

## Rediseño de proceso productivo de amoniaco evaluado en Tierra del Fuego A.I.A.S.



Proyecto final – Integración V

Alumno: Busmail, Gonzalo Naim

Carrera: Ingeniería Química

Tutor: Ing. Hugo Guillermo Bonifacini

Fecha de defensa: 16/05/2023

## Resumen

El amoníaco, como la historia lo caracteriza se destaca por su uso como fertilizante directo o como compuesto de fertilizantes, en relación a esto la industria agrícola domina el mercado del amoníaco, con una cuota de mercado estimada de alrededor del 80%, siendo su principal fuente de nitrógeno para potenciar las plantaciones y sus rendimientos. El presente proyecto de diseño, modelizado y evaluación se centrará en la determinación de variables, condiciones y requerimientos necesarios del proceso para la producción de amoníaco en la provincia de Tierra del Fuego. Para el mismo primeramente se plantea un rediseño del proceso en relación con la obtención de hidrogeno, necesario para la síntesis, a partir de energías renovables, lo que se denomina hidrogeno verde. En los últimos años, nuestro país ha avanzado considerablemente en materia de legislación sobre energías renovables e hidrogeno verde y el gobierno nacional se encuentra impulsando esta nueva industria a lo largo y ancho del país. Actualmente, en Tierra del Fuego no existe aprovechamiento de energías renovables para industrialización ni tampoco evaluación de industrias de la rama química de base. Por lo tanto, el interés del proyecto nace con la idea de rediseñar el proceso convencional, modelizando y comparando dichos modelos a modo de estudio técnico. Plantear dicho rediseño de proceso y su comparación permitirá abrir posibilidades a estudios económicos y de factibilidad de emplazamientos de industrias de este tipo, con el fin de procurar desarrollar las actividades económicas, apuntando hacia el desarrollo sostenible, brindando una alternativa amigable con el medio ambiente para el desarrollo de esta actividad en el país.

## Palabras claves

Rediseño, amoníaco, energías renovables, Tierra del Fuego, modelizado, desarrollo sostenible

## Contenido

Introducción .....	5
Alcance .....	6
Justificación .....	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos.....	7
Impacto .....	7
Marco teórico.....	8
Amoniaco .....	8
Historia .....	9
El Proceso Haber-Bosch.....	11
Estudio de Mercado .....	14
Usos .....	14
Materias primas y fuentes .....	15
Análisis de la oferta .....	15
Competencia .....	15
Demanda .....	18
Exportaciones e Importaciones.....	20
Posición de Argentina en el mercado mundial .....	21
Distribución y dimensión de la demanda.....	21
Descripción detallada del proceso productivo convencional .....	24
Reformado convencional con vapor .....	25
Alternativa “verde” .....	31
Electrolisis.....	31
Termodinámica de la electrolisis del agua.....	32
Tecnologías de electrolisis.....	33
Energías renovables .....	35
Desarrollo .....	37
Análisis FODA .....	37
Rediseño del proceso .....	38
Fuentes de agua .....	38
Captación y Tratamiento de Agua subterránea .....	39
Electrolisis.....	45
Recuperación del Oxígeno.....	47

Compresión de Hidrogeno .....	47
Obtención de Nitrógeno.....	49
Conversión de amoniaco.....	51
Efecto de la temperatura .....	53
Efecto de la presión.....	53
Rendimientos finales.....	54
Reactor de flujo radial interno .....	56
Reactor de flujo descendente interno .....	56
Catalizadores .....	58
Diseño del reactor .....	58
Almacenamiento de amoniaco .....	59
Fuente de energía .....	60
Aprovechamiento del Hidrogeno en exceso .....	62
Diagrama de flujo del proceso .....	64
Balances de materia y energía .....	65
Electrolizador .....	66
Producción de oxígeno .....	66
Producción de amoniaco – Reactor .....	66
Balance de energía .....	69
Modelizado con software – COCO Simulator.....	71
Proceso convencional.....	72
Proceso rediseñado con energías renovables.....	74
Proceso rediseñado con propuesta de catalizador .....	76
Comparación de procesos.....	78
Conclusión .....	79
Bibliografía .....	80
Anexos .....	83
Anexo 1: Gráficos sobre mercado .....	83
Anexo 2: Sesión técnica 11''Geología de los Recursos Hídricos'' .....	86

## Tabla de Ilustraciones

Ilustración 1: Estructura espacial del Amoniaco .....	9
---	---

Ilustración 2: reacción catalítica del hidrógeno con nitrógeno para formar amoníaco - proceso Haber-Bosch.....	10
Ilustración 3: diseño experimental de Fritz Haber y Robert Le Rossignol para producir amoniaco .....	11
Ilustración 4: Empresas competencia .....	18
Ilustración 5: Operaciones unitarias de la producción de amoniaco convencional.....	26
Ilustración 6: Equipo de electrolisis .....	32
Ilustración 7: Electrólisis Alcalina Convencional (EAC).....	34
Ilustración 8: Zona de estudio Sesión técnica 11 .....	41
Ilustración 9: Filtro Carbón activo de válvulas automáticas .....	43
Ilustración 10: Sistema de intercambio iónico .....	44
Ilustración 11: Tanque de almacenamiento 36 m3 marca FORMINGPLAST.....	45
Ilustración 12: Compresor reciprocante de desplazamiento positivo .....	47
Ilustración 13: Diagrama compresión de salida de electrolizador .....	49
Ilustración 14: Diagrama de circulación del gas de reacción dentro del reactor.....	53
Ilustración 15: Curvas de equilibrio presión vs producto NH <sub>3</sub> .....	54
Ilustración 16: Curvas de equilibrio temperatura vs producto NH <sub>3</sub> .....	55
Ilustración 17: Determinación de condiciones óptimas de operación .....	55
Ilustración 18: Reactor de Flujo radial interno proveedor CostaCurta .....	56
Ilustración 19: Reactor de Flujo descendente interno proveedor CostaCurta .....	56

## Tabla de tablas

Tabla 1: Presion vs Rendimiento .....	13
Tabla 2: Temperatura vs Rendimiento.....	13
Tabla 3: Producción mundial de amoniaco 2021 .....	19
Tabla 4: Producción mundial de amoniaco (en miles de toneladas métricas) .....	19
Tabla 5: Producción de amoniaco en Argentina .....	21
Tabla 6: Producción de amoniaco en Argentina .....	21
Tabla 7: Ventajas y desventajas de la electrolisis .....	32
Tabla 8: Comparación electrolizadores EAC vs PEM .....	35
Tabla 9: Análisis FODA.....	37
Tabla 10: descripción de toma de agua subterránea.....	42
Tabla 11: Comparación equipos EAC vs PEM - NelHydrogen.....	46
Tabla 12: Mecanismo de funcionamiento purificación corriente de Nitrógeno.....	51

## Introducción

El proceso tradicional de obtención de amoníaco se realiza a través del agua y el gas natural, previamente tratados, aunque también el gas de refinera (metano, etano, propano, etc., con nitrógeno y algo de hidrógeno).

El procedimiento más empleado a escala industrial es el reformado con vapor del gas natural y del gas de refinera, seguido de la reducción del vapor de agua con CO.



Estas reacciones se llevan a cabo simultánea y consecutivamente en uno o varios reactores, el gas producido consiste en una mezcla de hidrogeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, además de vapor de agua, algo de metano sin reaccionar y los gases inertes presentes en el gas de alimentación. El producto de la reacción en conjunto se conoce como gas de síntesis.

La producción de hidrogeno a partir de este método resulta un generador de dióxido de carbono que aporta en forma negativa al efecto invernadero y el cambio climático de nuestro planeta, las nuevas plantas de amoníaco deberán buscar una manera más amigable con el planeta para seguir siendo capaces de producir el amoníaco para su aplicación directa como abono (80%), uso en textiles, plásticos, explosivos, producción de pulpa y papel, alimentos y bebidas, productos de limpieza domésticos, refrigerantes y demás.

Es entonces allí donde este proyecto busca encuadrarse, con el estudio de una planta de amoníaco “verde”, haciendo ilusión este último término a la utilización de energías renovables para la suplantación del hidrogeno de gas de síntesis por hidrogeno a partir de electrolisis.

## Alcance

El proyecto busca rediseñar una planta de amoníaco a partir de energías renovables para la obtención de hidrogeno en la provincia de Tierra del Fuego A.I.A.S., realizar un análisis FODA de la situación actual y conseguir una comparación entre el proceso convencional y el propuesto en este trabajo.

## Justificación

Este proyecto se puede considerar como una estrategia que busca incentivar el cuidado al medio ambiente, buscando el desarrollo sostenible de nuestra sociedad por un mejor futuro para generaciones venideras, impulsando también el desarrollo de actividades productivas de base del sector químico, evaluando las posibilidades para integrar un proceso industrial y químico con tantos años de uso junto con las energías renovables.

La ingeniería química es una rama muy relacionada con los procesos productivos, el rol del ingeniero químico actualmente no solo requiere que diseñe, desarrolle y gestione procesos para su optimización, sino que además dentro del buen manejo de los recursos involucra el medioambiente y su correcto cuidado, respeto y mantenimiento de las condiciones del mismo, por lo que en este trabajo se podrá observar el conjunto de estas características, se presentara una posible solución encaminada hacia la preservación del medio ambiente sin dejar de desarrollar las actividades económicas, apuntando hacia el desarrollo sostenible, brindando una alternativa amigable con el medio ambiente para el desarrollo de esta actividad en el país.

## Objetivo general

- Rediseñar el proceso de producción de amoníaco planteándolo a partir de Hidrogeno obtenido por electrolisis con energía renovable.

### Objetivos específicos

- Realizar el estudio a partir de los balances de energía obtenidos en el diseño para la proyección de paneles solares/aerogeneradores requeridos.
- Modelizar con un software el proceso convencional y el rediseño para poder evaluar comportamiento del proceso y compararlos.
- Realizar un análisis FODA de la actividad.

### Impacto

Normalmente, una planta de amoníaco funcionaría con gas natural, eliminando el componente de hidrógeno del gas natural en el proceso de reformado con vapor de metano (SMR). El proceso SMR produce  $\text{CO}_2$ . Usando el proceso de Haber-Bosch, el hidrógeno luego se combina con nitrógeno para producir  $\text{NH}_3$  (Amoníaco). Como es de público conocimiento, las industrias deben día a día buscar que su impacto en el medioambiente sea el menor posible, entendiendo esto, y buscando que las plantas de amoníaco del futuro no aporten a la huella del carbono la idea de aplicar energía renovable y eliminar el factor de  $\text{CO}_2$  como gas de desecho de la planta es a lo que se apunta, evaluando la posibilidad de aportar el hidrogeno requerido en el proceso, por medio de un método más amigable con el medioambiente.

## Marco teórico

### Amoniaco

El amoniaco es un compuesto químico de la familia del nitrógeno cuya fórmula química es  $\text{NH}_3$ . Es un gas incoloro de olor muy penetrante y característico, bastante soluble en agua, y en estado líquido es fácilmente evaporable. Se caracteriza por ser una base fuerte, corrosiva y que reacciona violentamente con ácidos, oxidantes fuertes y halógenos.

La mayor parte del amoníaco en el ambiente se deriva de la descomposición natural de estiércol, plantas y animales muertos. Es parte fundamental del ciclo del nitrógeno, proceso biogeoquímico mediante el cual el nitrógeno se convierte en múltiples formas químicas que durante el tiempo circula en la biosfera, los ecosistemas terrestres y marinos.

Se encuentra en la naturaleza como un mineral casi exclusivamente en forma de sales de amonio. La formación natural de amoníaco es principalmente por descomposición de materia orgánica nitrogenada o a través de la actividad volcánica.

El amoniaco y sus productos de oxidación, que se combinan para formar nitrato de amonio y nitrito, se producen a partir de nitrógeno y vapor de agua a través de descargas eléctricas en la atmósfera. El amoniaco y sus sales también son subproductos del procesamiento comercial (gasificación, coquización) de combustibles fósiles tales como carbón, lignito y turba.

La molécula del amoniaco se conforma por un átomo de Nitrógeno y 3 átomos de Hidrogeno, presenta una forma tetraédrica con un vértice libre debido a la formación de orbitales híbridos  $\text{sp}^3$ . En disolución acuosa se puede comportar como una base y formarse el ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) con un átomo de hidrógeno en cada vértice del tetraedro.

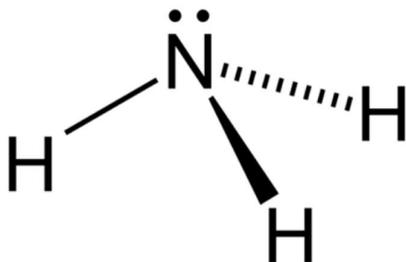


Ilustración 1: Estructura espacial del Amoníaco

Fuente:

<https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry/atoms-compounds-ions-ap/compounds-and-ions-ap/a/paul-article-2>

## Historia

El amoníaco debe su nombre a los romanos, que lo encontraron cerca del templo de Amón, en la actual población de Luxor, Egipto. Un cristal blanco-grisáceo que los romanos llamaron “sal de Amón” era lo que hoy conocemos como cloruro amónico.

La baja producción de alimentos en el siglo XIX y XX era una amenaza real para la humanidad. Debido a que la tierra una vez usada para cultivar no volvía a producir debido a que el nitrógeno, necesario para el crecimiento de las plantas, no volvía a él.

Naturalmente, el nitrógeno ( $N_2$ ), siguiendo su ciclo biogeoquímico, realiza la fijación biológica a través de las plantas y bacterias para mantener unos niveles óptimos en el suelo. En este proceso implica la transformación del  $N_2$  atmosférico relativamente no reactivo, en sus compuestos más reactivos (nitratos, nitritos o amoníaco)\*.

La falta de nitrógeno asimilable por las plantas parecía una barrera insalvable a comienzos del siglo XX hasta que el químico alemán Fritz Haber inventó los fertilizantes artificiales. Se trataba de reponer el nitrógeno usando estiércol y otros tipos de abono, o mediante la utilización de guano y salitre (con alta concentración de oxalato de amonio), pero estos métodos no eran tan eficientes o las reservas eran limitadas en el mundo, ya que eran recursos próximos al agotamiento por la creciente demanda de alimentos impulsada por el incremento demográfico.

---

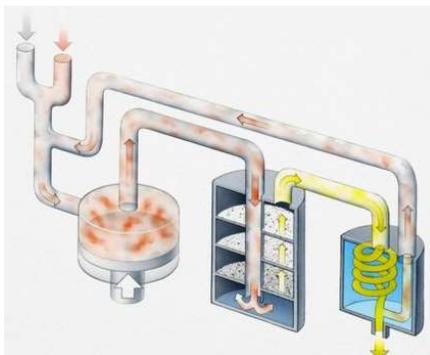
\* La fijación del nitrógeno consiste en dividir el triple enlace del  $N_2$  y reducirlo a amoníaco ( $NH_3$ ) o amonio ( $NH_4^+$ ).

En 1905, Fritz Haber, publica su libro sobre la termodinámica de las reacciones técnicas de los gases, en el que registró la producción de pequeñas cantidades de amoníaco a partir de  $N_2$  y  $H_2$  a una temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  con la ayuda del hierro como catalizador.

Más tarde decidió intentar la síntesis de amoníaco y esto lo logró después de buscar catalizadores adecuados, haciendo circular nitrógeno e hidrógeno sobre el catalizador a una presión de 150-200 atmósferas a una temperatura de aproximadamente  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Esto resultó en el establecimiento, con la cooperación de Bosch y Mittasch, de Oppau y Leuna Ammonia Works, que permitió a Alemania prolongar la Primera Guerra Mundial cuando, en 1914, sus suministros de nitratos para fabricar explosivos habían fallado.

Las modificaciones de este proceso de Haber también proporcionaron sulfato de amonio para su uso como fertilizante para el suelo. El principio utilizado para este proceso y el posterior desarrollo del control de reacciones catalíticas a altas presiones y temperaturas condujo a la síntesis del alcohol metílico por Alwin Mittasch y a la hidrogenación del carbón por el método de Bergius y la producción de ácido nítrico.

Lo destacable del logro de Haber fue que logró apreciar la composición del aire, siendo que este está compuesto por un 78 % de nitrógeno, un 21 % de oxígeno y un 1 % de argón, además del vapor de agua, que constituye entre el 0,1 % y el 4 % de la troposfera<sup>†</sup>. Y así, comprendiendo esa cantidad de recurso disponible planteó y logró la síntesis de amoníaco.



*Ilustración 2: reacción catalítica del hidrógeno con nitrógeno para formar amoníaco - proceso Haber-Bosch.*

Fuente:

<https://www.bbc.com/mundo/noticias-38107124>

<sup>†</sup> Valores de composición para Aire Seco

### El Proceso Haber-Bosch

En 1909 cuando Fritz Haber desarrolló un proceso para obtener amoníaco a partir del nitrógeno del aire, a un ritmo de 100-125 mL por hora. La empresa química alemana BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik; en español: Fábrica de Baden de Bicarbonato de Sodio y Anilina) compró el proceso a Haber y asignó al científico Carl Bosch la tarea de llevarlo a una escala industrial. En 1910 BASF patentó el proceso y el amoníaco comenzó a producirse a gran escala en 1913 en su planta de Oppau, Alemania.

*Ilustración 3: diseño experimental de Fritz Haber y Robert Le Rossignol para producir amoníaco*

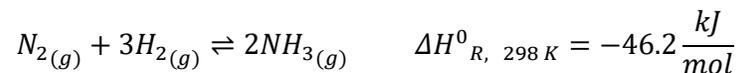
Fuente:

<https://triplenlace.com/2011/12/12/como-se-produce-amoniaco-proceso-haber-bosch/>



El proceso de Haber-Bosch consiste en la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, en condiciones de elevada presión (200 atm) y elevada temperatura (450-500°C).

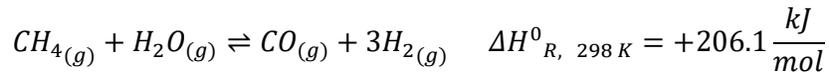
La reacción consiste:



El N<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> gaseosos reaccionan a presiones elevadas (>100 bar) y temperaturas (500 °C) en presencia de un catalizador a base de Fe (Hierro), aunque también óxidos de aluminio y de potasio. El paso determinante de la velocidad es la disociación de di nitrógeno a especies N adsorbidas atómicamente. Aunque la reacción en sí es exotérmica, requiere una entrada de energía significativa consumiendo entre el 1% y el 2% de la energía total en todo el mundo. El nitrógeno que se usa como reactivo se obtiene directamente del aire. La energía se consume principalmente para la producción de hidrógeno del reformado de metano con vapor (SMR) fuertemente endotérmica

a 800 °C–1,000 °C, siendo el gas natural la materia prima más utilizada para este fin.

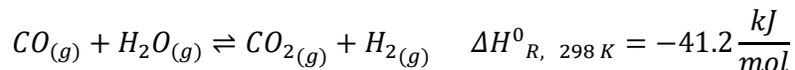
En el caso del metano, componente principal del gas natural la reacción que tiene lugar es:



El monóxido de carbono generado debe ser eliminado. Este paso es muy importante, ya que si no se lleva a cabo podría acortar considerablemente la vida útil del catalizador. Bosch solventó este problema convirtiendo previamente el CO en CO<sub>2</sub>, y realizando posteriormente un sistema de lavados con lejías cupríferas que permiten la absorción de ambos compuestos.

Los efluentes se alimentan posteriormente a un reactor de intercambio con exceso de vapor a 350 °C–550 °C, para eliminar el monóxido de carbono y maximizar el rendimiento de hidrógeno a través de la reacción de cambio de agua-gas ligeramente exotérmica (WGS)

La conversión sigue la siguiente reacción:



El proceso Haber-Bosch se ha utilizado para convertir el nitrógeno atmosférico en amoníaco durante los últimos 100 años.

En las condiciones previamente especificadas se consigue un rendimiento de 15%. Los gases se enfrían manteniendo la misma presión y el amoníaco se separa como líquido; el nitrógeno y el hidrógeno que no reaccionó se recircula para ingresar nuevamente al proceso.

Por el principio de Le Chatelier, un incremento de presión deberá aumentar el rendimiento del amoníaco, debido a que el número de moles de gas disminuye cuando se forma amoníaco (ver tabla 1). Al incrementar el rendimiento además la reacción debe alcanzar el equilibrio a presiones cada

vez mayores, porque se incrementará el número de colisiones gaseosas. Un incremento de presión aumenta el costo del proceso industrial<sup>‡</sup>.

Presión		Rendimiento de amoniaco a 550°C con catalizador
1	atm	Despreciable
100	atm	7%
1000	atm	41%

Tabla 1: Presion vs Rendimiento

Fuente: Liptrot GF. Modern Inorganic Chemistry. 4th ed.

Por otro lado, la síntesis de amoniaco es un proceso exotérmico, un descenso de la temperatura permitirá un alto porcentaje de conversión de nitrógeno e hidrogeno en amoniaco. Sin embrago, una disminución de la temperatura ocasionara un decaimiento de la velocidad de reacción y las condiciones de equilibrio se alcanzarán a un tiempo mayor (ver tabla 2).<sup>§</sup>

Temperatura		Rendimiento de amoniaco a 250 atm con catalizador
1000	°C	Despreciable
550	°C	15%
200	°C	88%

Tabla 2: Temperatura vs Rendimiento

Fuente: Liptrot GF. Modern Inorganic Chemistry. 4th ed.

<sup>‡</sup> Surge la disyuntiva entre un alto costo y rendimiento o un bajo rendimiento y costo.

<sup>§</sup> Surge la disyuntiva entre un alto rendimiento en un tiempo largo o un bajo rendimiento en un tiempo corto.

## Estudio de Mercado

### Usos

El amoníaco, como la historia lo caracteriza se destaca por su uso como fertilizante directo o como compuesto de fertilizantes, también se encuentra muy presente en industrias textiles, en la industria del curtido y la producción de tintes para coloración textil; en la industria armamentística destaca su uso como precursor para la obtención de explosivos como el tri nitro tolueno (TNT). La industria cosmética es otra arista en la que el amoníaco se encuentra muy presente, a determinadas concentraciones se considera segura, siendo parte de los tintes para cabello para mejorar su adherencia al mismo. Otra gran presencia del amoníaco es en los productos de limpieza del hogar para limpieza de vidrios, pisos esmaltados y baldosas o como blanqueador. Por otro lado, también se puede encontrar en gran medida en la industria farmacéutica como precursor de aminoácidos

En industrias en general, el amoníaco cumple funciones de refrigerante, por su característica de poder absorber cantidades significativas de calor, así como también para tratamiento de residuos y/o efluentes.

Uno de sus usos más recientes es como vector energético, referido al transporte y almacenamiento de hidrógeno, esto se debe a que la densidad energética del amoníaco es mucho mayor que la del hidrógeno, por lo que permite menor volumen y mayor energía, sumado a su baja inflamabilidad respecto del hidrógeno y mayor facilidad para su almacenamiento, con una presión de 11,72 bar o una temperatura de 33°C se puede conseguir en su estado líquido.

Es así como podemos destacar que la industria del amoníaco está muy bien establecida, sus procesos y cadenas logísticas cuentan con bases fuertemente seguras y fiables, es cuestión de emplear los conocimientos e infraestructura en la industria para impulsar la industria verde futura.

## Materias primas y fuentes

Las materias primas principales para la producción de amoníaco son el Nitrógeno y el Hidrogeno. El nitrógeno se encuentra en forma natural en el aire, cuya composición ronda un 78% de nitrógeno gas. El hidrogeno tiene 3 posibles fuentes de obtención:

- Del aire, cuya composición ronda el 0,00005 % por lo que esta opción no es viable.
- Del reformado de hidrocarburos, siendo el precursor más idóneo el metano (gas natural), el mismo es reformado con vapor de agua, y luego reducido obteniendo así hidrogeno gas y monóxido de carbono.
- De la electrolisis de agua, por aplicación de corriente eléctrica al agua, descomponiéndola en sus dos elementos constituyentes, oxígeno gas e hidrogeno gas.

Si se elige el gas natural como fuente, este mismo puede coordinarse su suministro con empresas productoras en la zona de emplazamiento.

En el caso de la fuente por electrolisis, esta puede ser alimentada por energía de circuito eléctrico o bien ser autosustentable con energías renovables. Además, se debe considerar la fuente de agua para alimentar el circuito de electrolisis, esta misma puede ser agua de mar, de río, lago/laguna o subterránea, también denominada de pozo.

## Análisis de la oferta

### Competencia

En la actualidad los productores de amoníaco en el país son:

- YARA: Yara Argentina inició sus actividades en el país en noviembre de 1995, con un depósito en Lanús y algunos de los productos más utilizados en el mercado argentino. Actualmente la planta de fraccionamiento y distribución se encuentra en el Puerto de San Nicolás mientras que la oficina se ubica en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Yara Argentina ofrece una línea muy amplia de fertilizantes

apropiada para cultivos intensivos y extensivos, que incluye especialidades como productos hidrosolubles, fertilizantes foliares, mezclas químicas y físicas específicas para cada cultivo.

Dicha empresa no cuenta con producción de amoníaco en el país, pero si es destacar que cuenta con 4 (cuatro) plantas productivas en el país vecino de Brasil, 1 (uno) en Colombia y 1 (uno) en Trinidad y Tobago.

Algo para destacar de esta empresa es que se encuentra trabajando en un proyecto similar para implementar su visión de producción de amoníaco sin emisiones en Noruega, buscando socios y apoyo del gobierno. Si se cuenta con el marco regulatorio y de cofinanciamiento público requerido, el proyecto podría estar operativo en 2026, según la compañía.

- BASF: Es una empresa química fundada a mediados de 1865 en la ciudad de Ludwigshafen, Alemania. Es la empresa química más grande del mundo. Propulsora del gran avance de la síntesis de amoníaco por el proceso Haber-Bosch. En Argentina cuenta con oficinas administrativas y de ventas, no cuenta con producción de amoníaco en el país, si con otros tipos de químicos ya que trabajan con una amplia gama de productos químicos en general. Se destaca como competencia ya que es la empresa que hizo nacer la producción industrial de amoníaco y si bien no cuenta con producción en el país, cuenta con muchas plantas de producción en Europa y Estados Unidos.
- Bunge: Bunge Argentina es una de las principales compañías de agronegocios del país. Contribuye desde el inicio de la actividad agrícola, ofrece a productores agropecuarios, fertilizantes de producción nacional, integra la comercialización, la recepción y el almacenaje de granos, la industrialización de oleaginosas, la producción de harinas con diferentes contenidos proteicos y aceites vegetales, tanto refinados para consumo humano como crudos, destinados principalmente al mercado externo. En el proceso de agregado de valor, ofrece, además: biodiesel, glicerina y lecitina. En su cotidiana apuesta al crecimiento y compromiso con el interés nacional, Bunge Argentina emplea a aproximadamente

1800 personas y genera empleo indirecto para otros miles. Bunge Argentina es subsidiaria de Bunge Limited, una Compañía global de agronegocios, alimentos y energía, con operaciones en todo el mundo, y activos estratégicamente distribuidos, que comprenden toda la cadena agroalimentaria. Cuenta con una planta de producción de amoníaco como producto intermedio:

Complejo Industrial Campana (Buenos Aires): Posee una planta de Tiosulfato de Amonio/Potasio. El proceso de producción comienza en la Planta de Amoníaco. La misma produce una de las materias primas utilizada en el resto del proceso, la cual posee una capacidad de producción diaria de 90 toneladas. La Planta de producción de Tiosulfato de Amonio (TSA), tiene una capacidad de 135 miles ton/año. Este producto es despachado en mayor medida bajo la línea SolMIX, un fertilizante líquido soluble compuesto por TSA y UAN.

- Profertil: Profertil es una compañía argentina que se dedica a la producción y comercialización de fertilizantes para la tierra. Fue fundada en 1996, en partes iguales por la empresa petrolera argentina YPF y la empresa de fertilizantes canadiense Agrium Inc. Su planta principal, de aproximadamente 64 hectáreas, está ubicada en el Puerto de Bahía Blanca, en la localidad de Ingeniero White, provincia de Buenos Aires. En la misma genera 1.320.000 toneladas anuales de urea y 790.000 toneladas anuales de amoníaco. Estos nutrientes complementan los cultivos de los campos mediante la aplicación de tecnología para la generación de alimentos.



*Ilustración 4: Empresas competencia*

#### Demanda

El amoníaco es el segundo más grande de productos químicos de síntesis; más de 90% del consumo mundial está fabricado a partir del proceso Haber-Bosch explicado en la sección previa.

En base a datos del servicio geológico de Estados Unidos, la producción mundial de amoníaco está dominado por China, con un 27% de la producción mundial en el año 2021; los otros grandes productores son India (8%), Estados Unidos (10%) y Rusia (11%) (Ver tabla 3)\*\*.

Dentro de la tabla 4, se puede observar el dato de “otros países”, dentro de este valor y etiqueta se encuentra Argentina con aproximadamente 825000 toneladas anuales de amoníaco dividido entre dos empresas, Profertil y Bunge, así mismo se debe destacar presencias de otras marcas que tienen producción de amoníaco y venta en Argentina de derivados de este, pero la producción del amoníaco no se realiza en el país.

---

\*\* Datos y gráficos elaborados en base al servicio geológico de Estados Unidos, Fuente: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-nitrogen.pdf>

## Producción mundial de amoniaco 2021

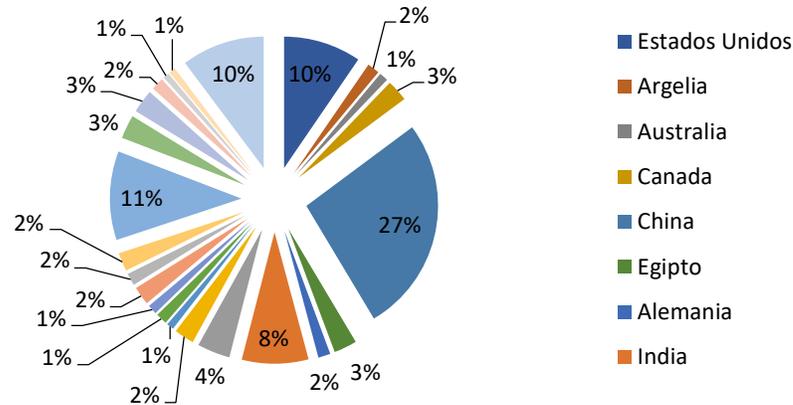


Tabla 3: Producción mundial de amoniaco 2021

Países	Producción	
	2020	2021
Estados Unidos	14000	14000
Argelia	2200	2200
Australia	1600	1600
Canadá	3900	3900
China	39000	39000
Egipto	4200	4200
Alemania	2330	2200
India	12200	12000
Indonesia	5900	5900
Irán	3600	3600
Malasia	1300	1300
Países Bajos	2100	2000
Omán	1730	1700
Pakistán	3300	3300
Polonia	2260	2200
Qatar	3300	3300
Rusia	16100	16000
Arabia Saudita	4300	4300
Trinidad y Tobago	4170	4200
Ucrania	2300	2300
Uzbekistán	1100	1100
Vietnam	1150	1200
Otros países	15400	15000
<b>Total</b>	<b>147440</b>	<b>146500</b>

Tabla 4: Producción mundial de amoniaco (en miles de toneladas métricas)

Urea, nitrato de amonio, ácido nítrico, los fosfatos de amonio y el sulfato de amonio fueron, en orden descendente de cantidad producida, los principales derivados de amoníaco producido en los Estados Unidos, cuyos productores de amoniaco operaron aproximadamente al 84% de la capacidad nominal en 2021.

El precio promedio semanal del amoníaco en la costa del golfo, Estados Unidos, fue de \$245 por tonelada a principios de 2021 y aumentó a \$603 por tonelada a fines de octubre. El precio promedio de amoníaco para 2021 se estimó en \$510 por tonelada. Los altos precios del gas natural resultaron en precios más altos del amoníaco.<sup>††</sup>

Se espera que la capacidad global de amoníaco aumente en un total de 4% durante los próximos 4 años. Las adiciones de capacidad son esperadas en África, Europa del este y el sur de Asia. Como parte del aumento de capacidad, se comienzan a proponer proyectos de instalaciones de amoníaco descarbonizado. Se espera que la demanda de amoníaco aumente un 1% por año con los mayores aumentos esperados en América Latina y el sur de Asia.

La demanda mundial de amoniaco ha crecido a una tasa anual promedio de aproximadamente 2% en la última década. Aunque el uso industrial representa el 20% del consumo de amoníaco, la demanda ha crecido en un promedio del 5% al año durante la última década. El mayor crecimiento en el uso industrial proviene de Asia, donde se estima que el consumo de China creció un 6% por año durante los últimos 10 años.

#### Exportaciones e Importaciones

En 2020 los principales exportadores de Amoníaco anhidro o en disolución acuosa fueron Arabia Saudita (\$2,09MM), Rusia (\$1,02MM), Trinidad y Tobago (\$824M), Indonesia (\$413M), y Canadá (\$397M). Los principales importadores de Amoniaco anhidro o en disolución acuosa fueron India (\$1,4MM), Estados Unidos (\$781M), Corea del Sur (\$412M), Marruecos (\$328M), y Brasil (\$322M).

---

<sup>††</sup> Valores expresados en dólar estadounidense

### Posición de Argentina en el mercado mundial

Según datos obtenidos de INDEC se elaboró el siguiente cuadro y grafico representativo de producción de amoniaco en Argentina.

Año	Producción en toneladas de Amoniaco	Variación (%)	
2013	734.205		
2014	639.848	-12,9	(14/13)
2015	608.529	-4,9	(15/14)
2016	740.893	21,8	(16/15)
2017	856.961	15,7	(17/16)
2018	627.093	-26,8	(18/17)
2019	729.766	16,4	(19/18)
2020	778.003	6,6	(20/19)

Tabla 5: Producción de amoniaco en Argentina

Fuente: Elaboración propia a partir de datos de INDEC

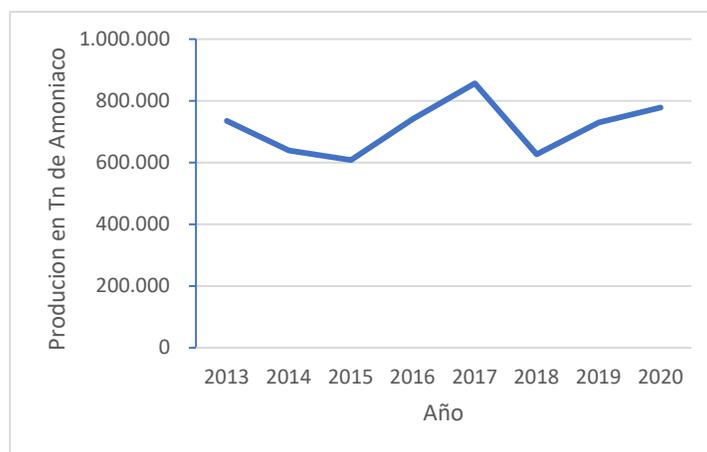


Tabla 6: Producción de amoniaco en Argentina

### Distribución y dimensión de la demanda

De acuerdo con datos del ITC y de consultoras estadísticas de mercados, está proyectado que la producción de amoniaco tiene una tasa de crecimiento del 2,15% anual, en los próximos 5 años.## §§ \*\*\* †††

## International Trade Center [Internet]. ITC. [citado el 5 de agosto de 2022]. Disponible en: <https://intracen.org/>

§§Mercado de amoniaco [Internet]. Mordorintelligence.com. [citado el 5 de agosto de 2022]. Disponible en: <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/ammonia-market>

El principal factor que impulsa el mercado es la creciente demanda en la industria agrícola y el uso cada vez mayor de amoníaco para la producción de explosivos. A esto se le suma el desarrollo de este como vector del hidrogeno o uso directo como combustible en barcos.

Es probable que los efectos peligrosos del amoníaco en su forma concentrada obstaculicen el crecimiento del mercado. Sin embargo, es probable que el uso de amoníaco como refrigerante actúe como una oportunidad para el mercado durante el período de pronóstico.

La industria agrícola domina el mercado del amoníaco, con una cuota de mercado estimada de alrededor del 80%. El amoníaco se usa principalmente en fertilizantes, y su uso solo ha aumentado a lo largo de los años, lo que puede impulsar su uso en el mercado agrícola durante el período de pronóstico.

La demanda mundial de fertilizantes está experimentando un crecimiento lento, aunque la demanda de productos a base de amoníaco está funcionando mejor.

El mayor crecimiento se proyecta en el sur de Asia, América Latina y el sudeste asiático. Se espera que aumentos significativos en la demanda de urea contribuyan a este crecimiento, especialmente en América Latina y el este de Asia, incluida China, para sus sectores industriales.

En el panorama mundial el mercado del amoníaco se observa fragmentado, con la inclusión de actores internacionales y locales en diferentes regiones. Los principales fabricantes en el mercado incluyen CF Industries Holdings Inc., Yara, Nutrien Ltd, OCI Nitrogen y Ostchem (Group DF) como los actores más destacados.

---

\*\*\* ANFFE Asociacion Nacional Fabricantes Fertilizantes. [Internet]. Anffe.com. [citado el 5 de agosto de 2022]. Disponible en: <http://www.anffe.com/destacados/Todos/2018-07-20%20Perspectivas%20de%20IFA%20sobre%20la%20demanda%20mundial%20de%20fertilizantes%202018-2022/index.html>

\*\*\* Amoníaco [Internet]. OEC - The Observatory of Economic Complexity. [citado el 5 de agosto de 2022]. Disponible en: <https://oec.world/es/profile/hs/ammonia>

En el panorama regional la capacidad instalada alcanza a 12,3 millones de toneladas anuales. Trinidad y Tobago es el principal productor con 5,7 millones de t/a; México sigue con 2,2 millones de t/a; Venezuela está en tercer lugar con 1,8 millones de t/a; Brasil ocupa el cuarto lugar con 1,6 millones de t/a; Argentina se ubica en quinto lugar con 0,9 millones t/a, Bolivia en sexto lugar con 0,3 millones T/a y Colombia en séptimo lugar con 0,1 millones de t/a.

Si consideramos la producción de amoníaco en Argentina del año 2020 según INDEC, y se estima el 2,15% de la misma, asumiendo que ese crecimiento proyectado será absorbido con la producción de la planta de este proyecto. Se toma, además, la capacidad instalada máxima del país, siendo 900000 mil T/a.

$$\frac{900000 \text{ Tn Amoníaco} * 2,15\%}{100\%} = 19350 \text{ Tn Amoníaco}$$

Se podrá redondear el valor obtenido a 20000 Tn anuales.

Si consideramos la producción de amoníaco mundial del año 2022, y se estima el 2,15% de la misma. Se podría considerar la capacidad máxima instalada de 220 millones Tn/a, pero en este caso se trabajará con la producción neta.

$$\frac{185000000 \text{ Tn Amoníaco} * 2,15\%}{100\%} = 3977500 \text{ Tn Amoníaco}$$

Se considerará una capacidad instalada de 20mil Tn/a. Capacidad que absorberá la demanda interna del país, abriendo posibilidad de venta y/o asociación con empresas como Profertil y Bunge que utilizan el amoníaco como producto intermedio, y también dejará un margen de producción para la exportación y/o la utilización como vector energético asumiendo que será una empresa nueva cuya marca no es conocida en el mercado.

## Descripción detallada del proceso productivo convencional

El amoníaco se sintetiza a partir del Nitrógeno e Hidrogeno mediante la siguiente reacción:



La mejor fuente de nitrógeno es el aire atmosférico, por otra parte, el hidrogeno requerido se puede obtener a partir de diferentes materias primas. Actualmente en la mayoría de las plantas productoras el hidrogeno se deriva de combustibles fósiles. Dependiendo de qué tipo de combustible fósil se utilice se suelen aplicar dos métodos de producción de H<sub>2</sub>: reformado con vapor u oxidación parcial.

Alrededor de un 83% de la producción mundial de amoníaco se obtiene por el método de reformado con vapor, siendo su materia prima el gas natural, un 16,5% por el método de oxidación parcial y un 0,5% a partir de electrolisis de agua.

Las corrientes del proceso a destacar son:

### Dióxido de Carbono:

Producido como consecuencia de una conversión estequiométrica. De posible recuperación para su uso como materia prima en plantas de producción de urea, fertilizantes y metanol, además de para industria de bebidas gasificadas o como refrigerante en reactores nucleares. Aun así, con todos estos posibles usos de recuperación, el CO<sub>2</sub> en exceso producido inevitablemente debe ser liberado al medio.

La producción de este en el método de reformado con vapor oscila entre 1,15 y 1,40 Kg/Kg de NH<sub>3</sub>. A su vez si al proceso se le agrega un intercambiador de calor se puede obtener una fracción molar de 0,5 CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>, es decir, la relación estequiométrica más adecuada para la producción de urea.

### Azufre:

Se produce por el método de oxidación parcial, en el entre un 87% y un 95% del contenido de azufre de la alimentación al gasificador se puede recuperar en una unidad de Claus<sup>+++</sup>.

#### Vapor de agua:

El vapor en exceso se suele producir en los procesos de reformado cuyo compresor de aire de proceso funciona con una turbina de gas y en los casos en que la energía eléctrica se utiliza para los compresores principales y se puede “exportar”.

Los procesos con reformado primario calentado con gas se pueden diseñar para no exportar vapor de agua, aunque es necesario importar cierta cantidad de energía o disponer de un suministro de vapor para accionar la turbina de gas.

En el proceso de oxidación parcial, se producirá un déficit de vapor si todos los compresores funcionan con vapor.

#### Reformado convencional con vapor

Este procedimiento se puede describir en diferentes operaciones unitarias

---

<sup>+++</sup> Proceso de desulfuración de gas, recupera azufre del sulfuro de hidrógeno gaseoso que se encuentra en el gas natural crudo y los gases subproductos que contienen sulfuro de hidrógeno derivado del refinado del petróleo crudo y otros procesos industriales.

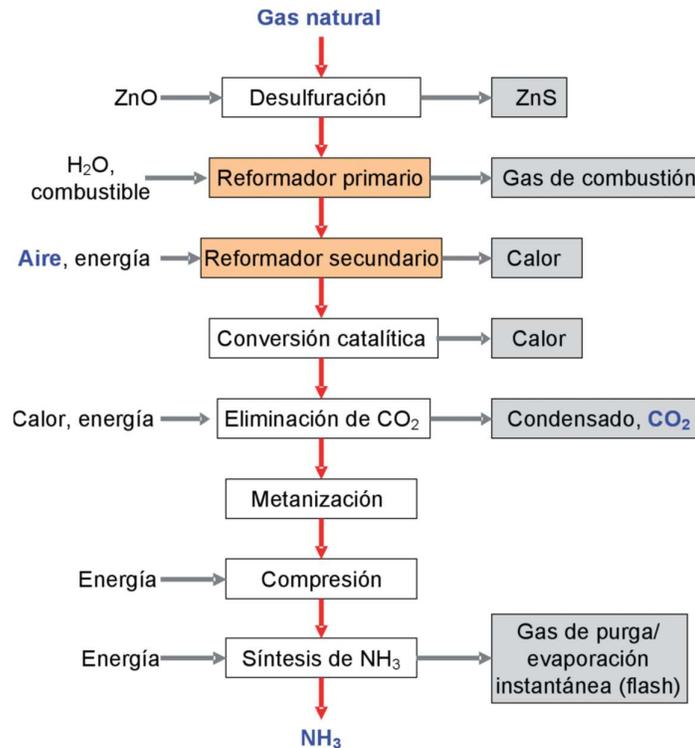
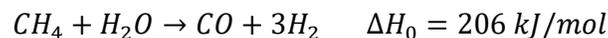


Ilustración 5: Operaciones unitarias de la producción de amoníaco convencional

- ✓ Desulfuración: Para el proceso de reformado con vapor se utiliza un catalizador muy sensible a compuestos de azufre, por lo tanto, se deben reducir hasta alcanzar una concentración menor a 0,15 mg de S/Nm<sup>3</sup> en el gas de alimentación. El gas de alimentación se precalienta entre 350 °C y 400 °C. Los compuestos de azufre se hidrogenan a H<sub>2</sub>S aplicando un catalizador de cobalto-molibdeno y finalmente se adsorben en óxido de zinc granulado. El hidrógeno necesario para la reacción se suele reciclar de la sección de síntesis de la instalación.
- ✓ Reformador primario: El índice de conversión de hidrocarburo en el reformador primario de una planta de reformado convencional con vapor se sitúa en torno al 60 %. La reacción es muy endotérmica:



El gas procedente del desulfurador se mezcla con vapor de agua y la mezcla precalentada se introduce en el reformador primario a una temperatura de entre 400 °C y 600 °C.

El reformador primario está formado por un gran número de tubos llenos de catalizador. En algunas plantas modernas, la mezcla de vapor precalentado y gas atraviesa un pre-reformador adiabático y luego se vuelve a calentar en la sección de convección.

El vapor aplicado a la fracción molar de carbono (proporción S/C) suele ser de 3,0. La relación óptima depende de varios factores, como calidad de materia prima, recuperación del gas de purga, capacidad del reformador primario, funcionamiento catalítico y balance de vapor de la planta. En las plantas nuevas, la relación óptima S/C puede ser menor de 3,0.

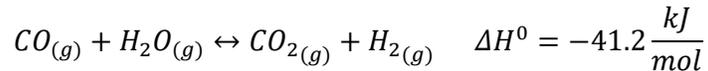
El calor para el proceso de reformado primario se suministra quemando gas natural u otro combustible gaseoso en los quemadores de una cámara radiante con tubos llenos de catalizador.

La mitad del calor se emplea en la reacción de reformado, mientras que el resto permanece en el gas de combustión y se utiliza en la sección de convección del reformador para precalentar varias corrientes de proceso.

- ✓ Reformador secundario: Su objetivo principal es añadir el nitrógeno necesario para la síntesis y para completar la conversión de la alimentación de hidrocarburo. Se realiza una combustión interna de parte del gas de reacción antes de que atraviese los catalizadores que contienen níquel y así se obtiene el calor de reacción y la temperatura necesarios.

El aire de proceso se comprime y se calienta en la sección de convección del reformador primario hasta alcanzar entre 500 °C y 600 °C. Como resultado, el contenido de metano se reduce a un porcentaje residual de entre 0,2 % y 0,3 %. La reacción se produce de manera adiabática, con lo cual se obtiene una temperatura de salida del gas de unos 1000 °C. El calor se elimina en una caldera de vapor de calor residual, un sobrecalentador/caldera o una caldera/precalentador, donde el gas se enfría hasta unos 330 – 380 °C aproximadamente.

- ✓ Conversión catalítica: El gas de proceso del reformador secundario contiene entre un 12 % y un 15 % de CO. La mayor parte de este se convierte en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en la sección catalítica por la reacción:



La reacción se produce en dos etapas, con una eliminación de calor intermedia. En la 1er etapa, el gas de proceso atraviesa un lecho de catalizador de óxido de hierro/óxido de cromo a 350 – 380 °C, seguido de un catalizador de óxido de cobre/óxido de zinc a 200 – 220 °C. El contenido final de CO residual en el gas oscila entre 0,2 % y 0,4 %.

El gas que sale del reactor catalítico de baja temperatura se enfría y, después de condensar y eliminar la mayor parte del exceso de vapor, se envía a un sistema de eliminación de CO<sub>2</sub>. Paso necesario para prevenir la dilución del disolvente de eliminación de CO<sub>2</sub> y mantener un correcto balance de equilibrio. Los condensados con un contenido aproximado de entre 1500 y 2000 ppm de amoníaco y de 800 a 1200 ppm de metanol se pueden reciclar en el proceso de distintas maneras. El calor que se desprende durante la refrigeración y condensación se puede aprovechar para varios procesos, por ejemplo, regenerar la solución de depuración del CO<sub>2</sub>, para hacer funcionar una unidad de refrigeración por absorción o para precalentar el agua de alimentación de la caldera.

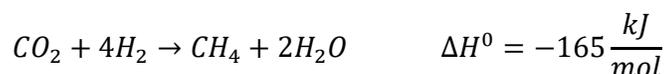
- ✓ Eliminación de CO<sub>2</sub>: Esta etapa elimina el CO<sub>2</sub> del gas de reacción, cuya cantidad equivale a casi todo el carbono introducido como gas de alimentación en el proceso. El contenido de CO<sub>2</sub> residual suele variar entre 50 y 3000 ppmv. El CO<sub>2</sub> se elimina mediante un proceso de absorción química o física. Los disolventes que se utilizan en los procesos de absorción química suelen ser soluciones aminas acuosas, por ejemplo, monoetanolamina, metildietanolamina activada o soluciones de carbonato potásico caliente.

Para los procesos de absorción física se suelen utilizar dos disolventes distintos: glicol-dimetiléter (Selexol) y carbonato de propileno. El proceso con monoetanolamina requiere una elevada energía de regeneración.

Otro proceso emergente en este ámbito es la adsorción con modulación de presión (PSA), que permite combinar en una sola etapa el proceso clásico de eliminación de CO<sub>2</sub> y la mecanización. Este método resulta adecuado cuando la pureza del CO<sub>2</sub> es poco relevante.

Sin embargo, cuando se desee obtener CO<sub>2</sub> puro como producto, se puede optar por una depuración clásica con disolvente del efluente gaseoso de baja presión del PSA para recuperar el CO<sub>2</sub>.

- ✓ Metanización: Las pequeñas cantidades de CO y CO<sub>2</sub> que permanecen en el gas de síntesis pueden envenenar el catalizador de síntesis del amoníaco y, por lo tanto, se deben eliminar. El proceso más habitual es la conversión en CH<sub>4</sub> mediante hidrogenación en el metanizador.



Estas reacciones se producen a una temperatura de unos 300 °C en un reactor lleno de un catalizador a base de níquel. La concentración residual de estos óxidos de carbono no suele alcanzar los 10 ppm<sub>v</sub>. A pesar de que el metano no participa en la reacción de síntesis, el agua que se forma se debe eliminar antes de que llegue al convertidor. Para ello, se realiza un proceso de refrigeración, seguido de una etapa de condensación, que se aplica después del metanizador y, por último, una etapa de condensación/absorción del amoníaco producto, que se lleva a cabo en el circuito o en una unidad de secado del gas de reposición.

- ✓ Compresión: En instalaciones modernas de producción de amoníaco se utilizan compresores centrífugos para presurizar el gas de síntesis hasta

conseguir el nivel necesario (100 – 250 bar, 350 – 550 °C) para la síntesis del amoníaco. En algunos casos, se emplean tamices moleculares después de la etapa de compresión inicial para eliminar las últimas trazas de H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub> del gas de síntesis. Los compresores suelen funcionar con turbinas de vapor que aprovechan el vapor obtenido del exceso de calor de proceso. Durante la etapa de compresión, una pequeña cantidad de condensado, que todavía contiene amoníaco, se elimina del gas de síntesis. Además, los aceites lubricantes del equipo mecánico, que se suelen eliminar en los separadores de aceite/agua, también los pueden contaminar.

- ✓ Síntesis de amoníaco: Se produce en un catalizador de hierro con una presión que suele variar entre 100 y 250 bar y una temperatura de entre 350 y 550 °C:



Entre un 20 % y un 30 % del gas de síntesis se convierte en amoníaco en un solo paso, ya que las condiciones de equilibrio son poco favorables. El gas sin reaccionar se recicla después de eliminar el amoníaco que se haya formado. Luego, se añade gas de síntesis nuevo al circuito.

A medida que avanza la reacción de síntesis exotérmica, el volumen se reduce, aumenta la presión y disminuye la temperatura, factores que favorecen la reacción. La temperatura del catalizador se debe controlar, ya que el calor de la reacción con el equilibrio y velocidad de reacción necesaria producen un aumento de la temperatura. Para controlar esta, se puede recurrir a una técnica que consiste en subdividir el catalizador en distintas capas. Entre estas, los gases se enfrían directamente, añadiendo gas de síntesis refrigerado, o indirectamente, generando vapor. Existen distintos diseños de convertidor que permiten aplicar esta técnica.

Para condensar el amoníaco en el circuito, la refrigeración con agua o aire no permite alcanzar una concentración suficientemente reducida de amoníaco en la entrada. Por este motivo, el  $\text{NH}_3$  se vaporiza para enfriar el gas. Los vapores de amoníaco se licuan mediante un compresor de refrigeración. Las distintas configuraciones de síntesis pueden variar según el punto donde se añada el gas de repuesto o donde se extraiga el amoníaco licuado y el gas de purga. Las últimas investigaciones en este campo apuntan al uso de catalizadores más activos, como el hierro dopado con cobalto y el rutenio. Estos catalizadores permiten mantener una presión de síntesis más baja y reducir el consumo energético.

El reformado convencional con metanización como etapa final de purificación produce un gas de síntesis que contiene gases sin reaccionar y elementos inertes (metano y argón). Para evitar la acumulación de estos elementos inertes, se debe aplicar un flujo continuo de gas de purga. Éste contiene, básicamente, amoníaco, nitrógeno, hidrógeno, elementos inertes y gases sin reaccionar. El caudal de este flujo de gas de purga permite controlar el nivel de elementos inertes en el circuito y mantenerlos dentro de un nivel aproximado del 10 % al 15 %. El gas de purga se depura con agua para eliminar el amoníaco antes de utilizarlo como combustible o enviarlo a la unidad de recuperación de hidrógeno.

### Alternativa “verde”

Como ya fue descrito, el proceso productivo de amoníaco requiere el uso de gas natural en grandes cantidades, siendo esta misma materia prima la causante de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , se presenta una alternativa amigable con el medioambiente, la obtención del Hidrogeno requerido por el proceso a través de electrolisis de agua abastecida por energía proporcionada por fuentes renovables.

### Electrolisis

La electrólisis es un proceso mediante el cual se separan los elementos de un compuesto químico con la utilización de corriente eléctrica. Se liberan

electrones por los aniones en el ánodo, produciéndose una oxidación, y se captan electrones por los cationes en el cátodo, produciéndose una reducción.

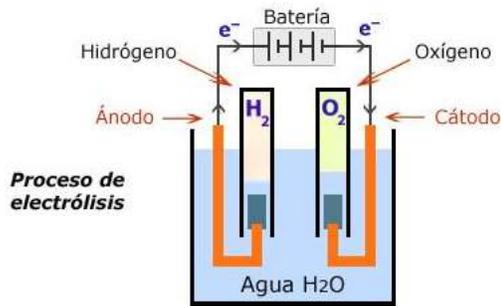
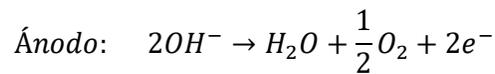
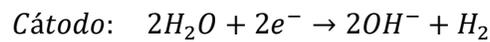


Ilustración 6: Equipo de electrólisis

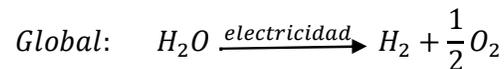
Fuente:

<http://joseleal69.blogspot.com/2014/04/composicion-quimica-del-agua.html>

Siendo las semi reacciones:



De manera global la electrólisis será:



Las ventajas y desventajas de este se presentan a continuación:

Electrólisis	
Ventajas	Desventajas
Es un proceso 100% limpio, no deja residuos y completamente acoplable a energías renovables	El costo de operación (OPEX) es actualmente de 5-8 €/ kg de Hidrogeno producido, el mismo depende principalmente de las energías renovables, por lo que se estima que con el continuo desarrollo de estas se verá reducido en un futuro no muy lejano.

Tabla 7: Ventajas y desventajas de la electrólisis

### Termodinámica de la electrólisis del agua

Siguiendo la ecuación general presentada:



$\Delta H(T)$  es la cantidad total de energía que se suministrara a la celda para lograr la separación de la molécula según la reacción presentada. El cambio en la energía libre de Gibbs  $\Delta G(T)$  representa la cantidad de energía eléctrica y  $T \Delta S(T)$  representa la cantidad de calor que han de ser provistas al electrolizador para que se dé la reacción.

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T \Delta S(T)$$

El potencial mínimo que deberá suministrarse a la celda para que comience la reacción viene representada por el voltaje reversible ( $V_{reversible}$ ), el cual está relacionado con la energía libre de Gibbs.<sup>§§§</sup>

$$V_{reversible} = \frac{\Delta G}{nF} = 1,23 V$$

El potencial termodinámico ( $V_{term}$ ) está asociado a la diferencia de entalpía asociada a la reacción de separación de las moléculas del agua.<sup>\*\*\*\*</sup>

$$V_{term} = \frac{\Delta H}{nF} = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{T \Delta S}{nF} = 1,48 V$$

Si el voltaje aplicado a la celda electrolítica es mayor de  $V_{reversible}$  pero inferior a  $V_{term}$  entonces la separación del agua se produce absorbiendo calor del ambiente mientras la celda disipa el calor relacionado con el cambio irreversible de entropía. Si el voltaje aplicado a la celda es igual a  $V_{term}$  (y por tanto mayor que  $V_{reversible}$ ) el calor generado por Joule dentro de la celda iguala el calor consumido en la reacción endotérmica electrolítica y por tanto no se necesitará de calor del ambiente. Si el potencial es mayor que los dos anteriores, entonces el electrolizador produce calor en exceso y deberá ser refrigerado convenientemente para reducir la degradación del sistema.

### Tecnologías de electrolisis

Dentro de las tecnologías de obtención de Hidrogeno por electrolisis destacan dos:

- Electrolisis Alcalina Convencional (EAC):

---

<sup>§§§</sup> Con  $\Delta G=237.22\text{kJ/mol}$  (en condiciones estándar de 1 bar y 298 K), n el número de electrones transferidos y la constante de Faraday  $F=96,487 \text{ C/mol}$ .

<sup>\*\*\*\*</sup> Con  $\Delta H=285,84\text{kJ/mol}$  y una temperatura de 298 K.

Es la tecnología más desarrollada y comercial. Se basa en la inmersión de los dos electrodos en un electrolito líquido alcalino que conduce aniones  $\text{OH}^-$ , los electrodos se encuentran separados por un diafragma.

Es una tecnología simple y barata, de mantenimiento sencillo, ya que no se necesitan metales nobles y es relativamente estable.

Las densidades de corriente que se obtienen son bajas, ya que trabaja dentro de unos límites de operación (inferior y superior) para que no se produzca mezcla de hidrógeno y oxígeno, perdiéndose por tanto parte de la energía producida.

Los electrodos se acaban corroyendo después de un número determinado de paradas y puestas en marcha, y no se ajusta a los requerimientos de acumular energía renovable ya que su tiempo de respuesta es elevado. Por tanto, generalmente se acoplan a una batería para utilizarse como acumuladores de energía.

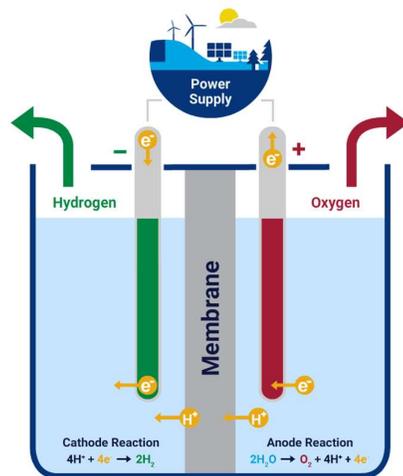


Ilustración 7: Electrólisis Alcalina Convencional (EAC)

Fuente:

<https://www.woodmac.com/news/editorial/the-future-for-green-hydrogen/>

- Electrólisis de Membrana Polimérica Protónica (PEM):

La PEM ya es comercial a menor escala, pero continúa en fase de desarrollo. Es un tipo de electrólisis donde el electrolito es una membrana polimérica sólida que conduce  $\text{H}^+$ . Se alimenta con agua pura, el hidrógeno producido es muy puro (99.999 %) y se presuriza directamente en el sistema.

Las densidades de corriente que se obtienen son las más elevadas y tiene una respuesta muy rápida y dinámica, que son los requerimientos necesarios para acumular las energías renovables, debidas al carácter fluctuante de éstas.

Sus inconvenientes son que los materiales de los electrodos están basados en metales nobles y en las placas bipolares se utiliza titanio, en ambos casos con un precio elevado y con los problemas relacionados con su escasez y abastecimiento.

	Electrolizadores			
	EAC		PEM	
<b>Capacidades comerciales</b>	Hasta 40 MW		Hasta 6-10 MW	
<b>Eficiencias en condiciones HHV<sup>****</sup></b>	1 bar	Hasta 93%		
	200 bar	Hasta 80%		
			30 bar	Hasta 80%
<b>Producción de H<sub>2</sub></b>	De 150 -300 Nm <sup>3</sup> /h <sup>****</sup>		207 Nm <sup>3</sup> /h (1MW)	
<b>Energía</b>	3,8 - 4,4 kWh/Nm <sup>3</sup>		4,53 kWh/Nm <sup>3</sup>	

Tabla 8: Comparación electrolizadores EAC vs PEM

### Energías renovables

Se denomina energías renovables a aquellas fuentes energéticas basadas en la utilización del sol, el viento, el agua o la biomasa vegetal o animal, entre otras. Se caracterizan por no utilizar combustibles fósiles, sino recursos capaces de renovarse ilimitadamente. Su impacto ambiental es de menor magnitud dado que además de no emplear recursos finitos, no generan contaminantes.

A continuación, se realizará una breve descripción de las dos principales:

- Energía Eólica:

Refiere a aquellas tecnologías y aplicaciones en que se aprovecha la energía cinética del viento, convirtiéndola a energía mecánica o eléctrica.

\*\*\*\* HHV: High Heating Value

\*\*\*\* Nm<sup>3</sup>/h: Normal Metro Cubico, es una medida de volumen de un gas no condensable a 0°C y nivel del mar, la N indica su condición de Normal, haciendo referencia a las CNPT.

Existen dos tipos principales de máquinas que aprovechan la energía contenida en el viento: los molinos, que se utilizan fundamentalmente para bombeo mecánico de agua, y los aerogeneradores, equipos especialmente diseñados para producir electricidad.

- Energía Solar:

Esta energía mediante conversión a calor o electricidad se aprovecha de la radiación proveniente del sol.

Es una fuente de energía descentralizada, limpia e inagotable que se puede transformar en electricidad de dos maneras:

- Energía solar térmica: utiliza una parte del espectro electromagnético de la energía del sol para producir calor. La transformación se realiza mediante el empleo de colectores térmicos. Su principal componente es el captador, por el cual circula un fluido que absorbe la energía radiada del sol.
- Energía solar fotovoltaica: utiliza la otra parte del espectro electromagnético de la energía del sol para producir electricidad. Basada en el efecto fotoeléctrico, la transformación se realiza por medio de celdas fotovoltaicas, que son semiconductores sensibles a la luz solar que provoca una circulación de corriente eléctrica entre sus 2 caras. Un conjunto de celdas conectadas entre sí, componen módulos o paneles solares fotovoltaicos.

## Desarrollo

### Análisis FODA

El análisis FODA es una técnica que se usa para identificar las fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas del proyecto. Es una herramienta simple y, a la vez, potente que ayuda a identificar oportunidades competitivas.

A continuación, se presenta el análisis FODA para el presente proyecto:

Análisis FODA			
		Favorable	Desfavorable
Interno	Empresa	<b>Fortalezas</b>	<b>Debilidades</b>
		Proyecto amigable con el medio ambiente	Gran demanda energética
		Industria química de base	Dimensión de terreno
	Independización completa del gas natural		
Externo	Contexto	<b>Oportunidades</b>	<b>Amenazas</b>
		Posibilidad de inversiones extranjeras	Alta inversión inicial
		Políticas provinciales y nacionales de acompañamiento	
		Régimen impositivo para importación	Logística para construcción
		Avance de tecnologías-abaratamiento de equipos	
		Futuro puerto en la ciudad	Logística para distribución y venta
Aerogeneradores offshore			

Tabla 9: Análisis FODA

En base a este análisis se pueden identificar las debilidades y amenazas del proyecto y asociar a cada una de estas algunas fortalezas y/o oportunidades que logren compensarla.

Siendo así, en este caso de estudio se identifican por un lado como amenazas la alta inversión inicial para el proyecto y la logística tanto para construcción como para venta. Para el primer caso se puede compensar tomando las oportunidades de inversiones extranjeras, de políticas de acompañamiento y de régimen impositivo, los cuales permitirán bajar los costos y solventar otros. En cuanto a los aspectos de logística se pueden ver

solventados con la oportunidad de la construcción futura de un puerto en la ciudad de Rio Grande, eliminando completamente esa amenaza.

En el caso de las debilidades se destacan la gran demanda energética del proyecto, y las dimensiones de terreno necesarias, esto se ve compensado con la fortaleza de la completa independencia del gas natural, evitando así emisiones de CO<sub>2</sub> y ser un proyecto amigable con el medioambiente, en el caso del terreno, se puede tomar la oportunidad de uso de aerogeneradores offshore que a su vez tienen dimensiones y potencias mayores que los terrestres.

### Rediseño del proceso

Como se plantea en el proyecto, se buscará realizar una producción industrial verde por lo que según lo que se fue planteando se deberá cambiar el proceso para dejar de usar gas natural como materia prima del Hidrogeno y reemplazarlo por electrolisis de agua.

### Fuentes de agua

A partir de la electrolisis de agua se podrá obtener Hidrogeno gas para el proceso, este paso requiere primeramente conocer la fuente de la que se toma el agua, la misma deberá ser de provisión ilimitada, que su aprovechamiento no involucre impacto en la misma y conocer características fisicoquímicas de la misma, como será:

- Presencia de microorganismos
- Presencia de organismos de mayor tamaño
- Dureza
- Sedimentos
- Profundidad mínima
- Temperatura promedio
- pH
- Presencia de otros compuestos

Los parámetros por evaluar dependerán de la fuente de agua:

- De mar: el agua de mar presenta una salinidad característica alrededor de 3,5% de sales disueltas en la misma, además de la gran presencia biológica de la misma, cabe destacar por último la gran presencia de carbonatos (causantes de la dureza) y sulfuros en ella, posibles sedimentos y variaciones de temperatura.
- De Río/Arroyo: El agua de ríos y arroyos por lo general presenta sedimentos en su corriente, también se puede identificar la presencia de organismos y microorganismos, la dureza dependiendo de la zona geográfica, presencia de nitritos y variación de temperatura.
- De Lago/Laguna: Esta fuente de agua son cuerpos estáticos, existe probabilidad de presencia de organismos y microorganismos, Dureza, nitritos, nitratos y sulfuros serán aspectos para evaluar. Además de la variación de temperatura que pueden presentar.
- Agua subterránea: Las características típicas de las aguas subterráneas son turbidez débil, temperatura constante, composición química constante y generalmente ausencia de oxígeno. Las aguas subterráneas son bastante puras desde un punto microbiológico. Se encuentran en movimiento constante, aunque la tasa a la que se mueve es generalmente menor que como se movería en un río. La dureza puede ser muy elevada para estos tipos de aguas.

A partir de lo previamente expuesto y a la disponibilidad de aguas subterráneas en Tierra del Fuego según el Consejo Hídrico Federal §§§§ se toma esa opción como la más conveniente, por presentarse como la opción que menos acondicionamiento requerirá para tener a punto para el proceso, se elabora entonces el tratamiento necesario para ser apta.

#### *Captación y Tratamiento de Agua subterránea*

Independientemente de la ubicación, el pozo puede contar con la presencia de sustancias químicas o microorganismos filtrados a través de su fondo y sus paredes que pueden contaminar el agua. Entre los más comunes se encuentran:

---

§§§§ Consejo hídrico federal: COHIFE [Internet]. Cohife.org. [citado el 10 de agosto de 2022]. Disponible en: <https://www.cohife.org/s1719/catalogo-de-agua-subterranea-tierra-del-fuego-as-tf>

- Plomo: Su presencia se puede deber a que de forma natural se encuentra en el suelo o bien por la contaminación de la tierra (está presente en pilas, productos de metal, etc.).
- Mercurio: se puede acumular bajo la tierra y las aguas por la industria, los pesticidas o productos de desecho provenientes del uso doméstico.
- Bacterias: los virus y bacterias se pueden colar en los pozos. Este supone uno de los problemas más graves puesto que su presencia puede desembocar en enfermedades gastrointestinales de diversa gravedad.

Para la identificación de estos se deberá conocer las características específicas de la misma, recurriendo a un análisis de ellas, con estos datos se podrá tratar con un mejor panorama los aspectos, de todas formas, se describirá un procedimiento general de tratamiento en base a un informe técnico de las características de las aguas subterráneas en Rio Grande.

En base a la sesión técnica 11 “Geología de los Recursos Hídricos” del XX congreso geológico argentino realizado en San miguel de Tucumán en agosto de 2017 (Ver anexo 3), se pudo determinar que la composición química del agua subterránea en Rio Grande y alrededores es bicarbonatada sódica/cálcica, excepto muestras en el centro oeste de la ciudad que son cloruradas y/o sulfatadas sódicas.

Los sólidos disueltos totales en el acuífero freático presentan contenidos salinos del orden de 300 mg/L. La margen norte (referido a posición de Rio) muestra un menor contenido salino en la zona costera con respecto a los valores de la ciudad en donde algunos pozos registran valores de 1200 mg/L, la margen sur en cambio presenta un TSD menor a 300 mg/L.

La dureza de los pozos de la margen norte presenta valores entre 100 y 300 mg/L, mientras que en la margen sur no superan los 100mg/L. Valores de cloruros superiores a 200 mg/L se detectan en la capa freática de dos pozos del centro de la ciudad y en el pozo profundo. Las concentraciones por debajo de 100 mg/L caracterizan al resto de las perforaciones. El contenido de sulfatos se encuentra por debajo de los 70 mg/L en todos los casos.

En el análisis de la temperatura vs Tiempo, se reconocen dos grupos de pozos, uno correspondiente al área suburbana, en el que las variaciones se producen entre los 3°C y 8°C durante el invierno y que alcanza valores de 10°C en el verano, el otro grupo se ubica en la zona urbanizada que varía entre 8°C y 10°C durante el invierno, superando los 13°C durante el verano.

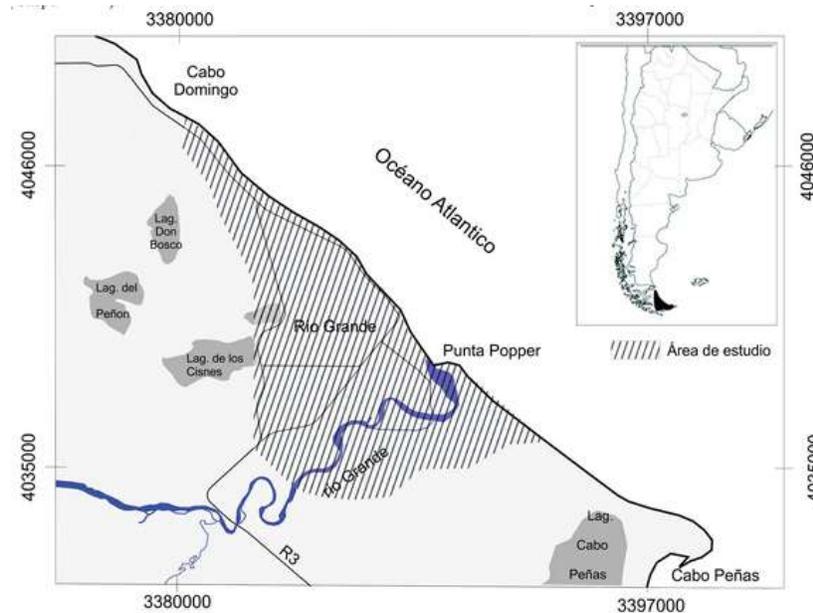


Ilustración 8: Zona de estudio Sesión técnica 11

La captación del agua de pozo se deberá hacer bajo estudios hidrológicos y geológicos que se podrán tercerizar, se acompañara a la actividad de perforación un reporte del siguiente estilo

<b>Forma de extracción</b>	Nombre	
	Región	
	Coordenadas Latitud	
	Coordenadas Longitud	
	Pozo	
	Bomba sumergible	
	Profundidad (m)	40 - 60 - 80
	Dimensiones de la captación (´´)	4 a 6,5
	Estado	
	Fecha de perforación	
	Perforador	
	Ultima fecha de refacción	
Ejecutor de refacción		
<b>Caudal de agua a utilizar</b>	Caudal instantáneo (l/h)	7500

	Volumen diario de Extracción (m3)	120
	N° horas de explotación	16
	N° horas de recuperación	8
	Estimación Diaria (m3)	120
	Estimación Mensual (m3)	3600
<b>Tipo de Uso</b>	Domestico	x
	Industrial	x
<b>Características técnicas del pozo</b>	Pozo	
	Profundidad (m)	40 - 60 - 80
	Diámetro de perforación (Pulg.)	22 - 8 - 10
	Diámetro de entubamiento (Pulg.)	13 3/8 - 4 - 6,5
	Material de entubamiento	Acero
	Diámetro del filtro (Pulg.)	13 3/8 - 4 - 6,5
	Tipo de filtro	Galvanizado ranura 0,5 mm
	Prefiltros de Grava	Si
	Granulometría de prefiltros	
	Croquis del Diseño del filtro	
	Nivel Estático informado	
	Nivel Dinámico informado	
	Ensayo de Bombeo	
	Permeabilidad (m/día)	
	Transmisibilidad (m2/día)	
	Perfil Litológico	
	Tipo de Bomba	Electrobomba sumergible
	Caudal (l/h)	10000
	Altura Manométrica (m)	
Potencia (HP)	3 a 5	
<b>Descripción de métodos de almacenamiento</b>	Almacenamiento	Tanques
	N° de Unidades de almacenamiento	3
	Volumen total (m3)	(36 m3) 108 m3
	Tratamiento	A DETALLAR
	Sistema de distribución	Cañerías
	Material de conducción	ACERO o PVC

Tabla 10: descripción de toma de agua subterránea

Con estos datos se plantea el sistema de tratamiento del agua de pozo.

- Filtros de carbón activado: formados por un medio filtrante con base carbón poroso que se encarga de atrapar y absorber los contaminantes

del agua orgánicos y químicos. Presenta una alta eficiencia e historial de uso en el tratamiento de agua potable y aguas residuales.



Ilustración 9: Filtro Carbón activo de válvulas automáticas

Fuente:

<https://www.plantasdeosmosis.com/productos/filtros-de-agua-industriales/filtros-de-carbon-activo/50/filtro-carbon-activo-de-valvulas-automaticas.html>

- Sistema de intercambio iónico:\*\*\*\* El intercambio iónico es un proceso utilizado ampliamente para controlar la pureza y el pH del agua mediante la eliminación de iones indeseables y su sustitución por otros aceptables. Es el intercambio de iones entre una sustancia sólida, llamada resina y una solución acuosa. Dependiendo del tipo de iones que una resina libera al agua, el proceso puede dar como resultado la purificación del agua o el control de la concentración de un ion particular en una solución. Un intercambio iónico es el intercambio reversible de iones entre un líquido y un sólido.

El agua por tratar fluye desde la parte superior del recipiente a través del lecho de resina a la parte inferior del recipiente. Dependiendo de la resina utilizada son los sitios de intercambio de iones y por ende su aplicación y regenerante a utilizar. El recipiente puede diseñarse con una cámara de expansión que permite el retro-lavado de las resinas dentro del mismo recipiente, o del tipo compacto sin cámara de expansión disponiendo de un tanque externo. La diferencia básica entre ellos es el volumen de efluente de regeneración generado y la calidad del agua producto obtenida.

---

\*\*\*\* Fuente: <https://ecoionics.com/#!/-intercambio-ionico/>

- Remoción de cloruros, sulfatos y Dureza: Hay dos tipos generales de resinas de intercambio iónico, las que intercambian iones positivos (resinas de intercambio catiónico) y las que intercambian iones negativos (resinas de intercambio aniónico). Los cationes comunes incluyen  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{H}^{+1}$ . Los aniones comunes incluyen  $\text{N}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{OH}^{-1}$ .

Un intercambiador puede contener una mezcla de resinas de intercambio catiónico y de intercambio aniónico, y se denomina lecho mixto. Los intercambiadores de dos lechos tienen dos recipientes, el primero que contiene resina catiónica seguido por un recipiente separado que contiene resina aniónica.

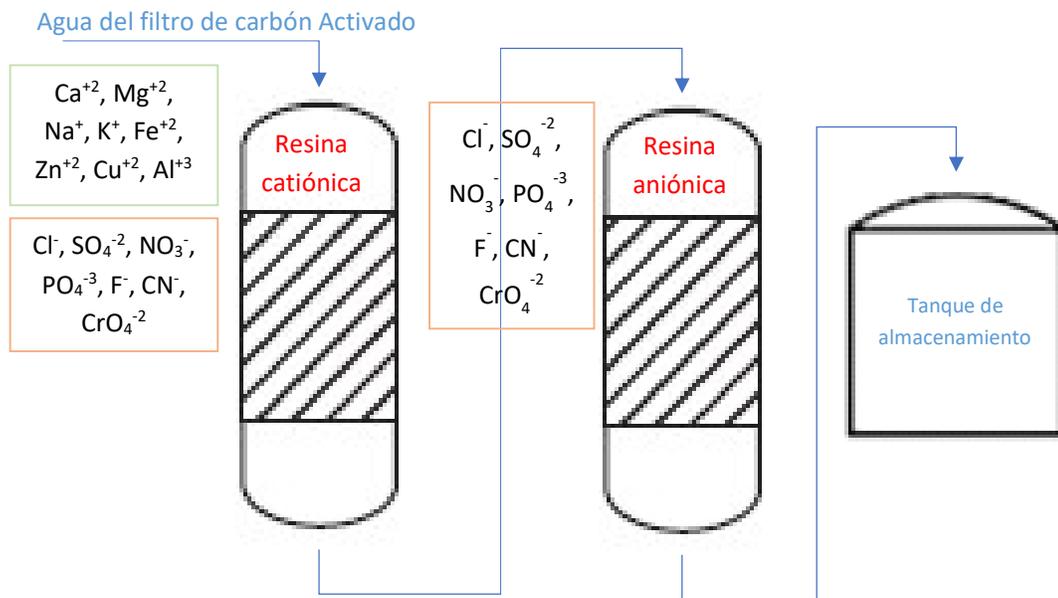


Ilustración 10: Sistema de intercambio iónico

- Almacenamiento

Se utilizarán 3 tanques verticales de capacidad máxima de 36 m<sup>3</sup> o 36000 litros, de polietileno de alta resistencia e inalterable, protegido con aditivos y estabilizadores a la radiación ultravioleta, de fácil mantenimiento y lavable.



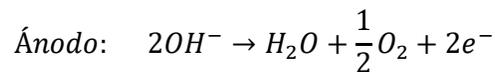
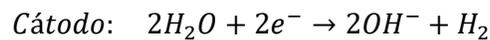
Ilustración 11: Tanque de almacenamiento 36 m3 marca FORMINGPLAST

Fuente:

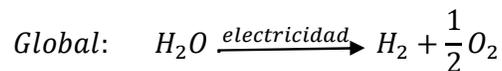
<https://formingplast.com.ar/site/index.php/tanques/tanques-verticales>

### Electrolisis

La electrolisis es una tecnología ya conocida y con muchos años de investigación invertidos. La electrolisis del agua en el caso de este se producirá cuando se haga pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en un electrolito:



De manera global la electrolisis será:



Como ya se presentó en el marco teórico, las tecnologías disponibles son la electrolisis alcalina y la PEM.

Si bien la primera resulta de mayor eficiencia energética, los equipos más grandes en el caso de la evaluación de la empresa NelHydrogen son de 3880 Nm<sup>3</sup>/h, por lo que se requeriría mayor cantidad de equipos, además el electrolito es una solución de KOH 25%. En el caso de los electrolizadores PEM la empresa ofrece el equipo más grande de 4920 Nm<sup>3</sup>/h, lo que permitiría

menor cantidad de equipos para producción y elimina el riesgo de un electrolito corrosivo utilizando una membrana de intercambio protónico.

En cuanto a consumo energético que se observa que entre la opción alcalina y la PEM, termina resultando como mejor elección esta última, se presenta en el siguiente cuadro las comparaciones.

Marca	NelHydrogen	NelHydrogen
Tipo	EAC	PEM
Modelo	A3380	M5000
Rango de producción neta		
Nm <sup>3</sup> /h (0°C, 1 bar)	2400 - 3880	4920
kg/24h	5180 - 8374	10618
Capacidad de producción - Rango dinámico	15 - 100% de flujo	10-100% (Input Mode); 10-100% (H <sub>2</sub> Demand Mode)
Consumo de energía en la celda [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	3,8 - 4,4	4,5
Pureza H <sub>2</sub>	99,9 ± 0,1%	99,9 ± 0,1%
Pureza H <sub>2</sub> (Con purificación opcional)	99,99 - 99,999 %	99,9995%
Contenido de O <sub>2</sub> en H <sub>2</sub>	< 2 ppm v	< 1 ppm v
Contenido de H <sub>2</sub> O en H <sub>2</sub>	< 2 ppm v	< 5 ppm v
Pureza O <sub>2</sub>	99,5 ± 0,2%	95 - 99,5 %
presión de entrega [bar]	1 - 200	30
Dimensiones	-770m <sup>2</sup>	Depende de la configuración
Temperatura ambiente	5 - 35 °C	10 - 40 °C
Electrolito	Solución acuosa de KOH 25%	Membrana de Intercambio Protónico - Libre de Corrosión

Tabla 11: Comparación equipos EAC vs PEM - NelHydrogen

Nel Hydrogen adapta cada entrega a cualquier requerimiento del cliente, desde la instalación completa de toda la planta de electrolizadores, hasta la entrega de módulos específicos según las preferencias del cliente. Este sistema robusto se puede transportar en contenedores.

### Recuperación del Oxígeno

El oxígeno resulta una corriente de desecho del electrolizador, la misma puede ser aprovechada debido a su alta pureza para envasado y venta de tubos de oxígeno. Para ello simplemente se deberá conectar la salida del electrolizador a un compresor que dirija la corriente a un tanque de almacenamiento para su posterior tratamiento, fraccionamiento y envasado siguiendo especificaciones detalladas por RENAFI (Dirección de Tecnología Médica., s.f.).

Además, se podrá tomar una fracción de esta corriente para alimentar la combustión de hidrogeno de purga y así sacar provecho energético. Se estima que para brindar una atmosfera en exceso de oxígeno para los quemadores de hidrogeno será conveniente suministrar  $\frac{3}{4}$  de la corriente de producción de oxígeno.

### Compresión de Hidrogeno

La corriente de salida del electrolizador de Hidrogeno presenta una presión de 30 bar según especificaciones del equipo, debido a la gran complejidad para el almacenamiento y en base a los requerimientos de presión del convertidor de amoniaco, esta corriente de salida del electrolizador alimentará un compresor reciprocante de desplazamiento positivo que elevara la presión de Hidrogeno gas a 100 bar, de manera de tener la corriente de Hidrogeno según especificaciones del reactor de conversión de amoniaco.

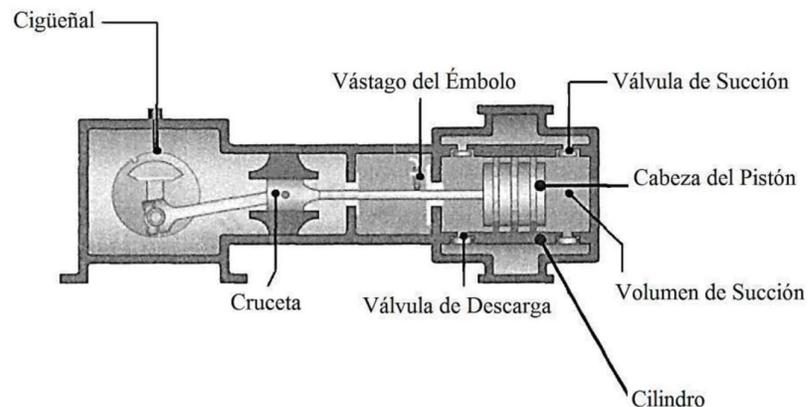


Ilustración 12: Compresor reciprocante de desplazamiento positivo

Debido a las altas presiones que se alcanzan se requerirá un compresor multietapas, la compresión ocurre en un cilindro, y luego el gas comprimido es enviado a otros cilindros para aumentar la compresión.

El trabajo mínimo de una compresión de varias etapas se puede expresar como:

$$W_{c,min} = i * \left(\frac{n}{n-1}\right) p_1 V_1 \left[ \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

Siendo:

i = número de etapas, siendo para este caso por las presiones elevadas que se requieren, de 4 etapas

n = Cp/Cv en proceso isoentrópico, es decir, entropía constante

Cp y Cv del hidrogeno a presión P = 0 y 300 K +++++:

- Cp: 14,3193
- Cv: 10,1919

De esta manera se calcula expresado en MPa y m<sup>3</sup> para obtener MJ como unidad resultante:

$$W_{c,min} = 4 * \left(\frac{1,405}{1,405-1}\right) 3MPa * 4920 m^3 \left[ \left(\frac{10MPa}{3MPa}\right)^{\frac{1,405-1}{1,405}} - 1 \right] = 84977 MJ$$

Se dispondrán 5 tanques de almacenamiento vertical de 300 m<sup>3</sup>, con dimensiones de 25 metros de alto y 4 metros de diámetro, como almacenamiento preventivo en caso de detección de falla, teniendo en cuenta que el proceso de electrolisis no es instantáneo, se dispondrá de este volumen de 1500 m<sup>3</sup> de margen para una parada de planta por emergencia.

---

+++++ Tabla gases ideales - princtermo. (2013). Tabla gases ideales - princtermo. Google.com.  
<https://sites.google.com/site/princtermo/Home/primera-ley/tablagases>

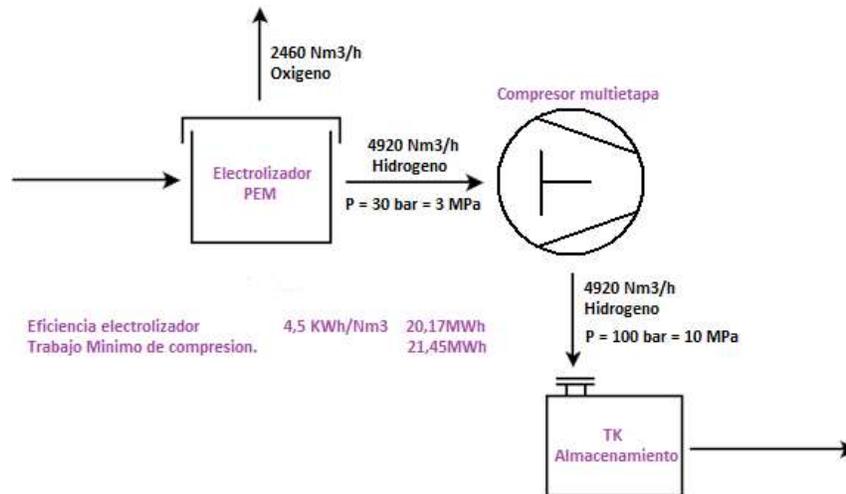


Ilustración 13: Diagrama compresión de salida de electrolizador

### Obtención de Nitrógeno

El nitrógeno como gas es un componente principal de la atmósfera, representando un 78% de la misma, siendo esta misma a fuente de la materia prima.

Su obtención industrial se puede lograr de 3 maneras posibles:

- Destilación fraccionada del aire
- Membranas poliméricas
- Adsorción por oscilación de presión

La primera de estas se basa en separar los componentes del aire en gases puros a través de su refrigeración de manera de obtenerlos en su forma líquida, para su consecuente destilación a diferentes temperaturas de ebullición. Este método provee gases de alta pureza, pero por otra parte requerirá gran cantidad de energía. Presenta una eficiencia de 99,999%.

El segundo método se fundamenta en una tecnología de membranas, de fibras permeables que separa selectivamente las moléculas, de los componentes del aire, en función a la velocidad de cada una de estas. Requiere que se acondicione el aire a la entrada del sistema, ya que los espacios libres en la fibra son del orden de los micrones y se podrían bloquear por impurezas en el aire. Su eficiencia ronda entre 90 a 99,9%.

El último método es una tecnología utilizada para separar algunas especies de gas de una mezcla de gases a presión de acuerdo con las características moleculares de las especies y la afinidad por un material adsorbente. Se opera a temperaturas cercanas al ambiente y utiliza materiales adsorbentes específicos (zeolitas, carbón activado, tamices moleculares, etc.) como una trampa, la cual tiene preferencia para adsorber un componente específico del gas a alta presión. Presenta una eficiencia de entre 99 a 99,999%.

Se selecciona este último método, debido a que requiere temperatura ambiente y trabaja con presiones como la mayoría de las demás operaciones unitarias del proceso. El aire comprimido tiene que estar limpio y seco antes de entrar en el generador de nitrógeno, ya que evita que el tamiz molecular de carbono resulte dañado por la humedad. La presión y la temperatura de entrada deben estar controladas: se debe mantener entre 10 y 25 °C, y la presión entre 4 y 13 bar. Se requerirá un secador entre el compresor y el generador. Si el aire de admisión se genera mediante un compresor lubricado por aceite, también hay que instalar un filtro de carbón y coalescente de aceite para deshacerse de las impurezas antes de que el aire comprimido llegue al generador de nitrógeno.

La adsorción por cambio de presión atrapa el oxígeno de la corriente de aire comprimido mediante la adsorción. Las moléculas de oxígeno se adhieren a un tamiz molecular de carbono (TMC). Esto sucede en dos depósitos a presión distintos, cada uno con un TMC, que alternan entre el proceso de separación y de regeneración.

Fase de adsorción: El aire comprimido limpio y seco entra en la torre A y, como las moléculas de oxígeno son más pequeñas que las de nitrógeno, se introducen en los poros del tamiz de carbono, las moléculas de nitrógeno no pueden entrar en los poros, por lo que pasarán por alto el tamiz molecular de carbono. Como resultado, se obtiene el nitrógeno de la pureza deseada.

Fase de regeneración: La mayoría del nitrógeno producido en la torre A sale del sistema (listo para uso directo o almacenamiento), mientras que una pequeña porción del nitrógeno generado fluye hacia la torre B en el sentido

opuesto (de arriba a abajo). Este flujo expulsa el oxígeno capturado en la fase previa de adsorción de la torre B. Al liberar la presión de la torre B, los tamices moleculares de carbono pierden su capacidad para retener las moléculas de oxígeno, que se separarán de los tamices y serán arrastradas a través del escape por el pequeño flujo de nitrógeno procedente de la torre A.

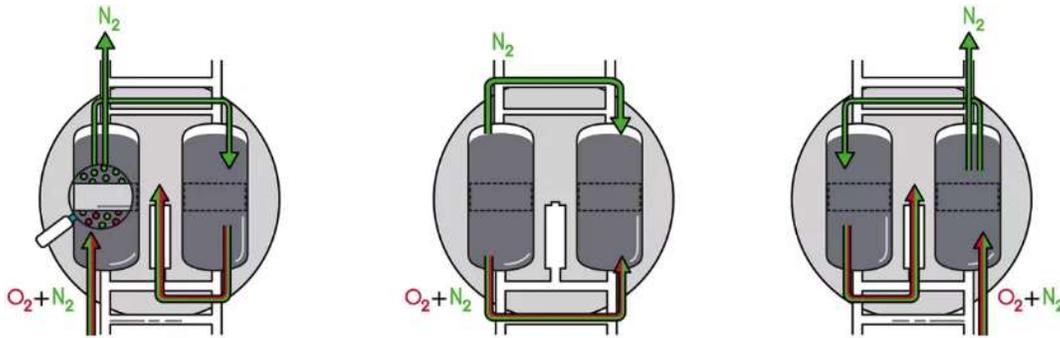


Tabla 12: Mecanismo de funcionamiento purificación corriente de Nitrógeno

Respecto a su almacenamiento, el mismo se realiza en tanques industriales verticales a 100 bar (dejando el mismo a disposición de producción) y temperatura ambiente.

El equipo de adsorción contará con una unidad de compresión compuesta por dos compresores, el conjunto, con un consumo de energía de 360 KW con capacidad de compresión de hasta 3966 m<sup>3</sup>/h de aire, asegurando presión según especificación técnica del equipo para permitir la adsorción y presión de salida para disposición de producción.

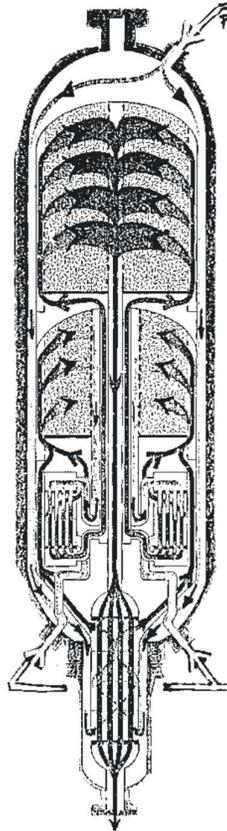
#### Conversión de amoniaco

La reacción conocida como síntesis de Haber-Bosh, comprueba el principio de Le Chatelier, el equilibrio se favorece a altas presiones cuando hay una reducción de moles y a bajas temperaturas cuando se desprende calor. A medida que se aumentó la capacidad de las plantas de producción en la historia, se redujo la presión y los reactores se diseñaron adiabáticos, operando con bajos grados de conversión y un importante caudal de gases en recirculación. Con reactores adiabáticos pueden alcanzarse temperaturas excesivamente altas para el acero al carbono. Por encima de 500 °C la descarburación del acero por efecto de la difusión a su través y reacción con el

carbono para formar metano es relativamente rápida, de modo que la temperatura límite del circuito de síntesis está entre 450 - 475 °C.

El reactor comúnmente usado en las industrias actuales es un reactor de flujo radial. El flujo radial proporciona grandes superficies transversales (cilíndricas de área variable) y baja velocidad, por lo que la altura del lecho (algo menos que el radio del reactor) puede ser pequeña. Así el reactor se hace tanto más largo, cuanto mayor es la capacidad de la planta, pero no aumenta su diámetro. Los mayores se disponen horizontalmente, próximos al suelo, en contra de la disposición vertical que se acostumbraba y que exigía cimentaciones, soportes y elementos accesorios mucho más costosos.

Los materiales en las zonas frías son de acero al carbono con pequeños porcentajes de molibdeno, titanio y tungsteno, entre otros, para evitar la fragilidad que ocasiona la descarburación, pues los carburos de estos metales son muy estables. En las zonas más calientes (por encima de 400 °C) y a mayor presión debe minimizarse la presencia del hierro que se nitrura fácilmente con el nitrógeno del gas de síntesis, por lo que se emplean aleaciones de alto contenido de níquel (Inconel 600, Incolloy 800, etc.). El acero inoxidable AISI 304 L (20% de níquel, 10% de cromo y bajo contenido de carbono para que en las soldaduras no se formen carburos) se emplea en zonas frías cuando las tensiones mecánicas son bajas.



*Ilustración 14: Diagrama de circulación del gas de reacción dentro del reactor*

#### *Efecto de la temperatura*

La formación de amoníaco se verá favorecida por una disminución de la temperatura. El factor cinético se favorece a elevadas temperaturas, y a medida que la temperatura disminuye, la velocidad de la reacción se hace cada vez menor

Si se aumenta la temperatura, se aumenta la velocidad de la reacción, pero entonces dentro del reactor hay mucho  $N_2$  y  $H_2$  y poco  $NH_3$ . Si se disminuye la temperatura, la reacción es lenta.

#### *Efecto de la presión*

Un aumento de la presión favorecerá el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, ya que a la izquierda hay 4 moles de gas y a la derecha únicamente 2. La adición del catalizador de hierro finamente dividido, o también tungsteno o platino, disminuye la energía de activación del proceso y, por tanto, acelera la reacción, tanto la directa como la inversa.

### Rendimientos finales

El amoníaco que se va formando, se va a ir retirando del recipiente por la parte inferior, la reacción química siempre evolucionará hacia la derecha, porque se elimina la situación de equilibrio; el sistema busca tender al equilibrio, por lo que continuará produciendo amoníaco para alcanzarlo de nuevo. Este hecho permite obtener  $\text{NH}_3$  a mayor velocidad y a temperaturas más bajas

Las simulaciones para reactores Gibbs<sup>\*\*\*\*</sup> se puede tomar como válidas para un reactor flujo radial si se considera el gas de entrada y el producto de salida únicamente, de esta manera se pueden tener simulación para encontrar la presión y temperatura ideales

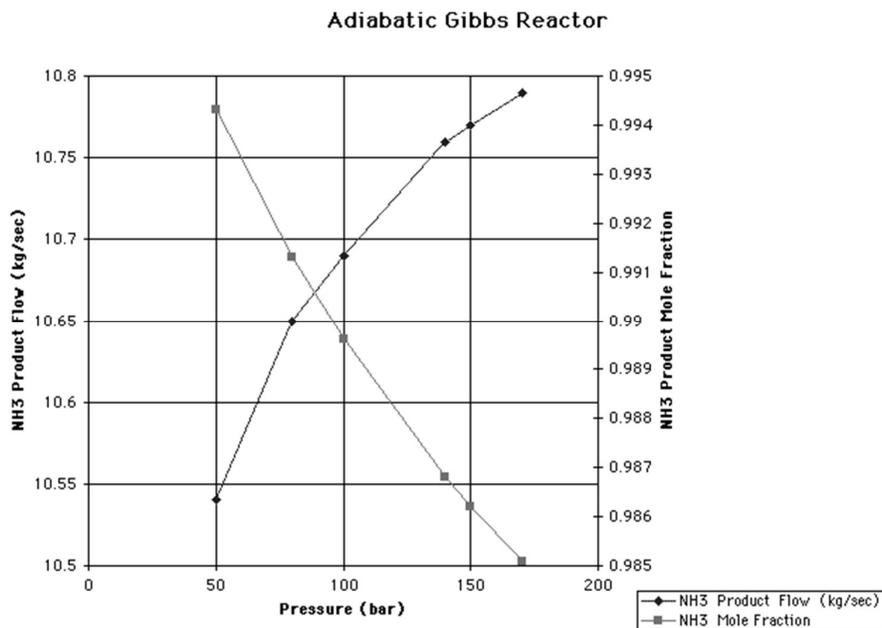


Ilustración 15: Curvas de equilibrio presión vs producto  $\text{NH}_3$

\*\*\*\* Reactor Gibbs: Calcula las composiciones de las corrientes de salida correspondiente, se realiza aplicando la condición termodinámica de que el cambio de energía libre de Gibbs de un sistema reaccionante debe ser mínimo en el estado de equilibrio químico y que el equilibrio de fases se alcanza con un cambio mínimo en el cambio de energía libre de Gibbs entre las fases.

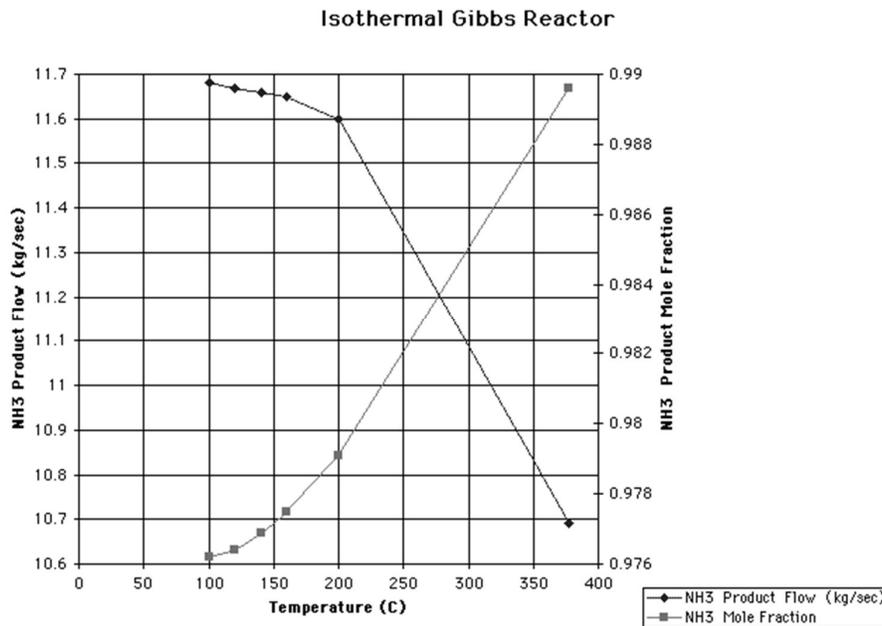


Ilustración 16: Curvas de equilibrio temperatura vs producto NH<sub>3</sub><sup>§§§§§</sup>

**Table 2: Determination of Optimum Operating Conditions**

Adiabatic Gibbs Reactor (input feed = 5000 kmol/hr)			Isothermal Gibbs Reactor (input feed = 5000 kmol/hr)		
Pressure (bar)	NH <sub>3</sub> (mole frac)	NH <sub>3</sub> (kg/sec)	Temperature (°C)	NH <sub>3</sub> (mole frac)	NH <sub>3</sub> (kg/sec)
50	0.9943	10.54	100	0.9762	11.68
80	0.9913	10.65	120	0.9764	11.67
100 **	0.9896	10.69	140	0.9769	11.66
140	0.9868	10.76	160	0.9775	11.65
150	0.9862	10.77	200	0.9791	11.60
170	0.9851	10.79	377.6 **	0.9896	10.69

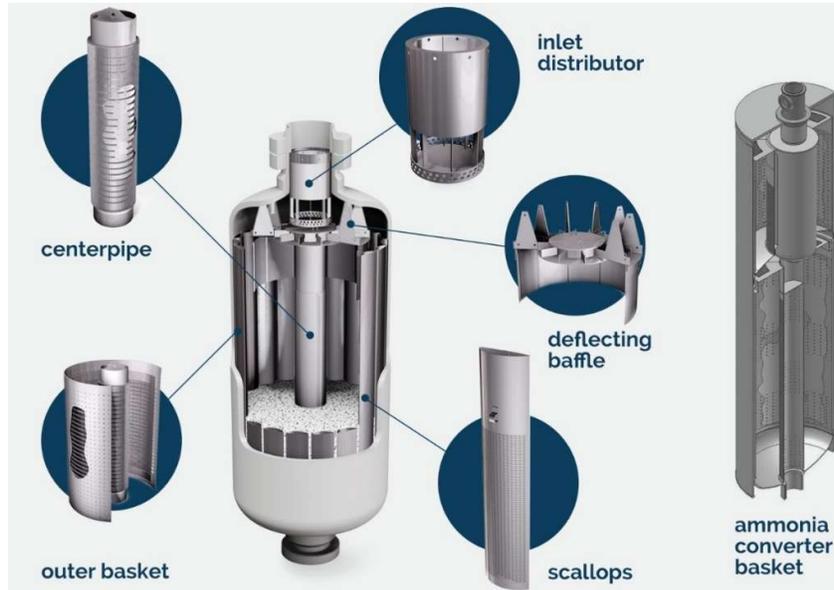
Ilustración 17: Determinación de condiciones óptimas de operación

En base a estas condiciones determinadas en el estudio (Reactor Project: Ammonia Synthesis, s.f.) se obtiene una eficiencia de 40 a 45%, además permite abaratar costos de compresión y temperatura trabajando a valores más bajos.

<sup>§§§§§</sup> Fuente: Reactor Project: Ammonia Synthesis. (2023). Rice.edu.  
<https://www.owl.net.rice.edu/~ceng403/nh3syn97.html>

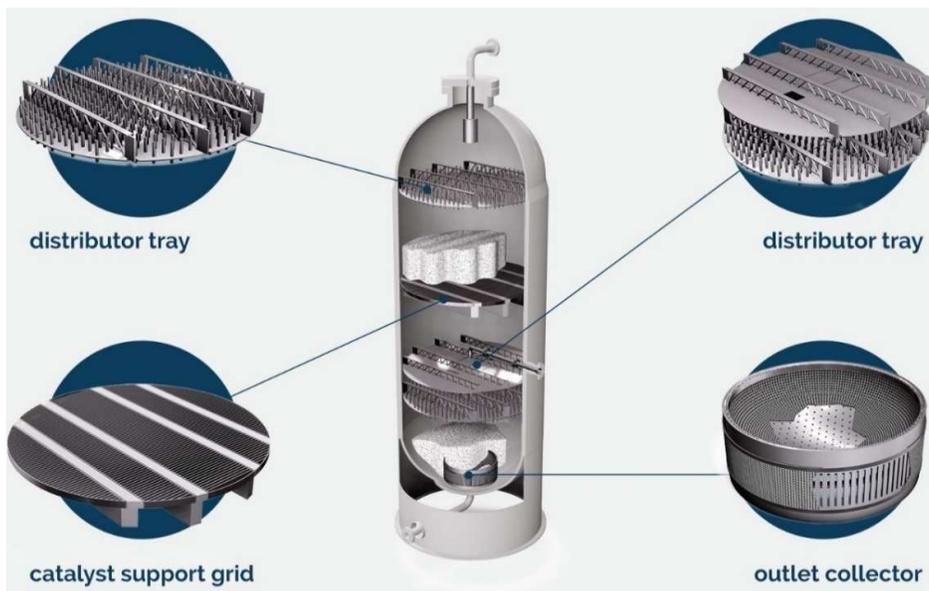
Los reactores disponibles en base a proveedor que adapta sus diseños a pedido del cliente son los siguientes

*Reactor de flujo radial interno*



*Ilustración 18: Reactor de Flujo radial interno proveedor CostaCurta*

*Reactor de flujo descendente interno*



*Ilustración 19: Reactor de Flujo descendente interno proveedor CostaCurta*

Se selecciona el reactor de flujo radial interno que más se asemeja a lo usado en la industria actual y mantiene las condiciones que permiten la semejanza para simular como reactor Gibbs.

La salida de este es una mezcla de gases  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$  que ya no reaccionaran por no tener el catalizador serán enfriados a  $-30^\circ C$  y alimentaran un destilador Flash que trabajara a la misma temperatura con una caída de presión de 5 bar, allí se lograra la separación del amoniaco como liquido con una concentración minima aproximada de 98,96% y de  $N_2$  y  $H_2$  como gas de purga/ reciclo.

## Catalizadores

Los catalizadores convencionales de hierro metálico con óxidos de aluminio (3%) y potásico (1%) y menores cantidades de circonio, titanio, etc., para evitar la sinterización a altas temperaturas, son activos a partir de los 350°C y mantienen la masa porosa hasta los 550°C. En todo caso no soportan temperaturas de 520°C en continuo, sin desactivarse.

Se propone la adición en el catalizador de porciones de óxido de magnesio, el mismo presenta características similares al óxido de aluminio, de esta manera se tendrá 3% de uno y 3% del propuesto, también en menores cantidades se podrá agregar Hafnio, de características químicas similares al circonio, y que en su naturaleza se pueden encontrar en el mismo mineral, siendo los mismos difíciles de separar, se podrá abaratar el costo y aumentar la cantidad de ambos en el catalizador. Se podría estimar un aumento de la eficiencia en la reacción entre 45 y 47,5%.

## Diseño del reactor

Como la reacción tiene lugar en la superficie del catalizador, la velocidad de la reacción se basa en la masa del catalizador (C) y no en el volumen del reactor (V). La velocidad de reacción de una sustancia A se define como:

$$-r_A = \frac{\text{mol de A que reacciona}}{\text{s. g de catalizador}}$$

Se usa la masa de catalizador sólido porque la cantidad de catalizador es importante en la velocidad de formación del producto. La forma integral de la ecuación de diseño para un lecho catalítico empacado puede emplearse para calcular la masa del catalizador.

$$C = \int_{F_A}^{F_{A_0}} \frac{dF_A}{-r_A}$$

C es el peso del catalizador necesario para reducir la velocidad de flujo molar de entrada de la especie A,  $F_{A_0}$ , a la velocidad de flujo  $F_A$

La expresión cinética de formación de amoníaco es

$$-r_{N_2} = k_1 * \left( \frac{p_{N_2} * p_{H_2}^{1,5}}{p_{NH_3}} \right) - k_2 * \left( \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}} \right)$$

Donde p representa las presiones parciales de hidrógeno, nitrógeno y amoníaco. Las constantes cinéticas adoptan la forma

$$k_1 = 1,79 * 10^4 e^{-\frac{8168}{T}}$$

$$k_2 = 2,57 * 10^{16} e^{-\frac{23853}{T}}$$

La ley de velocidad se traduce en una ecuación diferencial compleja resuelta mediante métodos numéricos (Runge-Kutta) en donde también debe evaluarse la disminución de la velocidad de la reacción por la resistencia a la difusión y el cálculo del módulo de Thiele entre otros factores.

Debido a la complejidad de la resolución en las ecuaciones se adoptaron como parámetros las dimensiones del reactor multitubular adiabático autotérmico (Revamping de una planta de producción de amoníaco, s.f.) y ajustados a 3223,21 kmol/día de amoníaco

$$Area\ catalizador = 189,17\ m^2 * \frac{3223,21}{855139,7}$$

$$Area\ catalizador = 0,713\ m^2$$

La longitud de reactor necesaria para esa área de catalizador será de 2,3 m

#### Almacenamiento de amoníaco

El amoníaco se suele almacenar utilizando uno de los métodos que se indican a continuación:

- Esferas o cilindros de almacenamiento presurizados de hasta 3.000 toneladas aproximadamente.
- Depósitos parcialmente refrigerados.

Se utilizarán tanques esféricos de 8000 m<sup>3</sup>, si bien se espera poder ir despachando el producto a lo largo del día, en caso de problemas de logística se asegurará el almacenamiento de 1 día completo de producción representando 76000 m<sup>3</sup>, de esta manera se requerirán 10 tanques esféricos.

#### Fuente de energía

La fuente de energía buscará ser completamente renovable, en este sentido se aprovechará la característica de la isla de Tierra del Fuego sobre sus vientos con aerogeneradores.

Para esto se deberán tener en cuenta datos estadísticos de velocidades de viento en Rio Grande, los cuales se podrán tomar de la estación astronómica.

Viento medio en Km/h					
	2018	2019	2020	2021	2022
Enero	26,10	31,10	24,40	19,30	24,70
Febrero	25,40	28,10	23,00	18,50	22,80
Marzo	25,00	22,60	21,90	16,10	18,40
Abril	19,50	21,90	17,70	11,60	15,30
Mayo	17,40	17,90	11,50	10,30	14,70
Junio	13,90	13,40	12,50	4,90	14,80
Julio	14,70	12,60	9,50	12,00	15,80
Agosto	20,90	17,40	13,00	11,70	14,90
Septiembre	17,80	18,10	18,50	16,50	20,10
Octubre	21,00	24,00	23,70	18,40	26,10
Noviembre	30,30	22,10	24,00	18,30	24,90
Diciembre	30,40	24,70	21,80	26,20	25,20
Promedio	<b>21,87</b>	<b>21,16</b>	<b>18,46</b>	<b>15,32</b>	<b>19,81</b>

Ráfaga máx. en Km/h					
	2018	2019	2020	2021	2022
Enero	86,90	99,80	88,50	88,50	120,70
Febrero	83,70	103,00	91,70	86,90	115,90
Marzo	86,90	86,90	80,50	88,50	96,60

<b>Abril</b>	78,90	101,40	75,60	91,70	74,00
<b>Mayo</b>	67,60	90,10	62,80	67,60	88,50
<b>Junio</b>	78,90	66,00	82,10	54,70	74,00
<b>Julio</b>	86,90	74,00	59,50	77,20	91,70
<b>Agosto</b>	82,10	98,20	74,00	88,50	72,40
<b>Septiembre</b>	93,30	88,50	88,50	91,70	85,30
<b>Octubre</b>	99,80	96,60	91,70	119,10	80,50
<b>Noviembre</b>	111,00	83,70	85,30	83,70	82,10
<b>Diciembre</b>	99,80	91,70	88,50	83,70	103,00
<b>Promedio</b>	<b>87,98</b>	<b>89,99</b>	<b>80,73</b>	<b>85,15</b>	<b>90,39</b>

A partir de estos datos se puede seleccionar los aerogeneradores más convenientes según sus especificaciones, se destaca que los meses que la ráfaga máxima supera los 100 km/h no representan los 30 días del mes sino solamente el valor más alto registrado ese mes.

Existen diversas opciones en el mercado, se evaluarán empresas reconocidas que trabajan en los campos eólicos presentes actuales en el país

- Vestas
  - V150-6,0MW: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y con un corte de 90 km/h, generando 6,0 MWh
  - V162-6,2MW: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y con un corte de 90 km/h, generando 6,2 MWh
  - V172-7,2MW: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y con un límite máximo de hasta 142,2 km/h, generando 7,2 MWh
  - V174-9,5MW: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y con un límite máximo de hasta 90 km/h, generando entre 9,5 y 9,6 MWh
- Nordex
  - N117/3600: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y con un límite máximo de hasta 90 km/h, generando 3,6 MWh.
  - N131/3600: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y con un límite máximo de hasta 90 km/h, generando 3,6 MWh.
- Siemens Gamesa
  - SG 5.0-132: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y adaptable hasta a vientos clase Tifon, generando 5,0 MWh.

- SG 6.6-155: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y adaptable hasta a vientos clase Tifon, generando 6,6 MWh.
- SG 7.0-170: Con una velocidad mínima de trabajo de 10,8 km/h y adaptable hasta a vientos clase Tifon, generando 7,0 MWh.
- IMPSA
- Enercon

De los presentados se descartan: las empresas IMPSA y Enercon debido a sus diseños los cuales presentan el de mayor potencia de 2MW y bajas velocidades de viento.

De esta manera se termina seleccionando la empresa Siemens Gamesa, se evaluarán los tres modelos presentados para su selección según el balance que se presentara.

#### *Aprovechamiento del Hidrogeno en exceso*

Utilizando una porción de oxígeno producido se puede crear una atmosfera en exceso de este, esta será propicia para la inyección de hidrogeno y su consecuente ignición. Esta reacción generará vapor de agua que será crucial para alimentar una turbina a base de vapor unida a un generador, el mismo proveerá energía a la planta para disminuir los costos de energéticos. De la salida de la turbina se obtendrá agua pura que se podrá también almacenar para realimentar los electrolizadores.

La combustión de 1 gramo de Hidrogeno tiene un poder calorífico de 34,02 Cal, y 1 kg de este tiene un poder eléctrico de 33,3 KWh<sup>\*\*\*\*\*</sup>, aunque otras fuentes indican un poder calorífico superior de 142,5 MJ/kg e inferior (más importante en la práctica) de 120 MJ/kg<sup>+++++</sup>.

---

\*\*\*\*\* Fuentes, V. (2022, February 16). España quiere vender hidrógeno verde más barato que la gasolina a través del mayor hub de hidrógeno renovable... Motorpasion.com; Motorpasión.

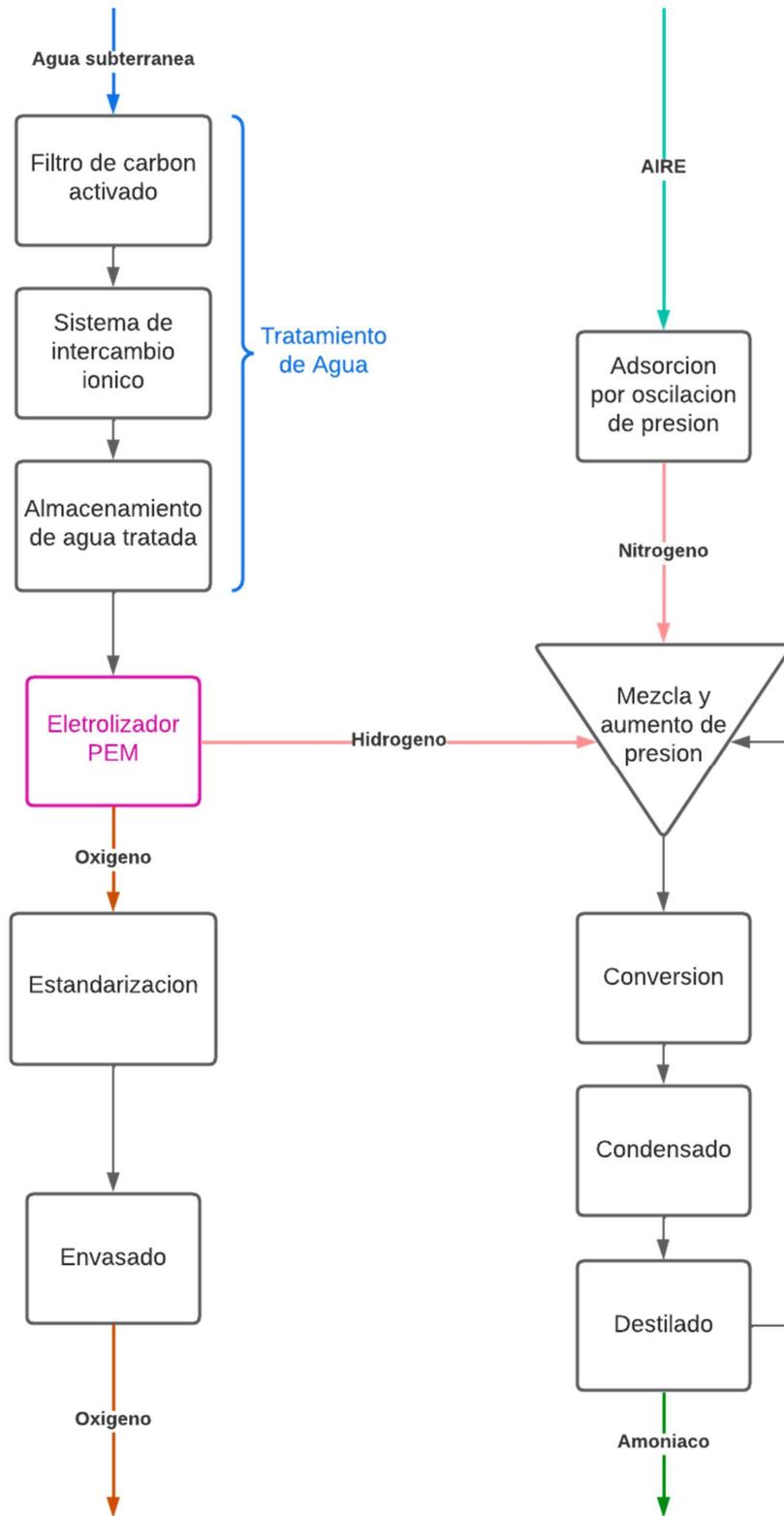
<https://www.motorpasion.com/futuro-movimiento/espana-quiere-vender-hidrogeno-verde-a-1-5-euros-kilo-a-traves-mayor-hub-hidrogeno-renovable-mundo#:~:text=Seg%C3%BAn%20la%20Agencia%20Internacional%20de,0%2C15%20euros%2FkWh.>

+++++ Junta. (2020). El combustible hidrógeno | Energía y Minería | Junta de Castilla y León. Jcyl.es.

<https://energia.jcyl.es/web/es/biblioteca/combustible-hidrogeno.html#:~:text=El%20hidr%C3%B3geno%20y%20las%20pilas%20de%20combustible,-Contactar&text=A%20partir%20de%20esos%20valores,%20de%20120%20MJ%2Fkg.>

Actualmente los desarrollos de quemadores de Hidrogeno se encuentran centrados en la adicción de este a las corrientes de gas natural de manera de bajar las emisiones de este. Para este proyecto se plantea la combustión pura del mismo en una atmosfera rica en oxígeno, un proyecto similar está impulsado por la empresa E&M Combustion.

### Diagrama de flujo del proceso



## Balances de materia y energía

Para producir la cantidad de amoniaco definida, las cantidades de materia prima necesarias se determinan por un balance de masa general. Se realizan balances atómicos para determinar los caudales de aire y agua necesarios.

### Producción estipulada de amoniaco

$$20000 \frac{Tn}{año} * \frac{1000 \text{ kg}}{1 Tn} * \frac{1 \text{ año}}{365 \text{ dias}} * \frac{1 \text{ dia}}{24 \text{ hs}} = 2283,11 \frac{\text{kg}}{h} \text{ o } 134,3 \frac{\text{kmol}}{h}$$

### Nitrógeno teórico necesario

$$2283,11 \frac{\text{kg NH}_3}{h} * \frac{1 \text{ kmol NH}_3}{17 \text{ kg NH}_3} * \frac{0,5 \text{ kmol N}_2}{1 \text{ kmol NH}_3} * \frac{28 \text{ kg N}_2}{1 \text{ kmol N}_2} = 1880,21 \frac{\text{kg N}_2}{h} \text{ o } 67,15 \frac{\text{kmol N}_2}{h}$$

### Aire teórico necesario

$$2283,11 \frac{\text{kg NH}_3}{h} * \frac{1 \text{ kmol NH}_3}{17 \text{ kg NH}_3} * \frac{0,5 \text{ kmol N}_2}{1 \text{ kmol NH}_3} * \frac{1 \text{ kmol AIRE}}{0,78 \text{ kmol N}_2} * \frac{28,96 \text{ kg AIRE}}{1 \text{ kmol AIRE}} = 2493,17 \frac{\text{kg AIRE}}{h}$$

Considerando una densidad de 1,29 kg/m<sup>3</sup>

$$\frac{2493,17 \frac{\text{kg AIRE}}{h}}{1,29 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 1932,69 \frac{\text{m}^3}{h}$$

### Hidrogeno necesario

$$2283,11 \frac{\text{kg NH}_3}{h} * \frac{1 \text{ kmol NH}_3}{17 \text{ kg NH}_3} * \frac{1,5 \text{ kmol H}_2}{1 \text{ kmol NH}_3} * \frac{2 \text{ kg H}_2}{1 \text{ kmol H}_2} = 402,90 \frac{\text{kg H}_2}{h} \text{ o } 201,45 \frac{\text{kmol H}_2}{h}$$

$$402,90 \frac{\text{kg H}_2}{h} * \frac{11,126 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2}{1 \text{ kg H}_2} = 4482,68 \frac{\text{Nm}^3 \text{ H}_2}{h}$$

### Aqua necesaria

$$2283,11 \frac{\text{kg NH}_3}{h} * \frac{1 \text{ kmol NH}_3}{17 \text{ kg NH}_3} * \frac{1,5 \text{ kmol H}_2}{1 \text{ kmol NH}_3} * \frac{1 \text{ kmol H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol H}_2} * \frac{18 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol H}_2\text{O}} = 3626,12 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{h}$$

Considerando una densidad de 998 kg/m<sup>3</sup>

$$\frac{3626,12 \frac{kg H_2O}{h}}{998 \frac{kg}{m^3}} = 3,63 \frac{m^3}{h}$$

### Electrolizador

Considerando la especificación del equipo seleccionado

NelHydrogen	PEM	
Producción H2	4920	Nm3/h
Consumo	4,5	KWh/Nm3
Consumo de Agua	0,9	l/Nm3
Producción O2	2460	m3/h

En base a el requerimiento de producción

Electrolizadores necesarios	1	
Energía	22140,00	KWh
	22,14	MWh

Agua según eficiencia de equipo	96825,8	l/día
	96,83	m3/día
	4,03	m3/h

### Producción de oxígeno

Producción de Oxígeno		
Producción O2	2460	m3/h
Para venta	615	m3/h
	5387400	m3/año
Envases de 2 m3	2693700	un/año
Para combustión de H2	1845	m3/h
	15940800	m3/año

### Producción de amoníaco – Reactor

La reacción presenta un factor de conversión de 40 a 45%, se trabajará con el menor suponiendo condiciones desfavorables, y además el destilador Flash entregará como mínimo una concentración de amoníaco de 98,6%.

La puesta en marcha requerirá varias pasadas hasta conseguir el estado estacionario, y con estos valores se podrá dimensionar el compresor de reinyección de la realimentación.

	Primera pasada			
	N2	H2	NH3	
Entrada	1880,21	402,9	-	kg/h
Factor de conversión	40%			
Salida	1128,13	241,74	913,24	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			900,45	kg/h
Realimentación	1128,13	241,74		kg/h
Segunda pasada				
Entrada	3008,34	644,64	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	1805	386,78	1461,19	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			1440,73	kg/h
Realimentación	1805	386,78		kg/h
Tercera pasada				
Entrada	3685,21	1047,54	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2211,13	628,52	1820,93	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			1795,43	kg/h
Realimentación	2211,13	628,52		kg/h
Cuarta pasada				
Entrada	4091,34	1450,44	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2454,80	870,26	2021,60	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			1993,30	kg/h
Realimentación	2454,80	870,26		kg/h
Quinta pasada				
Entrada	4335,01	1853,34	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2601,01	1112,00	2142,01	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			2112,02	kg/h
Realimentación	2601,01	1112,00		kg/h
Sexta pasada				
Entrada	4481,22	2256,24	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2688,73	1353,74	2214,25	kg/h

Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			2183,25	kg/h
Realimentación	2688,73	1353,74		kg/h
<b>Séptima pasada</b>				
Entrada	4568,94	2659,14	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2741,36	1595,48	2257,59	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			2225,99	kg/h
Realimentación	2741,36	1595,48		kg/h
<b>Octava pasada</b>				
Entrada	4621,57	3062,04	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2772,94	1837,22	2283,60	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			2251,63	kg/h
Realimentación	2772,94	1837,22		kg/h
<b>Novena pasada</b>				
Entrada	4653,15	3464,94	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2791,89	2078,96	2299,21	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			2267,02	kg/h
Realimentación	2791,89	2078,96		kg/h
<b>Decima pasada</b>				
Entrada	4672,10	3867,84	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2803,26	2320,70	2308,57	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			2276,25	kg/h
Realimentación	2803,26	2320,70		kg/h
<b>Decimoprimer pasada</b>				
Entrada	4683,47	4270,74	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2810,08	2562,44	2314,19	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			2281,79	kg/h
Realimentación	2810,08	2562,44		kg/h
<b>Decimosegunda pasada</b>				
Entrada	4690,29	4673,64	-	
Factor de conversión	40%			
Salida	2814,18	2804,18	2317,56	kg/h
Destilador Flash	≥98,6% amoniaco			
Producto final			2285,11	kg/h

Realimentación	2810,08	2562,44		kg/h
Purga	4,10	241,74		kg/h

Balance de energía

Electrolizadores necesarios	1	
Energía	22140,00	KWh
	22,14	MWh

Se desestima la energía de la bomba sumergible por ser despreciable respecto a otros consumos.

Bomba sumergible	
4	HP
2,9828	KWh
0,0029828	MWh

Compresor que alimenta a reactor

Compresor de 30 a 100 bar		
n	1,405	
i	4	etapas
p1	3	Mpa
v1	4920,00	Nm3/h
p2	10	Mpa
Wc min	84977,10	MJ
	23538,66	KWh
	23,54	MWh

Compresor de realimentación

Compresor de 95 a 100 bar		
n	1,405	
i	4	etapas
p1	9,5	Mpa
v1	30718,49	Nm3/h
p2	10	Mpa
Wc min	60319,62	MJ
	16708,53	KWh
	16,71	MWh

### Energía total necesaria

Energía necesaria	62,39	MWh
-------------------	-------	-----

Siemens Gamesa		
Aerogeneradores	5	MWh
Cantidad	12,5	

Aerogeneradores	6,6	MWh
Cantidad	9,5	

Aerogeneradores	7	MWh
Cantidad	8,9	

### Posibilidad de producción de energía a partir de Hidrogeno

Hidrogeno de exceso		
Producido	4920	Nm <sup>3</sup> /h
Requerido	4482,68	Nm <sup>3</sup> /h
Diferencia	437,32	Nm <sup>3</sup> /h
Densidad H <sub>2</sub> gas	0,09	kg/m <sup>3</sup>
Kg H <sub>2</sub> excedente	4859,1638	kg
Poder calorífico H <sub>2</sub>	34,02	Cal/g
Poder energético	33,3	KWh/kg
	120	MJ/kg
Energía disponible	161810,15	KWh
	161,81	MW

## Modelizado con software – COCO Simulator

El simulador COCO es un entorno de modelado de procesos de simulación secuencial, de estado estable, gratuito, no comercial, modular y compatible con CAPE-OPEN. Es un entorno de modelado de diagrama de flujo abierto que permite a cualquier persona agregar nuevas operaciones unitarias o paquetes de termodinámica. Para estos modelados se utilizó el paquete Peng Robinson 78.

En todos los casos de modelado se puede evaluar corrientes de recirculación y purga, pero se omite el cálculo del proceso incluyendo a estas corrientes como si reingresaran al proceso ya que el software no permite dicha manera de cálculo.

El proceso convencional sigue la descripción detallada en este trabajo, el proceso rediseñado sigue la descripción realizada como rediseño, en este podemos destacar una disminución de presiones y temperaturas de trabajo siendo una de las propuestas de mejora, la misma se sustenta en que el proceso se favorece con temperaturas bajas del entorno (considerando el planteo de disposición en Tierra del Fuego), por lo que según evaluaciones de comportamiento de la reacción también se encontró que resulta la combinación más óptima.

Por otra parte, se presenta también el proceso rediseñado con una propuesta de mejora en la composición del catalizador, con dicha mejora se estima una mejor eficiencia y una posible disminución de costos con relación a los compuestos y presentaciones más accesibles.

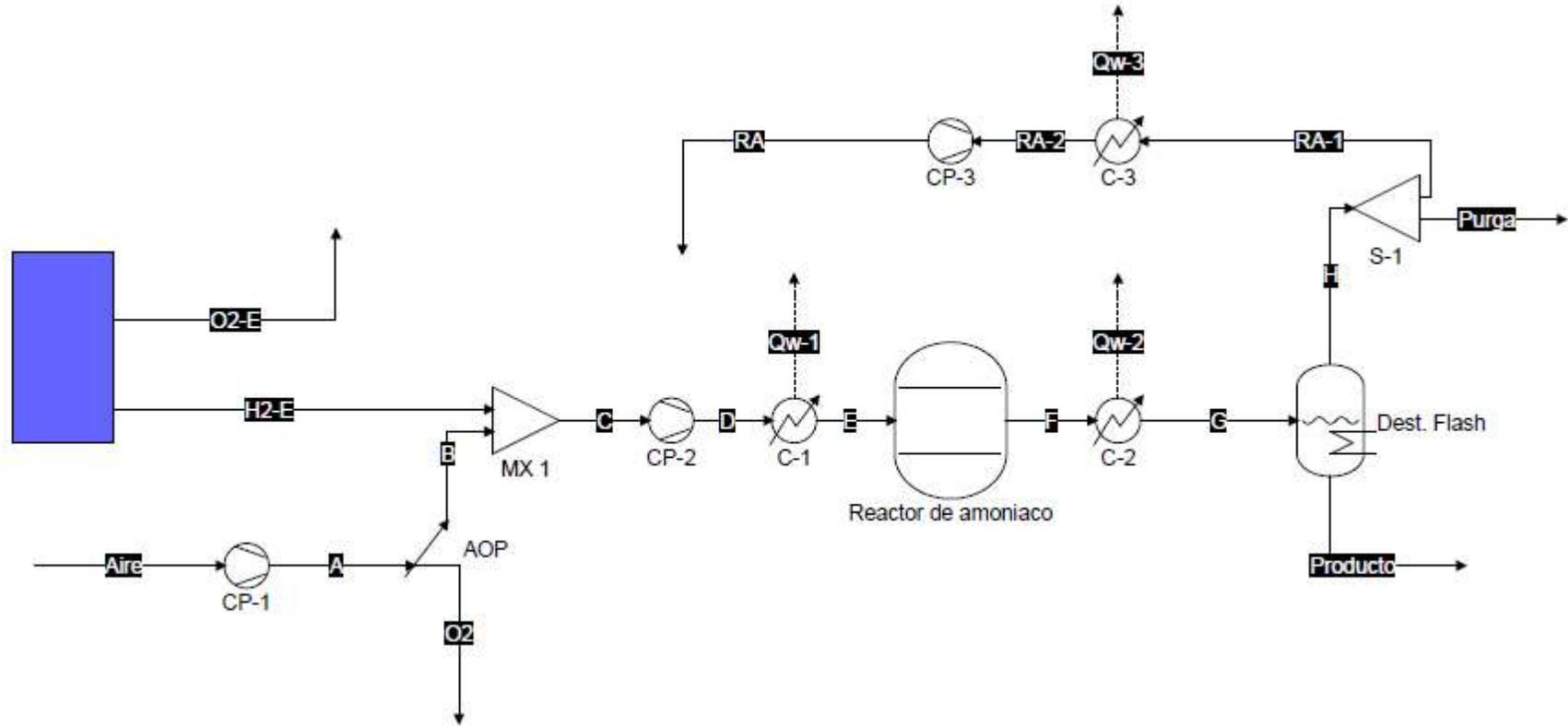
Por último, se rescatan los datos de corrientes de interés y se realiza una comparación de los procesos.



Stream	Feed	H	Aire	I	Producto	Purga	R-2B	Purga CO2	Unit
Pressure	1.01325	1.01325	1.01325	11.0133	11.0133	11.0133	261.013	1.01325	bar
Temperature	500	300	15	381.17	-50	-50	1612.73	350	°C
Flow rate	180000	12785.1	156436	120150	39116	4690.94	89127.8	93038.6	kg / h
Flow Methane	84786.7	0	0	0	0	0	0	0	kg / h
Flow Water	95213.3	0	0	0	0	0	0	0	kg / h
Flow Carbon monoxide	0	0	0	0	0	0	0	0	kg / h
Flow Carbon dioxide	0	0	0	0	0	0	0	93038.6	kg / h
Flow Hydrogen	0	12785.1	0	0	0.695391	257.128	4885.43	0	kg / h
Flow Ammonia	0	0	0	0	39088.2	197.566	3753.76	0	kg / h
Flow Nitrogen	0	0	117992	117992	7.86916	4129.34	78457.5	0	kg / h
Flow Air	0	0	0	0	0	0	0	0	kg / h
Flow Argon	0	0	2157.19	2157.19	19.2173	106.899	2031.08	0	kg / h
Flow Oxygen	0	0	36286.6	0	0	0	0	0	kg / h

UO	Parameter	Value	Unit
CP 1	Energy demand	16363.8	kW
CP 2	Energy demand	248184	kW
CP 3	Energy demand	60867.2	kW
Reactor Amoniaco	Conversion Nitrogen reaction RX1	0.3	
Reactor Amoniaco	Temperature	450	°C

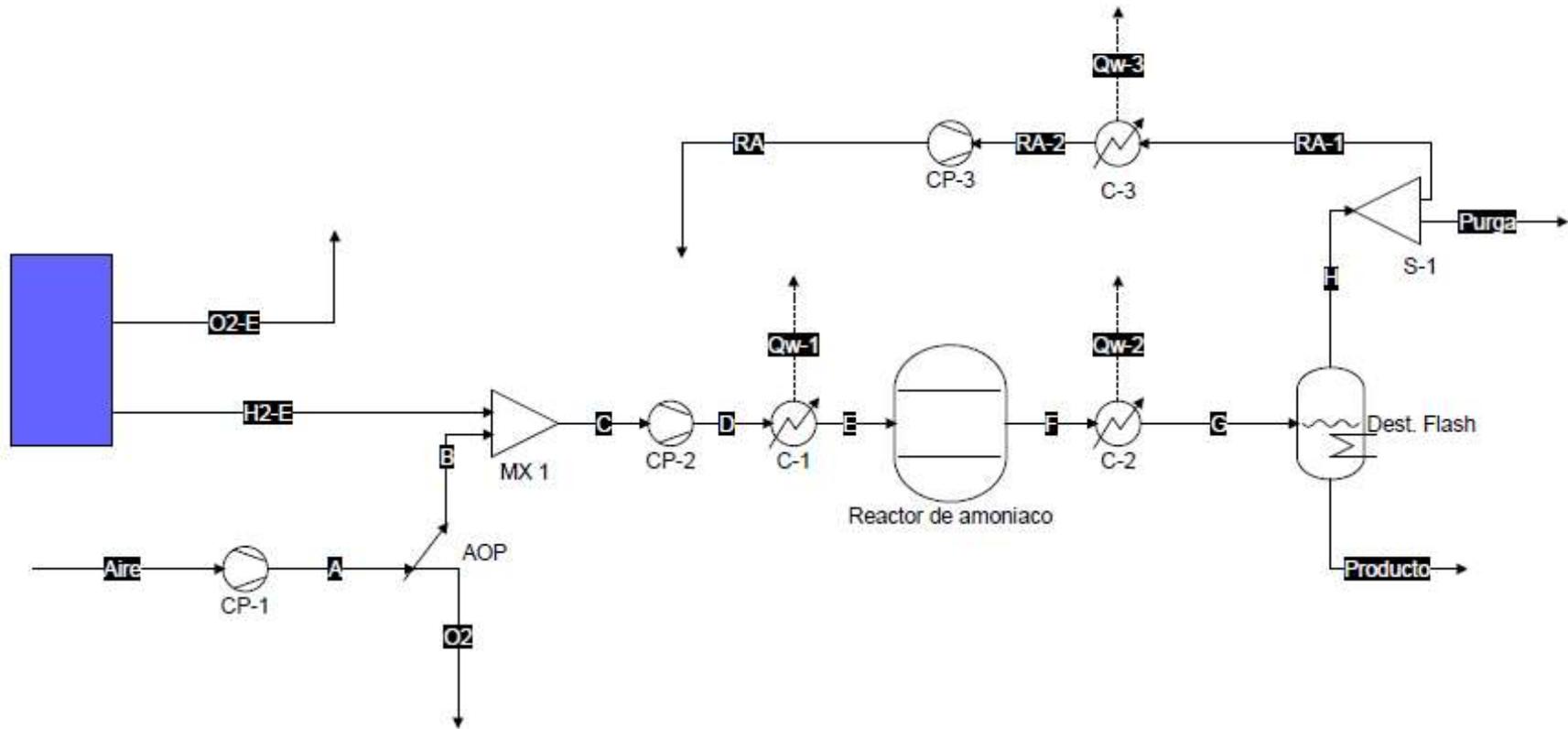
Proceso rediseñado con energías renovables



Stream	O2-E	H2-E	Aire	B	O2	Producto	Purga	RA	Unit
Pressure	1	1	1	10.8692	10.8692	5.93462	5.93462	104.627	atm
Temperature	15	15	15	381.17	381.17	-50	-50	1275.5	°C
Flow rate	104000	13000	156436	120150	36286.6	52275.4	4043.71	76830.5	kg / h
Flow Air	0	0	0	0	0	0	0	0	kg / h
Flow Hydrogen	0	13000	0	0	0	0.376836	140.528	2670.03	kg / h
Flow Water	0	0	0	0	0	0	0	0	kg / h
Flow Ammonia	0	0	0	0	0	52248.9	256.855	4880.24	kg / h
Flow Nitrogen	0	0	117992	117992	0	6.76406	3539.43	67249.3	kg / h
Flow Oxygen	104000	0	36286.6	0	36286.6	0	0	0	kg / h
Flow Argon	0	0	2157.19	2157.19	0	19.3114	106.894	2030.99	kg / h

UO	Parameter	Value	Unit
CP-1	Energy demand	16363.8	kW
CP-2	Energy demand	134134	kW
CP-3	Energy demand	34681.9	kW
Reactor de amoniaco	Conversion Nitrogen reaction RX	0.4	
Reactor de amoniaco	Temperature	375	°C

Proceso rediseñado con propuesta de catalizador



Stream	O2-E	H2-E	Aire	B	O2	Producto	Purga	RA	Unit
Pressure	1	1	1	10.8692	10.8692	5.93462	5.93462	104.627	atm
Temperature	15	15	15	381.17	381.17	-50	-50	1269.12	°C
Flow rate	104000	13000	156436	120150	36286.6	60543.7	3630.3	68975.7	kg / h
Flow Air	0	0	0	0	0	0	0	0	kg / h
Flow Hydrogen	0	13000	0	0	0	0.303201	76.85	1460.15	kg / h
Flow Water	0	0	0	0	0	0	0	0	kg / h
Flow Ammonia	0	0	0	0	0	60506	202.665	3850.63	kg / h
Flow Nitrogen	0	0	117992	117992	0	9.11065	3244.34	61642.4	kg / h
Flow Oxygen	104000	0	36286.6	0	36286.6	0	0	0	kg / h
Flow Argon	0	0	2157.19	2157.19	0	28.2522	106.447	2022.49	kg / h

UO	Parameter	Value	Unit
CP-1	Energy demand	16363.8	kW
CP-2	Energy demand	134134	kW
CP-3	Energy demand	27292.2	kW
Reactor de amoniaco	Conversion Nitrogen reaction RX	0.45	
Reactor de amoniaco	Temperature	375	°C

### Comparación de procesos

Proceso	Convencional	Rediseño	Rediseño con propuesta
Alimentación (sumatoria) - (kg/h)	336436	273436	273436
NH3 producido (kg/h)	39088,2	52248,9	60506
Energía requerida (compresores)	325,41 Mw	185,18 Mw	177,79 Mw
kg NH3 producido/kg Materia Prima alimentada	0,116	0,191	0,221
kg CO2 emanado/kg NH3 producido	2,380	-	-
kg O2 purgados/kg NH3 producido	0,063	1,990	1,719
kg NH3 purga/kg NH3 producido	0,51%	0,49%	0,33%
kg NH3 retroalimentación/kg NH3 producido	9,60%	9,34%	6,36%
<b>Reactor</b>			
Temperatura de trabajo	450 °C	375 °C	375 °C
Presión de trabajo	250 bar	100 bar	100 bar
Conversión	0,3	0,40 a 0,45	0,45 a 0,475

## Conclusión

La industria del amoníaco es considerada una de las industrias químicas de base, esto significa que elabora materia prima básica y/o productos intermedios que sirven de insumo a otras industrias. Su importancia en un modelo de país que busca crecer industrialmente y en una provincia que busca instalar un polo petroquímico resulta ser alto.

A partir de lo elaborado en el presente proyecto se puede destacar que la producción de amoníaco puede repensarse en el mundo de manera más ecológica, se puede considerar como su mayor inconveniente la gran demanda energética, pero a su vez puede volverse completamente independiente del gas natural y de cualquier emisión nociva. Se destaca que el total de los equipos y tecnologías requeridos no se encuentran en el país derivando en la importación necesaria de los mismos, a su vez el proyecto requerirá de la instalación del futuro puerto en la ciudad de Río Grande, facilitando la logística.

El oxígeno medicinal resulta muy importante para diversos tratamientos, como nos lo demostró la pandemia del Covid-19 y considerando las cantidades de purga y producción del mismo sería un subproducto muy aprovechable.

Por otro lado, la posibilidad de aprovechamiento del Hidrógeno tanto de exceso como de purga para generación de energía se debe considerar como una gran posibilidad, con este se podría cubrir la demanda energética de la producción. Es una tecnología en desarrollo, y así como los aerogeneradores y el electrolizador, su acceso será cada vez más sencillo y barato con el surgimiento de mejores tecnologías.

Por último, el proyecto se destaca por su cero emisión de carbono, su autosuficiencia completa, la producción y aprovechamiento del Hidrógeno de manera renovable, que podrá introducir al proyecto dentro de políticas que fomenten las energías renovables y la producción de Hidrógeno verde, tanto en Argentina como en Tierra del Fuego.

## Bibliografía

- Agüero Guillén, J. A. (2018). *Producción de Amoniaco*. Obtenido de Academia.edu.:  
[https://www.academia.edu/36547004/Producci%C3%B3n\\_de\\_Amoniaco](https://www.academia.edu/36547004/Producci%C3%B3n_de_Amoniaco)
- (2022, N. 2. (s.f.). *Clariant Ltd. Basel*. Obtenido de Ammonia catalysts. Clariant Ltd:  
<https://www.clariant.com/en/Business-Units/Catalysts/Syngas-Catalysts/Ammonia>
- Amoniaco | OEC*. (2020). Obtenido de OEC - the Observatory of Economic Complexity:  
<https://oec.world/es/profile/hs/ammonia>
- AMONÍACO Y SUS PRINCIPALES DERIVADOS, PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL AMONÍACO*.  
(s.f.). Obtenido de  
[http://www.diquima.upm.es/old\\_diquima/docencia/tqindustrial/docs/cap3\\_amoniac.pdf](http://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/tqindustrial/docs/cap3_amoniac.pdf)
- Appl, M. (2006). *Ammonia*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Argentina.gob.ar*. . (19 de Enero de 2018). Obtenido de ¿Qué son las energías renovables?:  
<https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/energia-electrica/renovables/que-son-las-energias-renovables>
- Arias, O. M. (12 de Diciembre de 2011). *Produccion de amoniaco por el metodo de Haber-Bosch*. Obtenido de <https://triplenlace.com/2011/12/12/como-se-produce-amoniaco-proceso-haber-bosch/>
- BASF – Argentina*. (s.f.). Obtenido de Basf.com.: <https://www.basf.com/ar/es.html>
- BBC News Mundo*. (3 de Diciembre de 2016). Obtenido de Cómo el químico alemán Fritz Haber le dio y le quitó la vida a miles de personas: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-38107124>
- Bunge Argentina*. (s.f.). Obtenido de Bungeargentina.com:  
<https://www.bungeargentina.com/node/261>
- Chapter 11 | What is Pressure Swing Adsorption Gas Generation*. (2021). Obtenido de Atlas Copco Corporate Website.: <https://www.atlascopco.com/es-ar/compressors/wiki/compressed-air-articles/pressure-swing-adsorption-generator>
- Cherlinka, V. (12 de Enero de 2022). *EOS Data Analytics*. Obtenido de Fijación Biológica De Nitrógeno: Plantas Y Bacterias.: <https://eos.com/es/blog/fijacion-biologica-de-nitrogeno/>
- Dirección de Tecnología Médica*. (s.f.). Obtenido de RENAFI:  
<https://aafh.org.ar/upload1/IJmCn4Wv53xN6zRa99AYjNyERYZ5c5kbjTnPBWgz.pdf>
- Ducoy, F. J. (s.f.). *ESIS*. Obtenido de Implantacion de energias renovables en una planta de produccion de amoniaco:

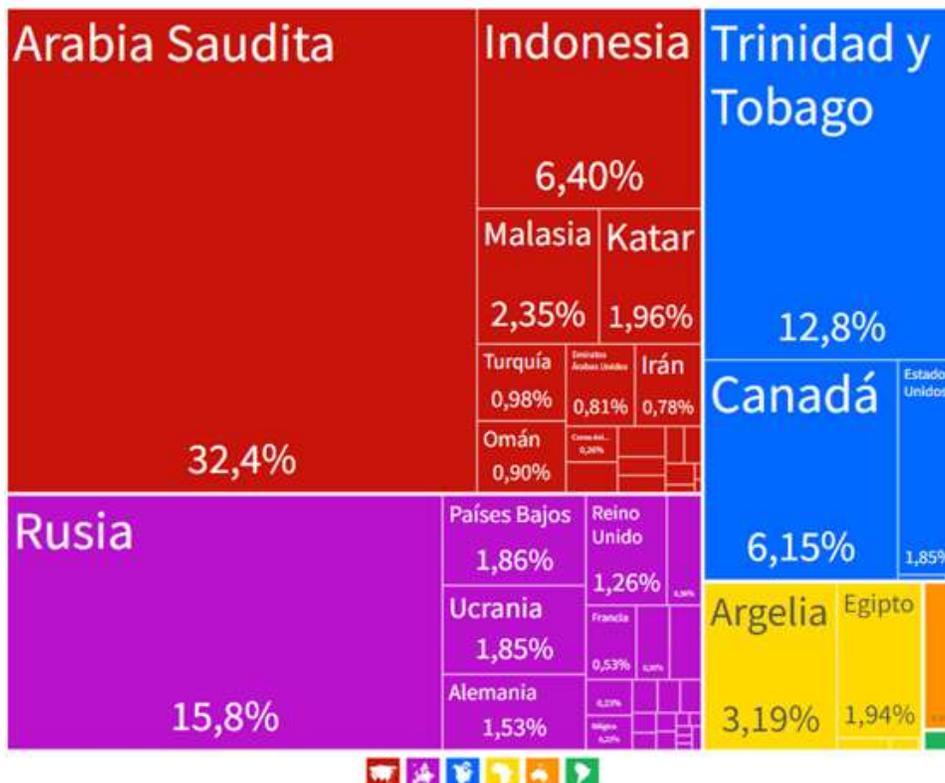


- Mordorintelligence.com.* (2023). Obtenido de Mercado de amoníaco: crecimiento, tendencias, impacto de COVID-19 y pronósticos (2023 - 2028).:  
<https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/ammonia-market#:~:text=El%20mercado%20de%20amon%C3%ADaco%20se,pron%C3%B3s>
- MR., B. (1975). *Process and environmental technology for producing SNG and liquid fuels*. U.S.
- Nel Hydrogen.* (s.f.). Obtenido de Water electrolyzers / hydrogen generators:  
<https://nelhydrogen.com/water-electrolyzers-hydrogen-generators/>
- Nordex SE - Español.* (s.f.). Obtenido de <https://www.nordex-online.com/es/>
- Profertil.* (s.f.). Obtenido de Profertil: <https://www.profertil.com.ar/>
- Pulluaim, R. (19 de Mayo de 2016). *ChemicalSafetyFacts.org*. Obtenido de Usos y beneficios del amoníaco: <https://es.chemicalsafetyfacts.org/es/amoniaco/>
- Reactor Project: Ammonia Synthesis.* (s.f.). Obtenido de Rice.edu:  
<https://www.owlnet.rice.edu/~ceng403/nh3syn97.html>
- Revamping de una planta de producción de amoniaco.* (s.f.). Obtenido de  
<https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/3681/tfg144.pdf?sequence=1>
- Siemensgamesa.com.* (s.f.). Obtenido de Aerogeneradores onshore | Siemens Gamesa:  
<https://www.siemensgamesa.com/es-es/products-and-services/onshore>
- TRIPLENLACE.* (12 de Diciembre de 2011). Obtenido de Producción de amoniaco por el método de Haber-Bosch.: <https://triplenlace.com/2011/12/12/como-se-produce-amoniaco-proceso-haber-bosch/>
- Usgs.gov.* (s.f.). Obtenido de Nitrogen 2022:  
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-nitrogen.pdf>
- Usgs.gov.* (2023). Obtenido de Usgs.gov: <https://www.usgs.gov/>
- Vestas.com.* (s.f.). Obtenido de Global Leader in Sustainable Energy | Vestas:  
<https://www.vestas.com/en>
- Wiberg, E., & Holleman, A. (2001). *Inorganic Chemistry*. San Diego: Academica Press.
- Yara Argentina.* (s.f.). Obtenido de Yara en la Argentina: <https://www.yara.com.ar/acerca-yara/argentina/>

Anexos

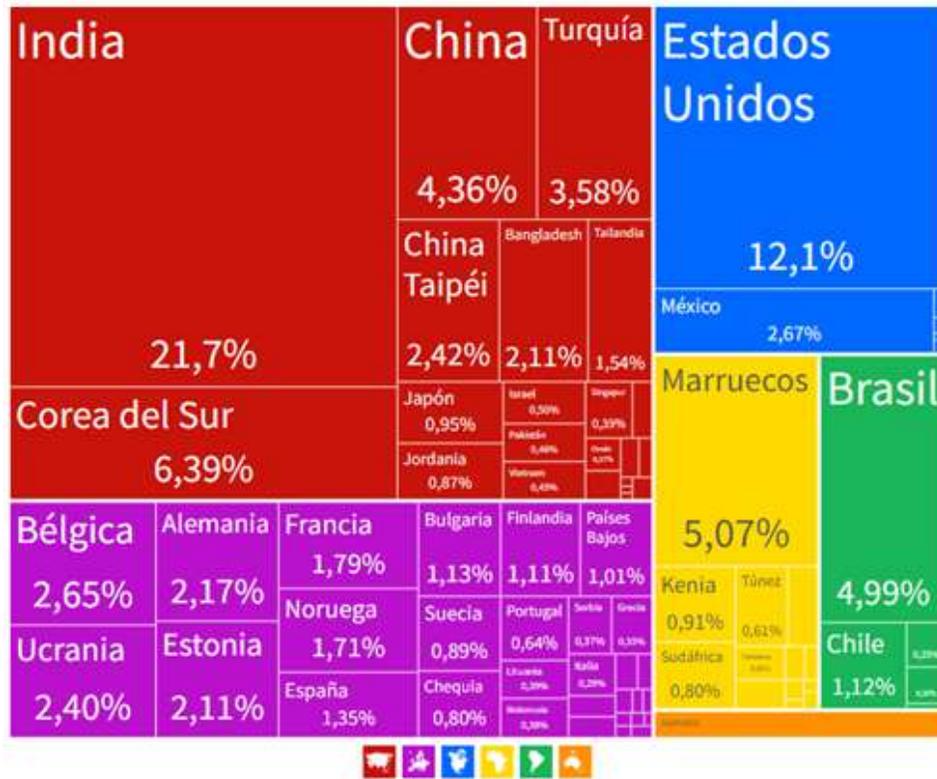
Anexo 1: Gráficos sobre mercado

Exportadores de Amoníaco anhidro o en disolución acuosa (2020)  
 Total: \$6,46MM



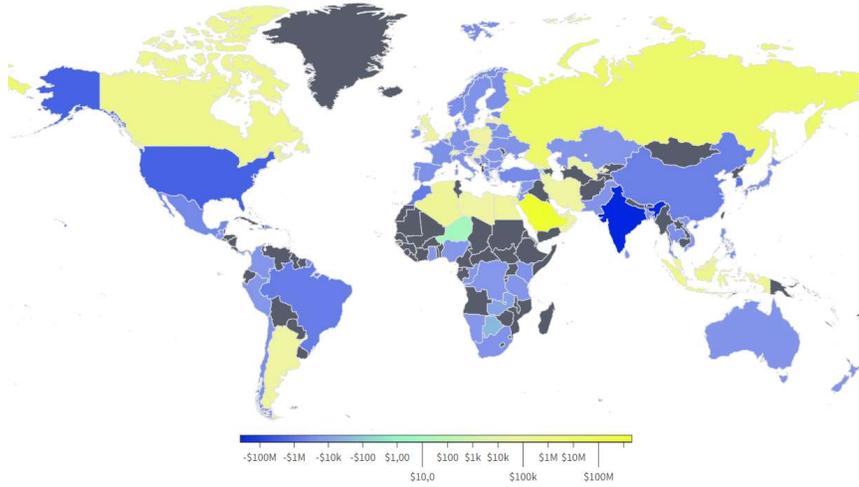
Ampliación del cuadro previo para la zona verde (américa del sur)

Importadores de Amoníaco anhidro o en disolución acuosa (2020)  
 Total: \$6,46MM

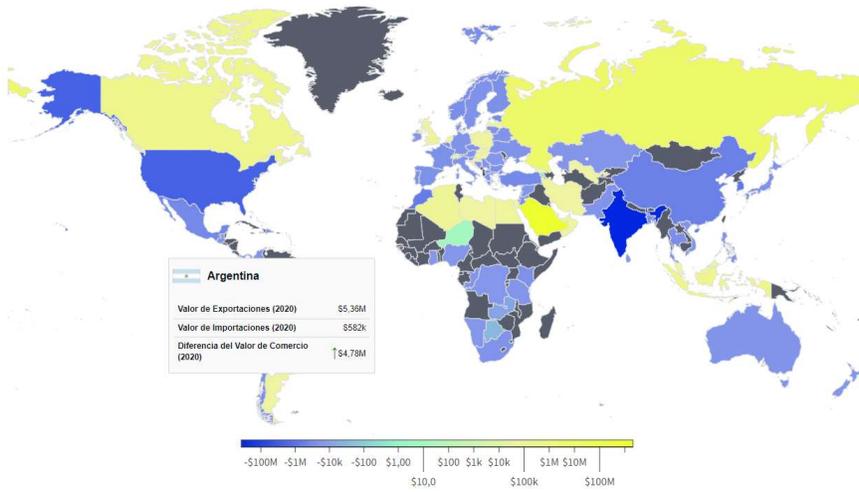


Ampliación del cuadro previo para la zona verde (américa del sur)

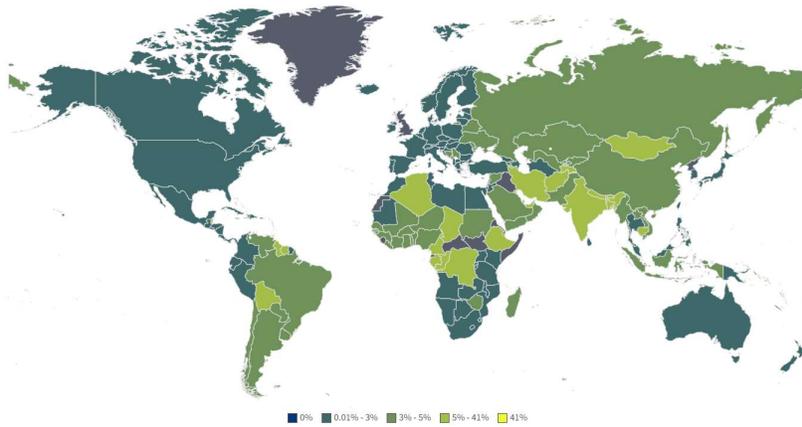
Comercio Neto (2020)



Comercio Neto (2020)



Aranceles mundiales para Amoniaco anhidro o en disolución acuosa (Promedio Simple)



## Anexo 2: Sesión técnica 11 “Geología de los Recursos Hídricos”