de recirculación y en el del ciclo frigorífico, ya que las compresiones de nitrógeno y la mezcla de entrada permanecen prácticamente constantes. Se observa como el consumo de energía mecánica disminuye para condiciones favorables en el reactor, al disminuir la temperatura el porcentaje de recirculación será menor. Además, para una menor presión en el reactor, la relación de compresión será también menor y con ello el consumo.

En cuanto a las condiciones del *flash*, a menores temperaturas, el consumo disminuye al separar más amoníaco y disminuir el porcentaje de recirculación. A mayores presiones en el *flash*, el consumo se minimiza al disminuir la relación de compresión en el compresor de recirculación.

Calor recogido en el evaporador desde el flash

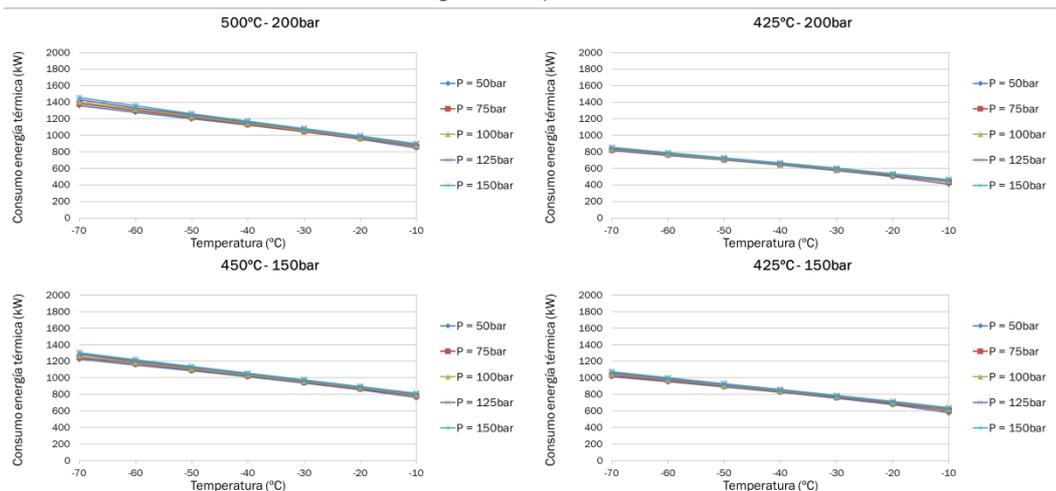
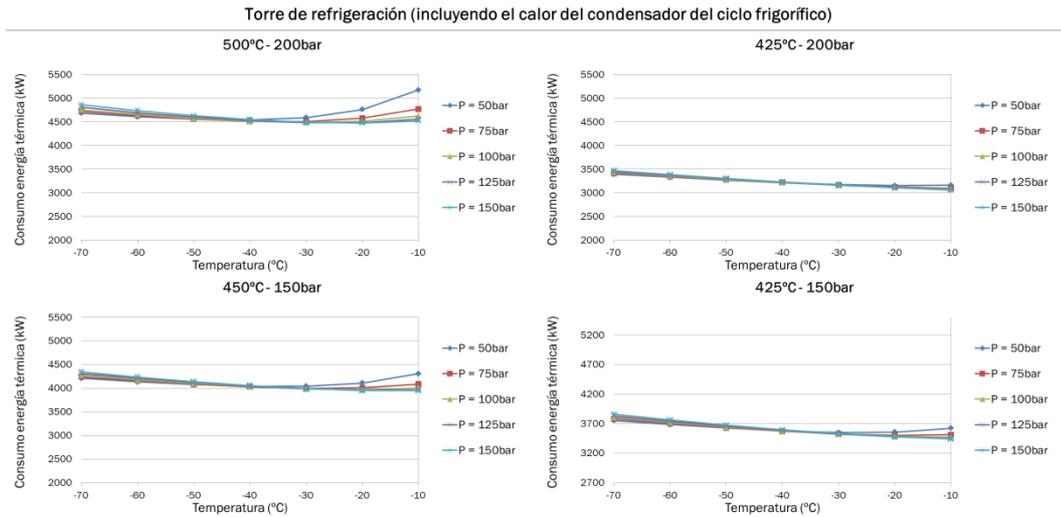


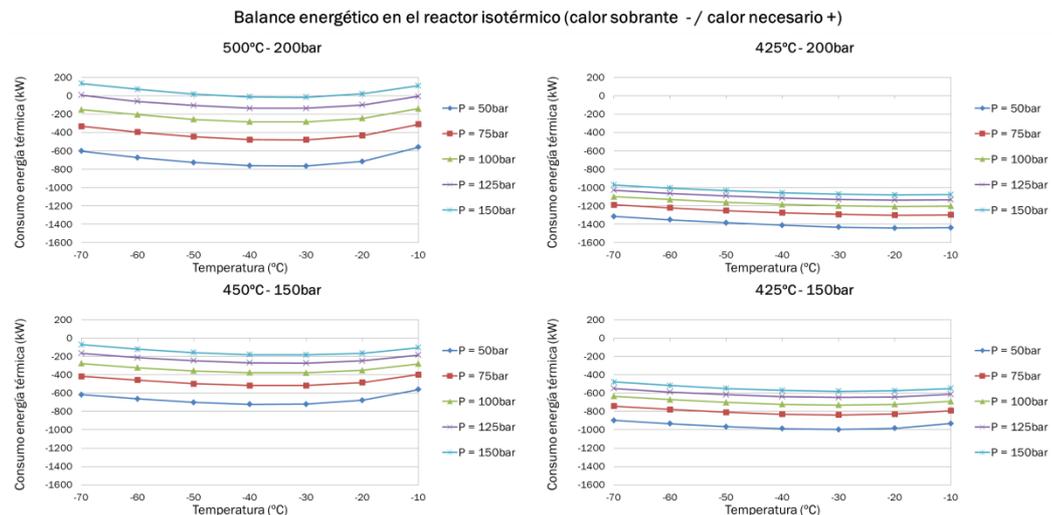
Figura 33. Variación del flujo de calor desde el flash hasta el evaporador.

En la anterior gráfica se ha estudiado el calor que recibe el evaporador desde el *flash*. Este calor aumenta a medida que lo hacen las condiciones del reactor y es muy sensible a cambios de temperatura. Una disminución de temperatura en el reactor implica menor calor que llega al evaporador, y por consiguiente menor consumo en el ciclo frigorífico y menor calor exportado por el condensador hasta el agua de refrigeración. Este calor apenas se ve modificado al cambiar la presión del *flash*. Sin embargo, cuanto menor es la temperatura del *flash*, mayor es la diferencia de temperaturas con respecto a la corriente de entrada y por lo tanto, el flujo de calor. En condiciones de temperaturas altas en el separador del flash, aunque el consumo es menor, la separación es mucho menor no aprovechándose las condiciones favorables en el reactor.



**Figura 34. Consumo de energía térmica en la torre de refrigeración.**

En la *Figura 34* se observa el consumo de energía térmica de la torre y en ella se observa como las mayores modificaciones se deben a la variación de las condiciones del reactor y no del *flash*. Cuanto menor es la temperatura del reactor, y mayor es la presión, menor son los requerimientos energéticos de la torre.



**Figura 35. Balance energético del reactor resultante del calor de reacción generado en el mismo y el requerimiento de calor a la entrada.**

El efecto de la temperatura del *flash* es muy pequeño en relación al balance térmico del reactor. En el caso de la presión, para una misma temperatura del *flash*, un descenso en la presión conlleva una menor tasa de separación y en consecuencia mayores necesidades energéticas en el reactor para calentar el amoniaco que vuelve a entrar en el reactor por no haberse separado y se comporta como inerte.

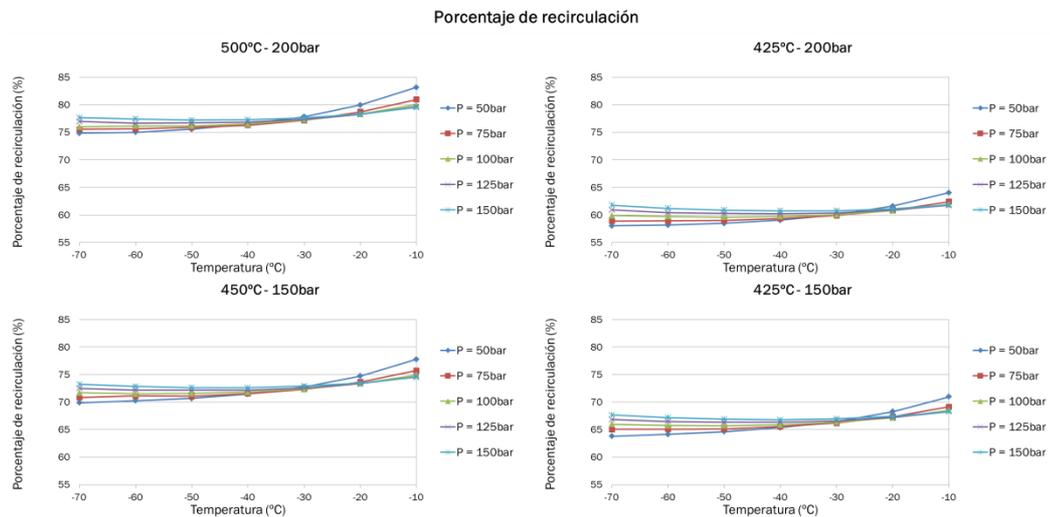
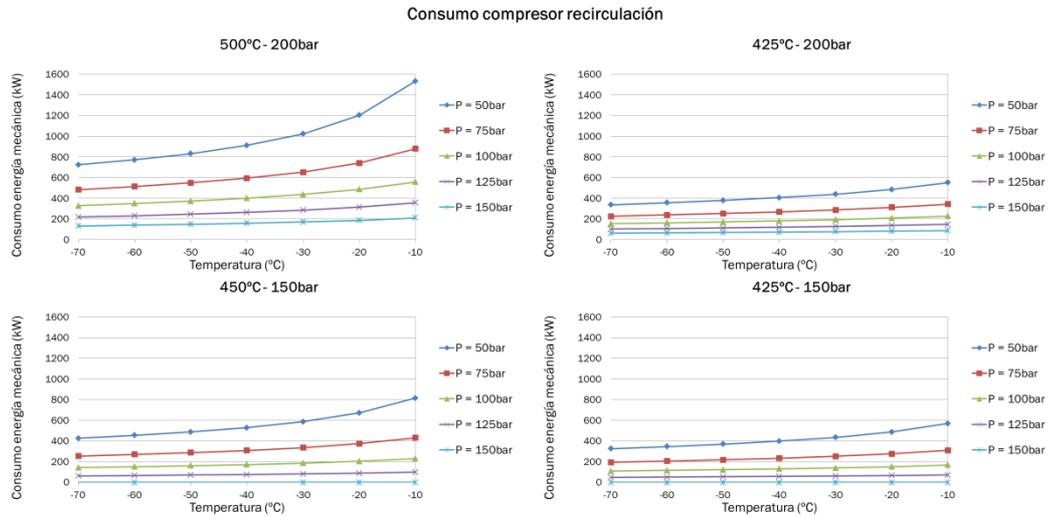


Figura 36. Porcentaje de recirculación tras la separación del amoniaco.

Del análisis del porcentaje de recirculación puede concluirse que a menores temperaturas y mayores presiones en el reactor la reacción se favorece y se recircula menos. Sin embargo, al variar las condiciones del *flash* se observa como la curva presenta un punto singular. Antes de alcanzar los  $-30^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, el porcentaje de recirculación se minimiza con una presión menor en el *flash*, pero a partir de esta temperatura, ocurre el efecto contrario. Esta variable está directamente relacionada con el consumo de energía mecánica del compresor de recirculación, como se aprecia en la *Figura 37*.



**Figura 37. Consumo de energía mecánica en el compresor de recirculación.**

Por último, para estudiar el grado de separación del amoníaco, que se mantiene constante para diferentes condiciones en el reactor. En el flash, el grado de separación se ve favorecido a menores temperaturas y menores presiones como se muestra en la ***¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..***

## 5.5 Otros modelos

En este modelo de simulación se plantea un proceso de producción más parecido al modelo real de operación. Sobre él se ha modificado la fase de reacción, desde la mezcla de la alimentación fresca y la recirculación hasta la corriente previa a la condensación y separación, incluyendo el quemador sobre el que se ha hablado anteriormente, y el ciclo frigorífico que permite extraer el calor del separador-condensador. También se comentará de manera más ampliada la integración energética realizada en el proceso, tanto la compartida con el modelo inicial como el ciclo de agua de refrigeración, y el ciclo frigorífico y el quemador que no se presentan en el modelo inicial.

Como se hizo para el modelo del reactor isotérmico, se presenta el diagrama de simulación del proceso completo a continuación para tener una visión global. Posteriormente se irán desarrollando cada una de las fases en las que se divide.



## Modelo de reactores adiabáticos en serie

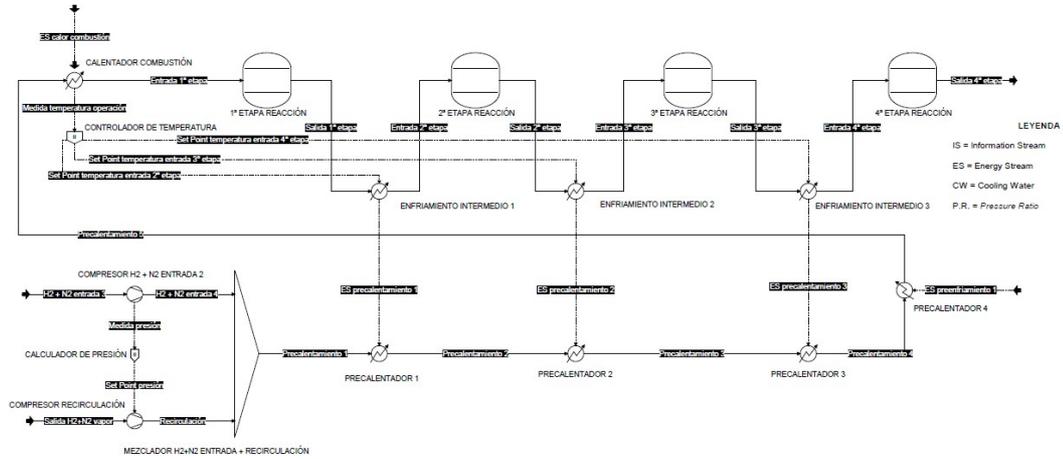


Figura 39. Diagrama de simulación de la fase de reacción para el modelo de reactores en serie.

En este modelo se utilizan 4 reactores adiabáticos en serie, según lo consultado en bibliografía [35], tras cada cual se realiza un enfriamiento intermedio que devuelve la temperatura a su valor de operación y que son integrados energéticamente con la alimentación a la entrada mediante 4 intercambiadores de calor. De esta forma se puede precalentar la mezcla antes de entrar al primer reactor, aprovechando el calor de reacción. Esta integración es equivalente al calor extraído del reactor isotérmico de Gibbs y aportado a la corriente de entrada en el modelo inicial explicado en el apartado 5.3. En este modelo los reactores utilizados siguen siendo de equilibrio de Gibbs adiabáticos (en vez de isotérmico).

## Modelo de quemador de H<sub>2</sub>

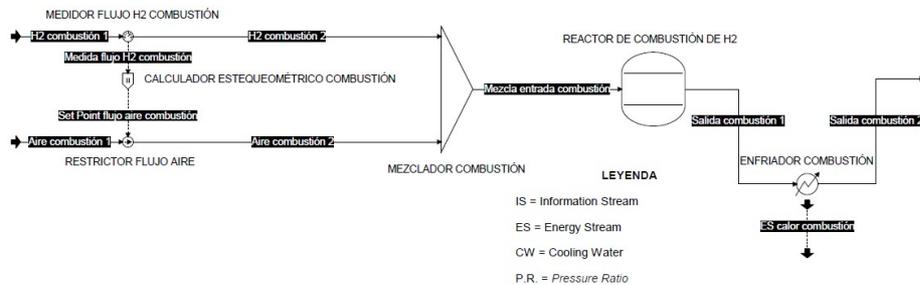


Figura 40. Diagrama de simulación del quemador utilizado para aportar el calor necesario

hasta alcanzar la temperatura de operación a la entrada del reactor

Tras el último precalentamiento al no contar con una tasa de conversión tan elevada como en el caso del reactor isotérmico ideal, no se consigue alcanzar los 500°C en la recuperación de calor, sino 470°C aproximadamente. Por ello, es necesario considerar un aporte de calor externo. Para ello se plantea la combustión del hidrógeno con aire en un quemador, que se presenta en la *Figura 40*, y aprovechar el calor de los humos de combustión. Se plantea el uso de H<sub>2</sub> procedente del electrolizador inicial como combustible para evitar el uso de combustibles fósiles. Una corriente de hidrógeno proveniente del electrolizador y otra corriente de aire, compuesta por 79% de nitrógeno y un 21% de oxígeno se mezclan para entrar en el quemador. La relación de dosados (proporción aire/H<sub>2</sub>) se plantea de forma que el aire entre en exceso para que la conversión del hidrógeno sea completa y la temperatura a la salida del quemador ronde los 800-900°C, valores de temperatura soportados por los equipos de intercambio de calor actuales. Esta reacción da lugar a una corriente de humos de combustión formada por agua y aire en exceso no reaccionado que, al introducirse en un cambiador de calor con la corriente de proceso, permite que esta última alcance los 500°C necesarios para la reacción. El reactor utilizado en este modelo es de conversión fija, del 100% para el hidrógeno.

A la salida del último reactor de síntesis de amoníaco, se tiene una corriente con un 22% de amoníaco en masa, y el resto de reactivos que no se han convertido. La conversión de esta reacción es baja, debido a la no espontaneidad de la misma y los elevados requerimientos energéticos que necesita para que tenga lugar.

La integración energética es esencial en cualquier proceso con el objetivo de ahorrar energía y disminuir los costes. Este proceso es característico debido a que cuenta con numerosas refrigeraciones, enfriamientos intermedios en las compresiones y en la fase de compresión, además, de la torre de refrigeración, y tan solo un calentamiento, justo a la entrada del primer reactor. Por esta razón, no sería efectivo realizar un análisis de *pinch* del proceso, ya que hay demasiadas corrientes que de las que hace falta extraer calor y tan solo una en la que aportarlo.

### **Modelo de torre de refrigeración**

Inicialmente, como se ha comentado en *5.3 Modelado del proceso usando un reactor isotérmico. Descripción y resultados*, entre cada dos compresiones

sucesivas se ha refrigerado hasta los 80°C, con el fin aumentar la densidad del fluido de proceso y disminuir costes en la compresión, además de para no sobrepasar el límite térmico a partir del cual el compresor se puede ver dañado. Para estas refrigeraciones, se ha planteado un ciclo cerrado de agua de refrigeración, procedente de una torre de refrigeración, que se ha simulado como un simple *cooler* que enfría el agua caliente hasta unos 25°C. Esta torre de refrigeración tiene implementada una bomba hidráulica que lleva el agua de refrigeración a 3bar y la distribuye por la planta; el consumo de esta bomba no se tiene en cuenta en los estudios realizados en *5.4 Análisis paramétrico del proceso*. Resultados al ser despreciables frente al consumo de los compresores.

Por otro lado, esta torre de refrigeración también alimenta el agua de refrigeración que atraviesa el cambiador para el segundo enfriamiento realizado a la salida del último reactor. Tras la salida del último reactor, hay que condensar y separar el amoniaco. Conviene enfriar esta corriente, previamente a la condensación, utilizando técnicas de integración energética, con el objetivo del ahorro energético y por tanto, económico.

Como la reacción es exotérmica, en cada reactor se habrá generado un calor de reacción que se traduce en un aumento de temperatura a la salida. Este calor se aprovecha de forma que cada enfriamiento intermedio en la fase de reacción, se integra energéticamente con el precalentamiento a la entrada del primer reactor, como se puede observar en el plano de simulación. A la salida del último reactor, la temperatura ronda los 520°C, por lo que se integra primero con el precalentamiento de la alimentación al primer reactor, disminuyendo la temperatura hasta unos 300°C. Posteriormente, esta corriente se integra con la corriente de agua de refrigeración mediante un cambiador de calor, provocando una disminución de temperatura de la corriente de proceso hasta los 35°C. Esta temperatura es adecuada para que no se disparen los requerimientos energéticos para condensar hasta los -23°C mediante el ciclo frigorífico.

## Modelo del ciclo de refrigeración para el flash

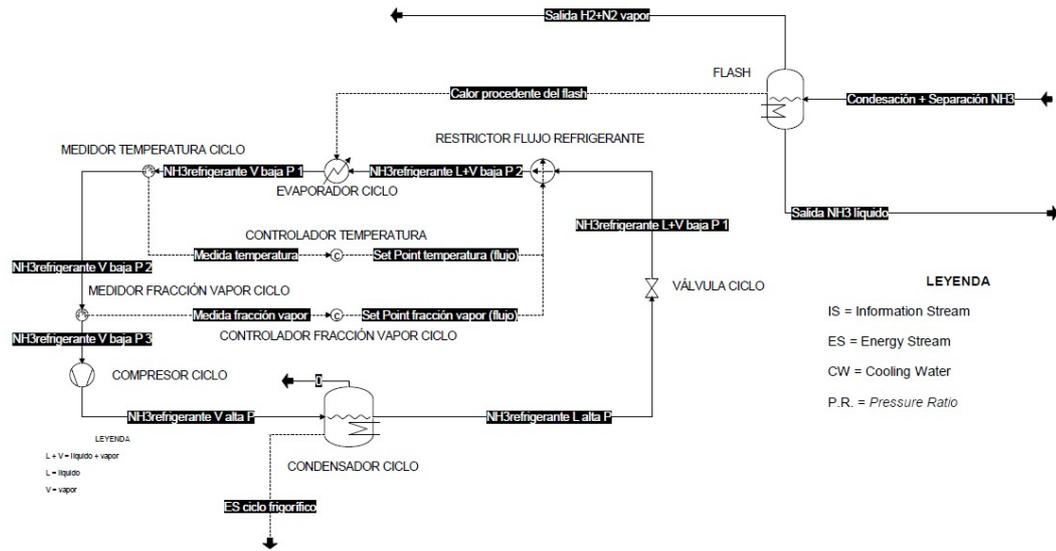


Figura 41. Diagrama de simulación del ciclo frigorífico utilizado para retirar el calor del flash y condensar el amoníaco.

En el ciclo frigorífico que se observa en la *Figura 41* se ha partido de un refrigerante R717, formado por amoníaco puro, de forma que se pueda aprovechar el producto final del proceso. Se ha observado el diagrama presión - entalpía de esta sustancia, que se adjunta en la *Figura 42*.

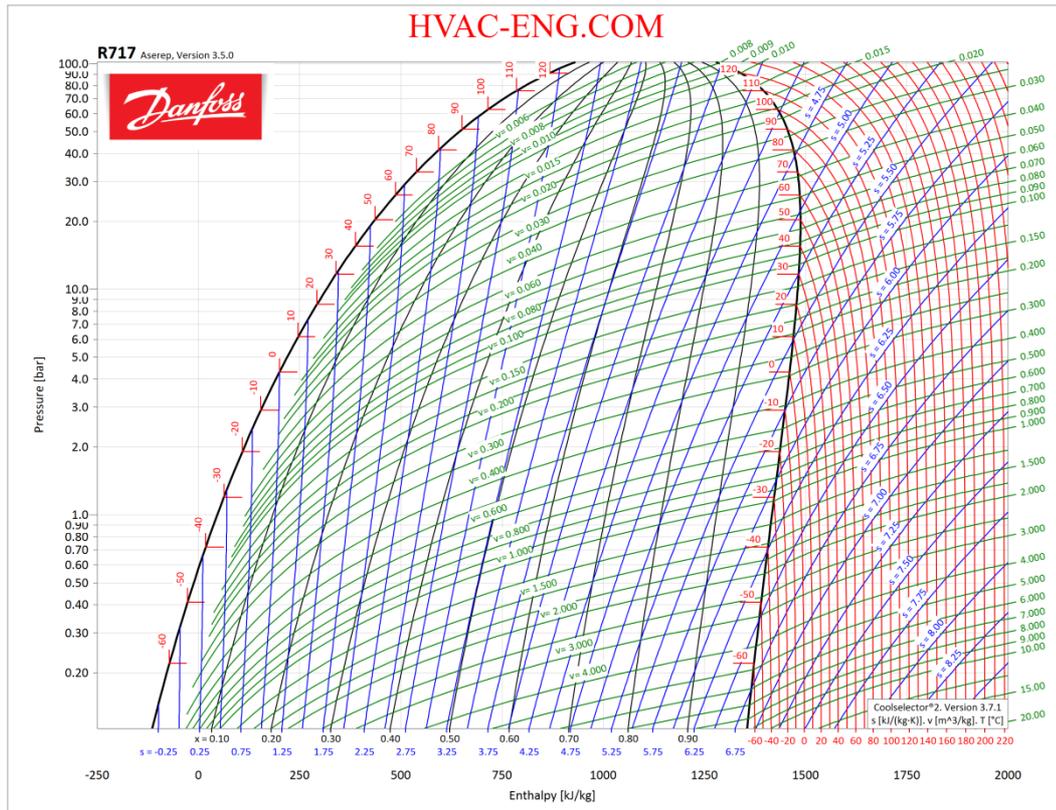


Figura 42. Diagrama presión - entalpía del refrigerante R717 [38].

Se ha partido de la base en la cual el calor que se retira en el *flash* condensador – separador se aporta directamente al evaporador del ciclo frigorífico. El *flash* opera a una temperatura de  $-23^{\circ}\text{C}$ , por lo que será necesario que el refrigerante esté condensando a una temperatura de por lo menos  $10^{\circ}\text{C}$  por debajo. El refrigerante R717 condensa a presión ambiente a  $-33.5^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, por lo que la diferencia de temperaturas supera los  $10^{\circ}\text{C}$  y es un refrigerante válido.

En cuanto al condensador, se presupone que este condensador descarga al ambiente y más concretamente, al agua de refrigeración, por lo que, planteando una temperatura máxima en verano de unos  $25^{\circ}\text{C}$  y una temperatura mínima en invierno de  $10^{\circ}\text{C}$ . Estos valores se han escogido a partir de temperaturas medias en España y claramente dependen de la localización de la planta. Suponiendo el caso más crítico, que será el de la temperatura máxima en verano, la temperatura a la que condensa este equipo debe estar alrededor de los  $35^{\circ}\text{C}$ , de forma, que, aunque la temperatura del agua de refrigeración sea menor que los  $25^{\circ}\text{C}$  establecidos en verano, el flujo de calor se siga transmitiendo desde el condensador hasta el ambiente. A esta temperatura, la presión de condensación del refrigerante R717 es 14bar.

En la simulación del ciclo frigorífico se han implementado algunas estrategias complejas de control a partir de las cuales se calculado el flujo necesario para absorber el calor procedente del *flash* y así obtener vapor saturado a la salida del evaporador. En estas estrategias se ha medido la fracción de vapor y la temperatura a la salida, y se han fijado unos puntos de consigna de forma que se obtenga vapor saturado mediante la modificación del flujo (fracción de vapor igual a 1 y temperatura equivalente a la de condensación, la de la entrada).

Además, se han realizado algunos cálculos, ya explicados en 5.4 *Análisis paramétrico del proceso. Resultados*, en los que a partir del COP (Coefficient of Performance) del refrigerante R717, que tiene un valor de 3.37 [36], y el calor introducido al evaporador (999.301 kW), se calculan tanto el trabajo realizado por el compresor como el calor de salida en el condensador. A continuación se realizan los cálculos utilizados en las condiciones normales de operación del reactor (200bar y 500°C) y del *flash* (-23°C y 100bar):

$$COP_{NH_3} = \frac{\dot{Q}_{evaporador}}{\dot{W}_{compresor}} \rightarrow \dot{W}_{compresor} = \frac{\dot{Q}_{evaporador}}{COP_{NH_3}} = \frac{999.201}{3.37} = 296.5 \text{ kW}$$

$$\dot{Q}_{condensador} = \dot{W}_{compresor} + \dot{Q}_{evaporador} = 296.5 + 999.201 = 1295.701 \text{ kW}$$

## 5.6 Integración del proceso en su conjunto con plantas de generación de electricidad renovable que producen H<sub>2</sub> mediante electrólisis

En este apartado se va a tratar de realizar un cálculo sencillo de las necesidades energéticas implicadas en este proceso. Se ha planteado un electrolizador que produce 10340 kg/día de hidrógeno, con una capacidad de 24MW [33].

Hay que tener en cuenta la intermitencia de las energías renovables, ya que no es factible que cada vez que estas no generen electricidad se pare el proceso completo de producción de amoniaco. Se consideran dos conceptos esenciales en cuanto a la intermitencia, la potencia instalada o carga nominal, que sería la producción total de la planta de producción de electricidad si operase el 100% del tiempo, y el factor de carga, que da un valor real de la efectividad de la planta en sí. Concretamente, el factor de carga es el cociente de la energía eléctrica producida en un año y la energía eléctrica que produciría estando al 100 % de potencia durante un año. A continuación, en la *Figura 43* se observan los diferentes recursos a partir de los que se produce energía eléctrica y su factor de carga correspondiente.

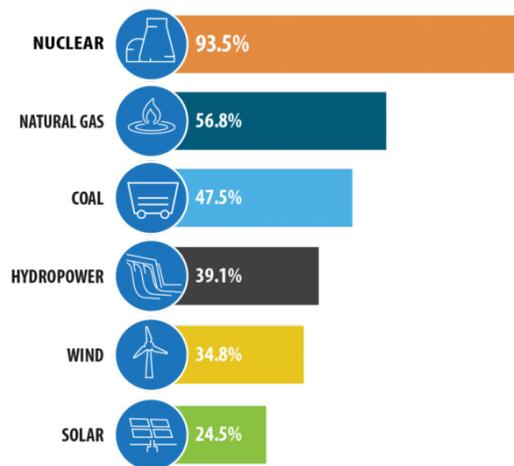


Figura 43. Valor medio del factor de carga para los diferentes recursos de producción de energía eléctrica [39].

Si planteamos una planta de producción de electricidad a partir de energía solar y eólica, tendríamos un factor de carga medio de 29.65%. En esta planta se pueden plantear distintos modos de funcionamiento:

- plantear una planta de producción de electricidad a partir de energías renovables con una potencia instalada de forma que, incluso teniendo en cuenta su factor de carga (29.65%) pueda abastecer la potencia del electrolizador (24MW). Para ello sería necesario una planta con una potencia de  $\frac{24MW}{0.2965} = 81MW$ . Además, también sería necesarios sistemas de almacenamiento de energía eléctrica mediante baterías que puedan recoger el exceso cuando la planta produzca en su máximo y sobrepase las necesidades del electrolizador.
- la otra opción es implantar una planta de producción de electricidad con una carga nominal equivalente a la potencia del electrolizador, 24MW. De esta forma, cuando la planta opere en su máximo de producción será la electricidad producida será suficiente para que el proceso opere en continuo. Sin embargo, teniendo en cuenta la intermitencia la energía renovable hay que tener un excedente de energía listo para cuando la planta baje la producción de electricidad.
  - o una de las formas de obtener este excedente de energía se puede obtener mediante el propio suministro de la red eléctrica, que teniendo en cuenta el factor de carga y estimaciones

medias, las renovables aportarían 7.12MW, por lo que habría que obtener un excedente desde la red eléctrica de:

$$24 - 7.12 = 16.88\text{MW}$$

- la otra forma sería plantear una reserva de almacenamiento de hidrógeno que entre directamente a proceso. En este caso se podrían obtener 3067.53kg/d a partir de renovables, por lo que sería necesario tener una reserva de hidrógeno de:

$$10340 - 3067.53 = 7272.47\text{kg/d}$$

Por otro lado, se pueden plantear las necesidades de energía eléctrica en el proceso en su conjunto, donde los principales consumidores serán los compresores. Para las condiciones normales de operación explicadas en el apartado 3.3 Modelo del proceso usando un reactor isotérmico, para el reactor 500°C y 200bar y para el *flash* -23°C y 100bar se ha calculado un consumo de energía mecánica en los compresores de 1797.59 kW, prácticamente 2MW. Teniendo una eficiencia del 90% en los motores eléctricos que impulsan estos compresores, se obtienen 1997.32 kW de energía eléctrica. Por lo que la planta de producción de electricidad deberá estar preparada para producir alrededor de 2MW extras, además del consumo en el electrolizador.



## 6 Conclusiones y trabajos futuros

### 6.1 Conclusiones

En relación con el análisis de la bibliografía referente a los catalizadores, tanto tradicionales como novedosos, se concluye que:

- El estudio y la implementación de nuevos catalizadores va a ser clave en el desarrollo de una producción sostenible en amoniaco a bajo coste. Se deberá priorizar, no solo que estos presenten una elevada actividad catalítica, y permitan trabajar a temperaturas menores para no ver limitado su grado de conversión por el equilibrio químico sino que también sean susceptibles a paradas y arranques ‘repentinos’ con el fin de complementar la intermitencia de las renovables. Actualmente, los mayores avances se están realizando en el desarrollo de promotores y soportes de los catalizadores tradicionales, en concreto, de óxido de hierro. Otros más novedosos como níquel, cobalto o rutenio, que cuentan con mejores propiedades que los tradicionales, están fase de investigación y desarrollo con pequeños procesos a escala piloto, tratando de reducir su coste. Todos los avances realizados en nanocatalizadores hoy en día tendrán un gran impacto sobre este proceso.

En relación con el modelo de simulación desarrollado en *COCOsimulator* y los resultados obtenidos de ejecuciones en estudios paramétricos se concluye que:

- La utilización de este modelo permite realizar buenas estimaciones para conocer aspectos fundamentales relativos al funcionamiento del proceso y de la reacción. A pesar de haber supuesto un caso ideal, en el que se trata un único reactor isotérmico que alcanza el equilibrio y que aprovecha todo su calor de reacción para calentar la corriente de entrada, se pueden analizar las variables más críticas del proceso y la influencia del uso de nuevos catalizadores a menores temperaturas. En general se observa que el reactor y el separador *flash* incluidos en el proceso son claves en relación al consumo energético y producción de amoniaco licuado.
- A partir del estudio realizado en el reactor se observa como una menor temperatura de operación, mediante el uso de nuevos catalizadores, no solo permite aumentar la conversión hasta más del doble que con las

condiciones de operación tradicionales, sino que a su vez supone un importante ahorro energético. Esto se debe a que, al presentar una menor temperatura, no sería necesario precalentar tanto la corriente de entrada y al ser mayor la conversión, habría que recircular menos caudal de gases reaccionantes con el ahorro consiguiente en trabajo de compresión. A menores presiones de operación en el reactor, el consumo energético es menor en los compresores, pero la conversión es menor. Es esperable que la implementación de nuevos catalizadores, aunque suponga un mayor coste de inversión en los propios catalizadores, conlleve ahorros energéticos considerables en operación que conduzcan a una disminución de los costes del amoniaco producido.

- A partir del estudio realizado del *flash* se ha observado como el operar a mayor presión en el *flash* supone un menor gasto energético al no tener que recomprimir la recirculación. La principal conclusión en este estudio se ha obtenido con respecto al grado de separación obtenido en el *flash*. Se ha demostrado la separación se ve favorecida a menores temperaturas y mayores presiones para así reducir a su vez el porcentaje de recirculación.

## 6.2 Trabajos futuros

En este Trabajo de Fin de Grado se ha diseñado un modelo de simulación del proceso de producción de amoniaco verde que permite realizar estimaciones iniciales, a la vez que se realizaba una revisión de los últimos avances en catalizadores en esta síntesis. Así este trabajo puede servir de base a trabajos futuros que darían continuidad a la simulación del proceso y sus reactores. Se considera importante:

- Introducir la cinética química de los catalizadores en los reactores lo que permitirá simulaciones no estacionarias y/o con discretización espacial. En este sentido podrían utilizarse simulaciones en COCO más predictivas o utilizar herramientas de simulación más potentes como ASPEN o HYSYS, que permiten trabajar en estado no estacionario, a la vez que se proponen estrategias más complejas de control. Esto último permitiría realizar análisis completos del proceso frente a perturbaciones y observar las respuestas.
- Derivado de la utilización de las herramientas anteriores se propone en el futuro, dimensionar los reactores que soportan la reacción de producción del amoniaco analizando la sensibilidad de la conversión

ante parámetros geométricos (longitud, diámetro, número de tubos, etc.) A partir de estos estudios se podrían diseñar con mayor detalle los reactores, definir los materiales con lo que se llevaría a cabo, su instrumentación y finalmente su coste, lo que permitiría hacer un estudio económico relativo a su implementación.

- Desarrollar una instalación piloto que permita probar nuevos catalizadores a nivel de monotubo y validar los resultados de los modelos que incorporen la cinética química de la evolución de la conversión.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] «REPowerEU: affordable, secure and sustainable energy for Europe | European Commission». [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/repowereu-affordable-secure-and-sustainable-energy-europe\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/repowereu-affordable-secure-and-sustainable-energy-europe_en) (accedido ago. 25, 2022).
- [2] «A European Green Deal | European Commission». [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en) (accedido ago. 25, 2022).
- [3] M. Aziz, A. TriWijayanta, y A. B. D. Nandiyanto, «Ammonia as effective hydrogen storage: A review on production, storage and utilization», *Energies (Basel)*, vol. 13, n.º 12, jun. 2020, doi: 10.3390/en13123062.
- [4] R. M. Nayak-Luke, Z. Cesaro, y R. Bañares-Alcántara, «Pathways for Green Ammonia», en *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*, Elsevier, 2021, pp. 27-39. doi: 10.1016/b978-0-12-820560-0.00003-5.
- [5] «Juan M Lema Rodicio | Cretus». <https://cretus.usc.es/juan-m-lema-rodicio/> (accedido jun. 11, 2022).
- [6] «Juan Manuel Lema Rodicio: “La química ha contribuido de forma extraordinaria al progreso de la humanidad” - Faro de Vigo». <https://www.farodevigo.es/sociedad/2016/05/26/juan-manuel-lema-rodicio-quimica-16615038.html> (accedido jun. 11, 2022).
- [7] «COCO - the CAPE-OPEN to CAPE-OPEN simulator». <https://www.cocosimulator.org/> (accedido jun. 20, 2022).
- [8] «Short History of Ammonia Process – Past, Present and Future – AmmoniaKnowHow». <https://ammoniaknowhow.com/short-history-of-ammonia-process-past-present-and-future/> (accedido jul. 11, 2022).
- [9] «Perú, el país de las oportunidades perdidas en ciencia: el caso de los fertilizantes». [http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1810-634X2012000200009](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2012000200009) (accedido jul. 10, 2022).
- [10] B. Friedrich, «Master Mind. The Rise and Fall of Fritz Haber.», en *Angewandte Chemie*, vol. 118, 2006. doi: 10.1002/ange.200585375.

- [11] «El producto | Alzchem Group». <https://www.alzchem.com/es/marcas/perlka/el-producto/> (accedido jul. 11, 2022).
- [12] «Carl Bosch - Biographical - NobelPrize.org». <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1931/bosch/biographical/> (accedido jul. 05, 2022).
- [13] «Ciclo Natural del Nitrógeno - LENNTECH». <https://www.lenntech.es/ciclo-nitrogeno.htm> (accedido jul. 11, 2022).
- [14] «Nitrogen (N) - Chemical properties, Health and Environmental effects». <https://www.lenntech.com/periodic/elements/n.htm> (accedido jul. 11, 2022).
- [15] «Hydrogen (H) - Chemical properties, Health and Environmental effects». <https://www.lenntech.com/periodic/elements/h.htm> (accedido jul. 11, 2022).
- [16] «Pilas de Combustible - Centro Nacional de Hidrógeno». <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/> (accedido jul. 21, 2022).
- [17] «Industrial ammonia production emits more CO<sub>2</sub> than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that». <https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-CO2/97/i24> (accedido ago. 11, 2022).
- [18] «What is the Haber Bosch Process and Its Ecological and Human Impact?» <https://youmatter.world/en/definition/what-haber-bosch-process-ecological-impact/> (accedido ago. 11, 2022).
- [19] «Puertollano green hydrogen plant - Iberdrola». <https://www.iberdrola.com/about-us/what-we-do/green-hydrogen/puertollano-green-hydrogen-plant> (accedido ago. 15, 2022).
- [20] «Catalina Project - to produce hydrogen and green ammonia on a large scale in Spain with Enagás, Naturgy, Fertiberia and Vestas - Hydrogen Central». <https://hydrogen-central.com/catalina-project-hydrogen-green-ammonia-large-scale-spain-enagas-naturgy-fertiberia-vestas/> (accedido ago. 15, 2022).
- [21] S. Kim, P. E. Dodds, y I. Butnar, «The Position of Ammonia in

Decarbonising Maritime Industry: An Overview and Perspectives: Part I», *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 65, n.º 2, pp. 263-274, abr. 2021, doi: 10.1595/205651321x16043240667033.

- [22] H. Blanco, B. Jinks, E. Bianco, y U. Sezer, *INNOVATION OUTLOOK RENEWABLE AMMONIA*. 2022. [En línea]. Available: [www.irena.org](http://www.irena.org)
- [23] J. Humphreys, R. Lan, y S. Tao, «Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process», *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 2, n.º 1, p. 2000043, ene. 2021, doi: 10.1002/aesr.202000043.
- [24] J. J. Mortensen, M. v Ganduglia-Pirovano, L. B. Hansen, B. Hammer, P. Stoltze, y J. K. Nørskov, «Nitrogen adsorption on Fe(111), (100), and (110) surfaces», 1999.
- [25] «Ammonia synthesis catalysts | Johnson Matthey». <https://matthey.com/products-and-markets/chemicals/ammonia-synthesis-catalysts> (accedido ago. 10, 2022).
- [26] «Ammonia Catalysts». <https://www.clariant.com/en/Business-Units/Catalysts/Syngas-Catalysts/Ammonia> (accedido ago. 10, 2022).
- [27] «Catalysts | Topsoe». <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/catalysts?mixquery=ammonia&hsCtaTracking=2b65cfce-8929-4775-9778-a969b52189e5%7Cb94a3d0b-d539-4804-a67d-27c290cf4479> (accedido ago. 10, 2022).
- [28] N. Saadatjou, A. Jafari, y S. Sahebdehfar, «Ruthenium Nanocatalysts for Ammonia Synthesis: A Review», *Chemical Engineering Communications*, vol. 202, n.º 4. Taylor and Francis Ltd., pp. 420-448, may 01, 2015. doi: 10.1080/00986445.2014.923995.
- [29] J. Kammert et al., «Nature of Reactive Hydrogen for Ammonia Synthesis over a Ru/C12A7 Electride Catalyst». [En línea]. Available: <http://energy.gov/downloads/doe-public-access-plan>
- [30] F. Ausfelder, E. O. Herrmann, L. F. López González, y G. für C. T. und B. DECHEMA, *Technology options for CO2- emission reduction of hydrogen feedstock in ammonia production*. 2022.
- [31] «Producción de gas in situ - Messer Iberica de Gases S.A.

<https://www.messer.es/produccion-in-situ> (accedido ago. 11, 2022).

- [32] K. H. R. Rouwenhorst, P. M. Krzywda, N. E. Benes, G. Mul, y L. Lefferts, «Ammonia Production Technologies», en *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*, Elsevier, 2021, pp. 41-83. doi: 10.1016/b978-0-12-820560-0.00004-7.
- [33] «Electrolysers for every scale | GHS». <https://www.greenhydrogensystems.com/#electrolysers> (accedido jun. 25, 2022).
- [34] «NEA PLANTPILOT - Compressor Stage Calculator». <https://plantpilot.neuman-esser.de/> (accedido jul. 04, 2022).
- [35] «Revamping de una planta de producción de amoniaco.»
- [36] «Refrigeración con Amoníaco». <https://www.mundohvacr.com.mx/2009/03/refrigeracion-con-amoniaco/> (accedido sep. 01, 2022).
- [37] B. O. Bolaji, «Experimental analysis of reciprocating compressor performance with eco-friendly refrigerants», *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, vol. 224, n.º 6, pp. 781-786, ene. 2010, doi: 10.1243/09576509JPE936.
- [38] «DIAGRAMA DE PH DE REFRIGERANTES - Refrigeración - Ingeniería HVAC / R y Energía Solar». <https://hvac-eng.com/es/diagrama-de-ph-de-refrigerantes/> (accedido sep. 01, 2022).
- [39] «Infographic - Capacity Factor by Energy Source - 2019 | Department of Energy». <https://www.energy.gov/ne/downloads/infographic-capacity-factor-energy-source-2019> (accedido sep. 05, 2022).

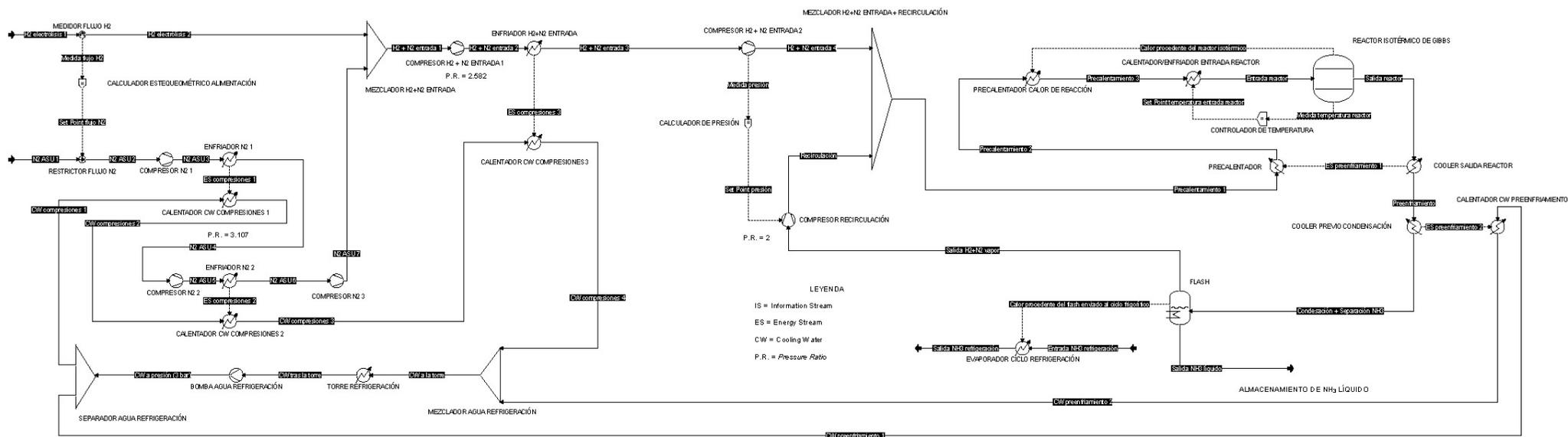
## ANEXOS



**Planos de simulación y tablas de corrientes**



# ESQUEMA DE SIMULACIÓN DEL MODELO CON UN REACTOR ISOTÉRMICO





# TABLAS DE CORRIENTES Y EQUIPOS DE LA MEZCLA DE ALIMENTACIONES

Corriente	H2 electrólisis 1	H2 electrólisis 2	N2 ASU 1	N2 ASU 2	N2 ASU 3	N2 ASU 4	N2 ASU 5	N2 ASU 6	N2 ASU 7	H2 + N2 entrada 1
Presión (bar)	30	30	1	1	3.107	3.107	9.65345	9.65345	30	30
Temperatura (°C)	80	79.9994	25	25	176.291	80	258.023	80	258.225	125.095
Gasto (kg/h)	430	430	1991.81	1991.81	1991.81	1991.81	1991.81	1991.81	1991.81	2421.81
Fracción másica Nitrógeno	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0.822447
Fracción másica Hidrógeno	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0.177553
Fracción másica Amoniaco	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción másica Agua	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción másica Oxígeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Equipo	Parámetro	Valor	Unidad
COMPRESOR N2 1	Demanda de energía	87.3708	kW
COMPRESOR N2 1	Rendimiento isoentrópico	0.75	
COMPRESOR N2 2	Demanda de energía	103.559	kW
COMPRESOR N2 2	Rendimiento isoentrópico	0.75	
COMPRESOR N2 3	Demanda de energía	103.916	kW
COMPRESOR N2 3	Rendimiento isoentrópico	0.75	
ENFRIADOR N2 1	Heat duty	-55.8697	kW
CALENTADOR CW COMPRESIONES1	Heat duty	55.8697	kW
ENFRIADOR N2 2	Heat duty	-104.224	kW
CALENTADOR CW COMPRESIONES 2	Heat duty	104.224	kW

# TABLAS DE CORRIENTES Y EQUIPOS DE LA COMPRESIÓN DE LA MEZCLA

Corriente	H2 electrólisis 2	N2 ASU 7	H2 + N2 entrada 1	H2 + N2 entrada 2	H2 + N2 entrada 3	H2 + N2 entrada 4	Salida H2+N2 vapor	Recirculación
Presión (bar)	30	30	30	77.46	77.46	200	100	200
Temperatura (°C)	79.9994	258.225	125.095	289.236	80	227.396	-22.9996	50.7983
Gasto (kg/h)	430	1991.81	2421.81	2421.81	2421.81	2421.81	8545.38	8545.38
Fracción másica Nitrógeno	0	1	0.822447	0.822447	0.822447	0.822447	0.840439	0.840439
Fracción másica Hidrógeno	1	0	0.177553	0.177553	0.177553	0.177553	0.115271	0.115271
Fracción másica Amoniaco	0	0	0	0	0	0	0.0442897	0.0442897
Fracción másica Agua	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción másica Oxígeno	0	0	0	0	0	0	0	0

Equipo	Parámetro	Valor	Unidad
COMPRESOR H2 + N2 ENTRADA 1	Demanda de energía	385.589	kW
COMPRESOR H2 + N2 ENTRADA 1	Rendimiento isoentrópico	0.75	
COMPRESOR H2 + N2 ENTRADA 2	Demanda de energía	351.938	kW
COMPRESOR H2 + N2 ENTRADA 2	Rendimiento isoentrópico	0.75	
ENFRIADOR H2+N2 ENTRADA	Heat duty	-492.153	kW
CALENTADOR CW COMPRESIONES 3	Heat duty	492.153	kW
COMPRESOR RECIRCULACIÓN	Demanda de energía	468.58	kW
COMPRESOR RECIRCULACIÓN	Rendimiento isoentrópico	0.75	

# TABLAS DE CORRIENTES Y EQUIPOS DE LA FASE DE REACCIÓN

Corriente	H2 + N2 entrada 4	Recirculación	Precaentamiento 1	Precaentamiento 2	Precaentamiento 3	Entrada reactor	Salida reactor	Preenfriamiento	Condesación + Separación NH3
Presión (bar)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Temperatura (°C)	227.396	50.7983	97.2992	289.719	500	500	500	300	35
Gasto (kg/h)	2421.81	8545.38	10967.2	10967.2	10967.2	10967.2	10967.2	10967.2	10967.2
Fracción másica Nitrógeno	0.822447	0.840439	0.836466	0.836466	0.836466	0.836466	0.655295	0.655295	0.655295
Fracción másica Hidrógeno	0.177553	0.115271	0.129025	0.129025	0.129025	0.129025	0.089913	0.089913	0.089913
Fracción másica Amoniaco	0	0.0442897	0.0345095	0.0345095	0.0345095	0.0345095	0.254792	0.254792	0.254792
Fracción másica Agua	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción másica Oxígeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Equipo	Parámetro	Valor	Unidad
COMPRESOR H2 + N2 ENTRADA 2	Demanda de energía	351.938	kW
COMPRESOR H2 + N2 ENTRADA 2	Rendimiento isoentrópico	0.75	
COMPRESOR RECIRCULACIÓN	Demanda de energía	468.58	kW
COMPRESOR RECIRCULACIÓN	Rendimiento isoentrópico	0.75	
PRECALENTADOR	Heat duty	1725.69	kW
PRECALENTADOR	Temperatura de salida	289.719	°C
PRECALENTADOR CALOR DE REACCIÓN	Heat duty	1889.53	kW
PRECALENTADOR CALOR DE REACCIÓN	Temperatura de salida	500	°C
CALENTADOR/ENFRIADOR ENTRADA REACTOR	Heat duty	0	kW
CALENTADOR/ENFRIADOR ENTRADA REACTOR	Temperatura de salida	500	°C
REACTOR ISOTÉRMICO DE GIBBS	Heat duty	-	MW
REACTOR ISOTÉRMICO DE GIBBS	Temperatura de salida	500	°C
COOLER SALIDA REACTOR	Heat duty	-	kW
COOLER SALIDA REACTOR	Temperatura de salida	300	°C
COOLER PREVIO CONDENSACIÓN	Heat duty	-	kW
COOLER PREVIO CONDENSACIÓN	Temperatura de salida	35	°C

# TABLAS DE CORRIENTES Y EQUIPOS DE LA FASE DE SEPARACIÓN

Corriente	Condesación + Separación NH3	Salida NH3 líquido	Salida H2+N2 vapor	Recirculación	H2 +N2 entrada 3	H2 +N2 entrada 4	Precalentamiento 1	Entrada NH3 refrigeración	Salida NH3 refrigeración
Presión (bar)	200	100	100	200	77.46	200	200	1	1
Temperatura (°C)	35	-23	-22.9996	50.7983	80	227.396	97.2992	-33.3944	-33.3944
Gasto (kg/h)	10967.2	242181	8545.38	8545.38	242181	242181	10967.2	30000	30000
Fracción másica Nitrógeno	0.655295	0.00201347	0.840439	0.840439	0.822447	0.822447	0.836466	0	0
Fracción másica Hidrógeno	0.089913	0.000435291	0.115271	0.115271	0.177553	0.177553	0.129025	0	0
Fracción másica Amoniaco	0.254792	0.997551	0.0442897	0.0442897	0	0	0.0345095	1	1
Fracción másica Agua	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción másica Oxígeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Equipo	Parámetro	Valor	Unidad
FLASH	Heat duty	-999.201	kW
FLASH	Presión	100	bar
FLASH	Temperatura	250.15	K
FLASH	Fracción de vapor	0.843312	
COMPRESOR RECIRCULACIÓN	Rendimiento isoentrópico	0.75	
COMPRESOR RECIRCULACIÓN	Presión	200	bar
EVAPORADOR CICLO REFRIGERACIÓN	Heat duty	999.201	kW
EVAPORADOR CICLO REFRIGERACIÓN	Temperatura de salida	-33.3944	°C

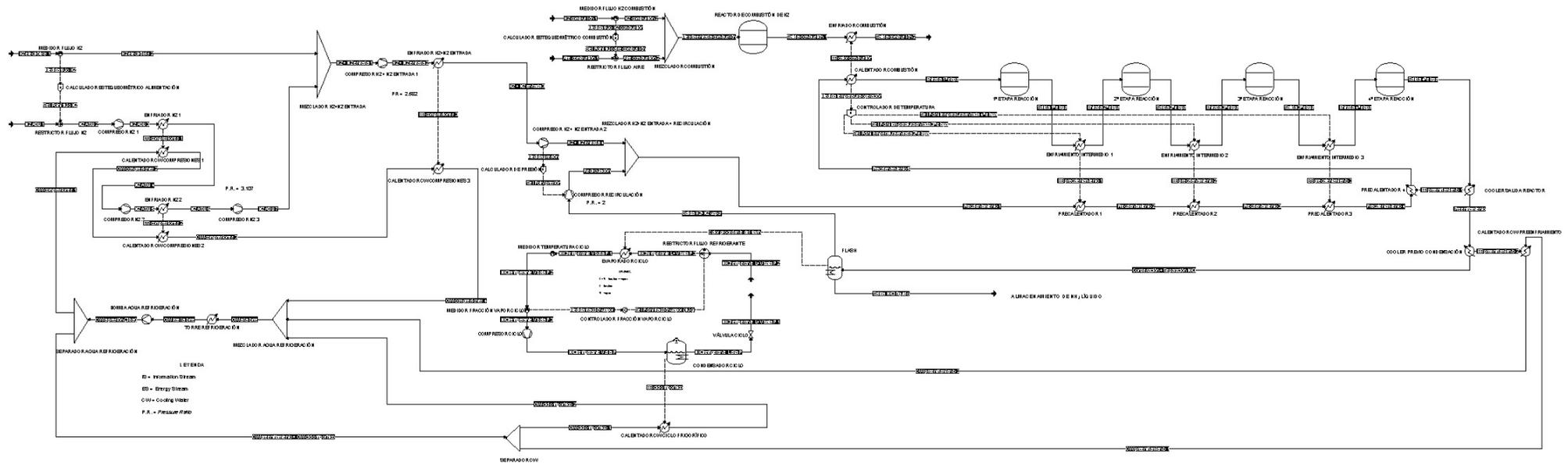
# TABLAS DE CORRIENTES Y EQUIPOS DEL CICLO CERRADO DEL AGUA DE REFRIGERACIÓN

Corriente	CW tras la torre	CW a presión (3 bar)	CW compresiones 1	CW compresiones 2	CW compresiones 3	CW compresiones 4	CW preenfriamiento 1	CW preenfriamiento 2	CW a la torre
Presión (bar)	1	3	3	3	3	3	3	3	3
Temperatura (°C)	25	25.0176	25.0176	28.6406	35.3984	67.2626	25.0176	33.438	35.1323
Gasto (kg/h)	246449	246449	12322.5	12322.5	12322.5	12322.5	234127	234127	246449
Fracción másica Nitrógeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción másica Hidrógeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción másica Amoniaco	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción másica Agua	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fracción másica Oxígeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Equipo	Parámetro	Valor	Unidad
TORRE REFRIGERACIÓN	Heat duty	-3138.05	kW
TORRE REFRIGERACIÓN	Temperatura de salida	25	°C
CALENTADOR CW COMPRESIONES 1	Heat duty	55.8697	kW
CALENTADOR CW COMPRESIONES 1	Temperatura de salida	28.6406	°C
CALENTADOR CW COMPRESIONES 2	Heat duty	104.224	kW
CALENTADOR CW COMPRESIONES 2	Temperatura de salida	35.3984	°C
CALENTADOR CW COMPRESIONES 3	Heat duty	492.153	kW
CALENTADOR CW COMPRESIONES 3	Temperatura de salida	67.2626	°C
CALENTADOR CW PREENFRIAMIENTO	Heat duty	2467.25	kW
CALENTADOR CW PREENFRIAMIENTO	Temperatura de salida	33.438	°C
BOMBA AGUA REFRIGERACIÓN	Demanda de energía	18.1247	kW
BOMBA AGUA REFRIGERACIÓN	Presión	3	bar



# ESQUEMA DE SIMULACIÓN DEL MODELO CON REACTORES ADIABÁTICOS EN SERIE





**Tablas experimentos de catalizadores**



# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE HIERRO

Tipo de catalizador	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
		T [°C]	P [bar]	Velocidad Especial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
7% Fe/CeO <sub>2</sub> (applied electric field 6 mA)	-	100	1,0	144.000	-	155
20% Fe-BaH <sub>2</sub> (chemical looping synthesis)	-	300	1,0	60.000	-	1.703
2.8% Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	320	1,0	-	-	0
20% Fe-BaH <sub>2</sub>	-	350	1,0	60.000	-	384
Fe(95%)Co(5%)	-	400	1,0	-	-	820
Fe(85%)Ni(15%)	-	400	1,0	-	-	334
1.2% Fe/BaCeO <sub>3</sub> -xHyNz	-	400	9,0	36.000	-	6.800
Fe <sub>91</sub> Zr <sub>9</sub>	-	417	9,0	-	-	72
Fe-5LiH	-	300	10	60.000	-	4.840
Fe/LiH	40%LiH	350	10	60.000	-	11.428
10% Fe/C	3.5%Ba	400	10	53.400	-	14.400
80% Fe/Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	-	450	10	16.000	-	8.700
Fe <sub>1-x</sub> O	-	400	30	-	7,94	-

# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE HIERRO

Tipo de catalizador	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
		T [°C]	P [bar]	Velocidad Especial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
FePc	10% Cs	400	30	12.000	-	14.000
Fe-Metal organic framework derived catalyst (MDC)	1% K	400	30	13.500	-	30.400
Fe <sub>1-x</sub> O	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaCO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) < 10 wt%	430	30	7.200	-	11.900
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaCO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) < 10 wt%	430	30	7.200	-	9.200
1% Fe/BaTiO <sub>3</sub> -xHx		400	50	66.000	-	14.000
10% Fe/C	K	470	90	140.000	4,58	-
2% Co-8% Fe/C	K	470	90	140.000	6,04	-
FeOOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K (5 wt%)	500	90	26.400	-	32.850
Fe <sub>1-x</sub> O	-	425	100	-	19,23	-
ZBRW-10 (wustite)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.18 wt%) + CaO (1.3 wt%) + K <sub>2</sub> O (0.44 wt%) + CoO (2.1 wt%)	450	100	-	10,8	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.4% CaO, 0.6% K <sub>2</sub> O, 0.34% SiO <sub>2</sub> , 0.3% MgO	425	150	-	20,8	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.1% CaO, 0.58% K <sub>2</sub> O, 0.33% SiO <sub>2</sub> , 0.3% MgO	425	150	-	21,0	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.1% CaO, 0.58% K <sub>2</sub> O, 0.39% SiO <sub>2</sub> , 0.4% MgO, 0.5% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	425	150	-	21,1	-

# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE HIERRO

Tipo de catalizador	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
		T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K, Ca, 0.6% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	150	-	18	-



# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE RUTENIO

Tipo de catalizador	Contenido en Ru [% wt]	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
			T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
Ru/CaFH	12	–	50	1,0	36.000	–	50
Ru/MgO (microwave– assisted 2.45 GHz)	10	–	320	1,0	3.000	–	613
Ru/Cs/Ba/OCHT	6,2	Ba (15.8 wt%) Cs(15.8 wt%)	327	1,0	66.666	0,9	–
Ru/HT–CJ 2A7:e–	2	–	340	1,0	18.000	–	2.290
Ru/BaO–CaH <sub>2</sub>	10	–	340	1,0	36.000	–	10.500
Ru/CaH <sub>2</sub>	10	–	340	1,0	36.000	–	7.400
K/Ru/graphite	10	K (2 wt%)	400	1,0	–	–	490
Ru/HT–C12A7	2	–	400	1,0	36.000	–	3.050
Ru/SAs/S–1	0,27	Ba (9 wt%)	400	1,0	18.000	–	1.390
YRu <sub>2</sub>	–	–	400	1,0	18000–36000	–	3.318
Ru/BaZrO <sub>3</sub>	2	–	400	1,0	36.000	–	3.630

# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE RUTENIO

Tipo de catalizador	Contenido en Ru [% wt]	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
			T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
Ru/BaZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	2	—	400	1,0	36.000	—	4.000
Ru/graphene	1.4	Ba/Ru = 1	400	1,0	36.000	—	336
Ru/2.0SrNb	2	Cs/Ru = 8	450	1,0	36.000	—	5.035
Ru/Sibunit	4	Ba (10.8 wt%) Cs (2.6 wt%)	350	7,0	—	—	1.540
Ru/Ca(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10	—	300	8,0	36.000	—	15.800
Ru/Ba—Ca(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10	Ba (3 wt%)	360	9,0	36.000	—	60.400
Ru/BaCeO <sub>3</sub> —xHyNz (after 20 h)	4,5	—	400	9,0	36.000	—	28.570
Ru/mesoporous carbon(MPC)—1.8	13,8	Cs/Ru = 1.1	360	9,90	—	—	10.200
Ru/MPC	10	Cs (33 wt%)	370	9,90	—	—	8.100
Ru/MPC	10	Ba/Ru = 0.5	380	9,90	—	—	10.400
Ru/Ce <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> O <sub>1.75</sub>	5	—	350	10	72.000	—	31.300

# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE RUTENIO

Tipo de catalizador	Contenido en Ru [% wt]	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
			T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
Ru/Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	—	400	10	18.000	—	19.000
Ru/Ti—Ce—S	3	—	400	10	-	—	14.580
Ru/Yittria Stabilized Zirconia (YSZ)	0.4—1.0	Ba/Ru=1	400	10	72.000	—	5640—14100
Ru/gC—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Ba (6 wt%)	400	10	60.000	—	5.611
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —980	5	Ba (6 wt%)	400	10	60.000	—	7.217
Ru/La <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.5</sub> O <sub>1.75</sub>	5	—	400	10	72.000	—	60.200
Ru/MgO—MIL	3,1	Cs/Ru = 1	400	10	24.000	—	22.290
Ru/CeO <sub>2</sub> —r	4	—	400	10	18.000	—	3.830
Ru/CeO <sub>2</sub> —c	4	—	400	10	18.000	—	1.289
Ru/CeO <sub>2</sub> —9	2,48	—	425	10	60.000	—	8.500
LaO <sub>0.98</sub> Ru <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub>	0,93	—	450	10	-	—	10.500

# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE RUTENIO

Tipo de catalizador	Contenido en Ru [% wt]	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
			T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
Ru/MgO	2	Cs (6.4 wt%)	400	26,0	-	-	4.200
Ba/Ru/Graphitic Nanofilaments (GNFS)	4	Ba (1 wt%)	400	30,0	-	-	18.570
Ru/BaCeO <sub>3</sub>	3	-	400	30,0	-	-	6.450
Ru/ZrO <sub>2</sub> -KOH	-	-	400	30,0	-	3,95	11.100
Ru/Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-	400	30,0	72.000	-	64.000
Ru/Y-layered double oxide (LDO)	3,85	-	425	30,0	-	-	16.120
Ru/MgAl-LDO	3,86	-	425	30,0	-	-	14.760
Ru/BaCeO <sub>2</sub> -a	1,25	Cs (4%)	450	30,0	24.000	-	28.000
Ru/CeO <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 9NO (TPAOH)	2,5	Cs (4%)	450	30,0	24.000	-	32.000
Ru/CeO <sub>2</sub> -CS	2,5	-	450	30,0	70.000	-	27.000
Ru/Li/AC	4,8	Li (7.6 wt%) Ba (5.25 wt%)	460	30,0	62.400	-	106.120

# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE RUTENIO

Tipo de catalizador	Contenido en Ru [% wt]	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
			T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
Ru/CeO <sub>2</sub> -MS	2,5	Ba (6%)	450	38,0	24.000	-	24.000
RM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	-	400	50,0	-	-	390
Ru/MgO	4	-	400	50,0	-	-	7.390
Ru/BaTiO <sub>3</sub>	4	-	400	50,0	-	-	15.670
Ru/TiH <sub>2</sub>	0,9	-	400	50,0	66.000	-	2.800
Ru/BaTi <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub>	0,9	-	400	50,0	66.000	-	1.400
Ru/BaTi <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub>	1	-	400	50,0	36.000	-	28.200
BaCs-RuC (N <sub>2</sub> )	-	Ru:Ba:Cs 1:0.05:0.2	400	95,0	-	-	287.647
Ru/CeO <sub>2</sub> -r	10	-	400	100	70.000	-	115.000
Ba/Ru/BN	4,5	Ba (5.6 wt%)	400	100	-	-	186.600
Ru-N-mesoporous carbon (MC)	3,75	Ba (4 wt%)	400	100	-	-	79.000

# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE RUTENIO

Tipo de catalizador	Contenido en Ru [% wt]	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
			T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
Ru/MC	2,3	Ba(4%) K(14%)	400	100	-	-	133.000
Ru/AC-G	10	Ba(9 wt%)	400	100	70.000	-	312.500
Ru/La <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4	-	425	100	-	12,94	52.700
Ru/carbon nanotubes (CNT)-D	3,4	Ba (3.4 wt%)	450	100	-	-	110.000

## TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE COBALTO

Tipo de catalizador	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
		T [°C]	P [bar]	Velocidad Especial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
20% Co-BaH <sub>2</sub> (chemical looping process)	-	300	1.0	6.000	-	1.866
20% Co-BaH <sub>2</sub>	-	350	1.0	6.000	-	576
CoRe <sub>4</sub>	-	400	1.0	12.000	-	943
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	1.0	9.000	-	652
2.6 wt% Co/C12A7:e <sup>-1</sup>	-	400	1.0	18.000	-	1.764
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C	-	500	1.0	12.000	-	461
4.7%Co/BaCeO <sub>3-x</sub> H <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	-	400	9.0	36.000	-	10.100
5.2 wt% Co/CNT	BaH <sub>x</sub> (Ba: 20.1 wt%)	300	10	6.000	-	4.800
3.4 wt% Co-N-C	-	350	10	60.000	-	4.340
Co/C	0.87 Ba/Co atomic ratio	400	10	-	-	43.200
Co/CeO <sub>2</sub> -D-500	-	425	10	-	-	19.120
CoPc	8% Ba	400	30	12.000	-	10.250

## TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE COBALTO

CoRe <sub>4</sub>	-	350	31,0	9.000	-	2.400
1%Co/BaTiO <sub>3-x</sub> H <sub>x</sub>	-	400	50	66.000	-	5.700
Co	11.5 wt% CeO <sub>2</sub> , Ba	400	63,0	175.000	-	195.880
Co	0.6 mmol g <sub>(Co+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	400	63,0	175.000	0,7	52.352
Co	0.52 mmol g <sub>(Co+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ce	400	63,0	175.000	0,07	4.705
Co/Ba(CP)	Ba (2 wt%)	400	63,0	70.000	-	70.905
Co	1.2 mmol g <sup>-1</sup> (Co) Ba	430	63,0	233.333	-	1.666
Co	7.4 wt% La	430	63,0	233.333	-	103.333
Co	1.4 mmol g <sup>-1</sup> (Co) Ba 7.4 wt% La	430	63,0	233.333	-	181.666
Co	0.88 mmol g <sub>(Co+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	430	63,0	175.000	-	-
Co	0.75 mmol g <sub>(Co+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ce	430	63,0	175.000	-	-
Co	0.75 mmol g <sub>(Co+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ce 1.02 mmol g <sub>(Co+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	430	63,0	175.000	-	-
8.4% Co/Mg-La	-	470	63,0	140.000	-	54.000
Co/C	0.69 mmol g <sub>(Co+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	400	90	70.000	-	83.333

# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE COBALTO

26.8%Co/C	Ba	400	90	144.444	-	84.444
(Co-Ce) <sub>1</sub> /C	0.071 mmol g <sub>(C+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ce 0.89 mmol g <sub>(C+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	400	90	155.555	-	452.390
(Co-Ce) <sub>5</sub> /C	0.074 mmol g <sub>(C+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ce, 0.89 mmol g <sub>(C+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	400	90	155.555	-	294.283
Co <sub>2</sub> /C	0.84 mmol g <sub>(C+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	470	90	14.444	-	99.411
Co <sub>RH</sub> /C	0.92 mmol g <sub>(C+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	470	90	14.444	-	18.823
Co <sub>R+P</sub> /C	0.73 mmol g <sub>(C+O<sub>2</sub>)</sub> <sup>-1</sup> Ba	470	90	14.444	-	127.647
Co/CeO <sub>2</sub>	-	430	100	240.000	-	52.040
6 wt% Co/CeO <sub>2</sub>	Ba (3 wt%)	430	100	-	-	26.654
10 wt% Co/CeO <sub>2</sub>	-	430	100	-	-	86.000



## TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES DE NÍQUEL

Tipo de catalizador	Contenido en Ni [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
		T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Porcentaje de NH3 a la salida [v/v %]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
Ni-BaH <sub>2</sub>	20	300	1,0	60.000,00	-	48
Ni-BaH <sub>2</sub> (chemical looping)	50	300	1,0	60.000,00	-	3.125
Ni-LiH	59,5	300	1,0	60.000,00	-	40
Ni-LiH (chemical looping)	50	300	1,0	60.000,00	-	1.533
Ni/LaN NPs	12,5	340	1,0	36.000,00	-	2.665
Ni/LaN bulk	5	340	1,0	36.000,00	-	820
Ni-Mo-N	34,8	400	1,0	9.000,00	-	275
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	28	400	1,0	9.000,00	-	395
Ni-BaZr <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,7</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	54	620	1,0	30.000,00	-	250
Ni/CeN NPs	11,7	400	9,0	36.000,00	-	6.500



# TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES NITRURO DE MOLIBDENO

Tipo de catalizador	Promotor [% wt]	Condiciones de operación		Actividad del catalizador		
		T [°C]	P [bar]	Velocidad Espacial WHSV [mL/(g h)]	Velocidad catalítica de reacción [mL.mol/(g h)]	Velocidad catalítica de reacción [ $\mu$ mol/(g h)]
$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N	-	400	1.0	9.000	-	34
$\beta$ -Mo <sub>2</sub> N <sub>0.78</sub>	-	400	1.0	9.000	-	35
$\delta$ -MoN	-	400	1.0	9.000	-	4
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	1.0	9.000	-	167
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	1.0	9.000	-	652
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	1.0	9.000	-	95
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	1.0	9.000	-	29
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	1.0	9.000	-	395
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	Cs 0.02 mol mol <sup>-1</sup> Co	400	1.0	9.000	-	869
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	K 0.05 mol mol <sup>-1</sup> Co	400	1.0	9.000	-	986
NiCoMo <sub>3</sub> N	-	400	1.0	12.000	-	166

## TABLAS DE EXPERIMENTOS DE CATALIZADORES NITRURO DE MOLIBDENO

Ni-LaN	-	400	1.0	36.000	-	5.543
Ni <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	500	1.0	5.200	-	354
CeN NPs	-	400	9.0	36.000	-	1.450
K <sub>2</sub> [Mn(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	-	400	10	6.000	-	11.141
γ-Mo <sub>2</sub> N	-	400	100	-	30	-
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	100	-	120	-
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	100	-	90	-
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	-	400	100	-	80	-
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	Cs (5 wt%)	400	100	-	1040	-
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N	Cs (5 wt%)	400	100	-	440	-
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	Cs (5 wt%)	400	100	-	530	-