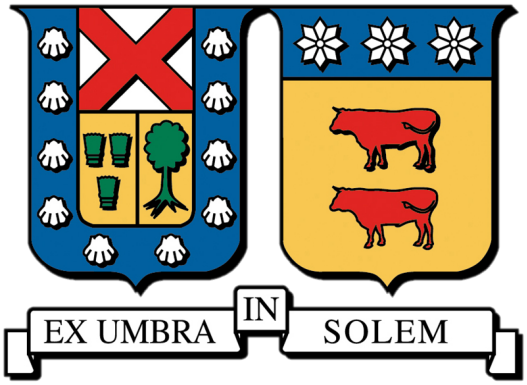
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



FACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DE PRODUCCIÓN DE ACRILONITRILO VERDE MEDIANTE PROCESO DIRECTO

VICTORIA ANDREA GUTIÉRREZ PAREDES

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO/A CIVIL QUÍMICO/A

Guía: Dr. Iván Cornejo García
Co-referentes: MSc. Consuelo Reinao Fisher
Dr. Rodrigo Castillo Rojas

DICIEMBRE-2025

CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☑ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Factibilidad técnico-económica de producción de acrilonitrilo verde mediante proceso directo

Nombre del candidato(a): Victoria Andrea Gutiérrez Paredes

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Química

Campus: Campus San Joaquín **Departamento:** Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Ivan Cornejo Garcia, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por **(marcar una opción)**:

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: Iván Cornejo García **Firma:** 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 11-11-2026 **Firma:** 

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Resumen

El acrilonitrilo (ACN) es un compuesto estratégico para la industria química, utilizado principalmente en la producción de fibras acrílicas, plásticos de ingeniería y cauchos sintéticos. Sin embargo, su fabricación tradicional mediante el proceso SOHIO, basado en la amoxidación de propileno con amoníaco y oxígeno, depende de materias primas fósiles y presenta un alto impacto ambiental asociado a emisiones de CO_2, NOx y subproductos volátiles. Ante este escenario, la presente memoria tiene como objetivo evaluar la factibilidad técnico-económica de un proceso alternativo para la producción de acrilonitrilo verde, empleando hidrógeno verde y un proceso integrado que combina en una sola etapa la síntesis de amoníaco y su conversión simultánea a ACN. Para ello, se desarrollan simulaciones en Aspen Plus V14, modelando el proceso convencional SOHIO y el proceso directo propuesto mediante reactores tipo PFR, con modelos termodinámicos Peng-Robinson y cinéticas extraídas de la literatura para ambas reacciones (amoníaco y ACN). La evaluación económica se realiza en Aspen Process Economic Analyzer (APEA), considerando estimaciones de inversión (CAPEX), operación (OPEX) y costo nivelado de acrilonitrilo (LCOACN). Los resultados indican que el proceso SOHIO alcanza conversiones de propileno cercanas al 80%, selectividad de 52% hacia ACN y conversión de hidrógeno del 26% a 5 bar y 450°C para el proceso SOHIO y 385°C y 200 bar para el Haber-Bosch, mientras que el proceso bifuncional opera óptimamente a 400°C y 10 bar, logrando conversiones simultáneas de H_2 y C_3H_6 del 74% y selectividad de 56% hacia ACN. El análisis de sensibilidad muestra que la desactivación parcial del catalizador de hierro no afecta significativamente el desempeño global, debido a que la reacción de amoxidación, más rápida, desplaza el equilibrio de síntesis de NH_3 según el principio de Le Chatelier. En términos económicos, el proceso bifuncional presenta una reducción del 73% en el CAPEX y del 88% en el OPEX respecto del esquema SOHIO, disminuyendo el LCOACN desde 84 USD$/ton a 10 USD$/ton. Estos resultados demuestran la viabilidad técnica y económica del proceso propuesto, destacando su potencial para una producción baja en emisiones de carbono de acrilonitrilo y su relevancia como alternativa sostenible y competitiva dentro de la transición energética e industrial hacia tecnologías de baja emisión en el marco de la descarbonización.

Abstract

Acrylonitrile (ACN) is a strategic compound for the chemical industry, mainly used in the production of acrylic fibers, engineering plastics, and synthetic rubbers. However, its traditional manufacture through the SOHIO process, based on the ammoxidation of propylene with ammonia and oxygen, depends on fossil feedstocks and exhibits a high environmental impact associated with emissions of CO2, NOx, and volatile by-products. In this context, the present thesis aims to assess the techno-economic feasibility of an alternative process for the production of green acrylonitrile, employing green hydrogen and an integrated route that combines, in a single step, ammonia synthesis and its simultaneous conversion to ACN. Simulations are developed in Aspen Plus V14, modelling both the conventional SOHIO process and the proposed direct process using plug-flow reactors (PFR), with Peng–Robinson thermodynamic models and kinetic data extracted from the literature for both reactions (ammonia and ACN). The economic assessment is carried out in Aspen Process Economic Analyzer (APEA), considering estimates of capital investment (CAPEX), operating costs (OPEX), and the levelized cost of acrylonitrile (LCOACN). The results indicate that the SOHIO process achieves propylene conversions close to 80%, 52% selectivity toward ACN, and 26% hydrogen conversion at 5 bar and 450°C for the SOHIO reactor and 385°C and 200 bar for the Haber–Bosch unit. In contrast, the bifunctional process operates optimally at 400°C and 10 bar, achieving simultaneous H2 and C3H6 conversions of 74% and 56% selectivity to ACN. Sensitivity analysis shows that partial deactivation of the iron catalyst does not significantly affect the overall performance, since the faster ammoxidation reaction shifts the NH3 synthesis equilibrium according to Le Chatelier's principle. Economically, the bifunctional process exhibits a 73% reduction in CAPEX and an 88% reduction in OPEX compared with the SOHIO scheme, decreasing the LCOACN from 84 USD/ton to 10 USD/ton. These results demonstrate the technical and economic viability of the proposed process, highlighting its potential for low-carbon acrylonitrile production and its relevance as a sustainable and competitive alternative within the industrial and energy transition toward low-emission technologies in the broader context of decarbonization.

Agradecimientos

Primero, quiero agradecer a mi mamá quien ha sido mi guía y mi mayor ejemplo a seguir, sin duda, la mujer más fuerte, valiente y paciente que conozco. Una mujer que desborda amor y bondad y en quien siempre he podido apoyarme y hablar sin ser juzgada. Espero algún día llegar a ser lo que es ella. Agradezco enormemente todo lo que día a día haces por mi, y por todas las oportunidades que me has dado para crecer, este logro es 100% gracias a ti.

A mi abuela. No existen palabras que puedan explicar todo lo que amo, admiro y agradezco a esta mujer. La matriarca. Sin duda, gracias a ella sobreviví estos 6 años de carrera, gracias por cada comida, abrazo y palabra de aliento. Soy el fiel reflejo de todo lo que ella me ha enseñado.

A mis hermanas. A Natalia, por siempre poner la cuota de humor, apoyarme y sentirse orgullosa de mi sin importar la magnitud del logro. A Katherine, por poner la cuota de sensatez y siempre entregar una palabra acertada que te motiva a seguir adelante. Mis dualidades, gracias por amarme tanto. A mis sobrinos, Mía y Gaspar, quienes me han enseñado el significado de la paciencia y a quienes amo con todo el corazón. A mi hermano Roberto, quien ha sido mi gran figura masculina y a Laura, por sus consejos y su amor.

A mis amigos y amigas de la universidad, especialmente a Ignacia, con quien nos apoyamos mutuamente desde el inicio. A mis amigas de la vida Javiera y Denisse, gracias por crecer conmigo.

Quiero agradecer al profesor Iván Cornejo, quien me ha guiado en este proceso final y me ha enseñado y formado en este camino de convertirme en ingeniera, con la paciencia que no cualquiera tiene. Gracias por la confianza que pone en mi y gracias por su vocación. Agradecer también a Consuelo Reinao, quien me apoyó en el proceso de aprender todo lo referente a mi investigación y me ayudó en todo momento siempre con la mejor disposición. Y gracias a todo el team del profe que estuvo presente en esta etapa y por todas las risas que hemos compartido.

Finalmente, a mi pololo, Osvaldo a quien amo infinitamente y quien llegó en el momento justo de esta etapa universitaria a alegrar mis días. Pocas veces en la vida uno tiene la dicha de encontrarse con gente que de verdad te ama y quiere lo mejor para ti. Osvaldo es una de esas personas. Gracias por ser mi compañero y mi pilar fundamental. Gracias por hacerme mejor persona.

Tabla de Contenidos

1 Introducción y Antecedentes Generales **1**

1.1 Amoníaco como intermedio estratégico 3

1.2 Acrilonitrilo: un compuesto de alto valor 5

1.2.1 Producción industrial y proceso SOHIO 6

1.2.2 Subproductos y valorización 7

1.2.3 Aplicaciones industriales y mercado global 8

1.3 Oportunidad de mejora y justificación del estudio 10

2 Objetivos y Alcances **11**

2.1 Objetivo general 11

2.2 Objetivos específicos 11

2.3 Alcances 11

3 Marco Teórico **13**

3.1 Síntesis Industrial de Amoníaco 13

3.2 Síntesis Industrial de Acrilonitrilo 15

3.3 Integración bifuncional 17

3.4 Comportamiento termodinámico del sistema 20

4 Metodología **25**

4.1 Validación de los modelos 26

4.1.1 Modelación del proceso de síntesis de amoníaco 26

4.1.2 Modelación del proceso de producción de acrilonitrilo 29

4.2 Simulación de casos de estudio 33

4.2.1 Simulación del proceso convencional SOHIO 33

4.2.2 Simulación del proceso bifuncional 38

4.3 Análisis de sensibilidad (T y P) 40

4.3.1 Ejecución del análisis de sensibilidad 42

4.4 Análisis de desactivación del catalizador (α) . . . 42
4.5 Evaluación económica . . . 43

5 Resultados **46**
5.1 Resultados del proceso indirecto (SOHIO) . . . 46
5.1.1 Efecto de la presión y temperatura en la conversión . . . 46
5.1.2 Efecto de la presión y temperatura en la selectividad y rendimiento . . . 48
5.1.3 Determinación de condiciones de operación . . . 50
5.2 Resultados del proceso directo (Bifuncional) . . . 53
5.2.1 Efecto de la presión y temperatura en la conversión . . . 53
5.2.2 Efecto de la presión y temperatura en la selectividad . . . 55
5.2.3 Determinación de condiciones de operación . . . 56
5.3 Resumen de los resultados para ambos procesos . . . 58
5.4 Análisis de sensibilidad de actividad catalítica para el catalizador de amoníaco en el proceso bifuncional . . . 59
5.5 Distribución de los productos finales . . . 64
5.5.1 Distribución de productos en el proceso indirecto (SOHIO) . . . 64
5.5.2 Distribución de productos en el proceso directo (Bifuncional) . . . 65
5.6 Análisis económico . . . 66
5.6.1 CAPEX, OPEX y Costo Nivelado para el proceso indirecto (SOHIO) . . . 66
5.6.2 CAPEX, OPEX y Costo Nivelado para el proceso bifuncional . . . 67
5.6.3 Comparación económica entre procesos . . . 68

6 Conclusiones y Recomendaciones **70**
6.1 Recomendaciones . . . 72

Referencias **73**

A Tablas de distribución de productos **I**
A.1 Distribución de productos en el proceso indirecto (SOHIO) . . . I
A.2 Distribución de productos en el proceso bifuncional . . . II

Lista de Tablas

4.1 Variables de entrada al reactor NH_3 (Singh and Saraf, 1979). 28
4.2 Variables de entrada al reactor de ACN (Hopper et al., 1993). 32
4.3 Condiciones de entrada globales para la síntesis de amoníaco 34
4.4 Condiciones de entrada globales para la síntesis de acrilonitrilo 37
4.5 Condiciones de entrada globales para la síntesis directa de acrilonitrilo. 39
4.6 Desglose del CAPEX con los rangos porcentuales obtenidos desde Aspen Process Economic Analyzer. 44

5.1 Conversión de propileno a distintas presiones y temperaturas para el proceso indirecto (SOHIO) 47
5.2 Conversión de hidrógeno a distintas presiones y temperaturas para el proceso indirecto (SOHIO) 48
5.3 Selectividad de ACN a distintas presiones y temperaturas para el proceso indirecto (SOHIO) 49
5.4 Rendimiento de NH_3 a distintas presiones y temperaturas para el proceso indirecto (SOHIO) 49
5.5 Conversión de propileno a distintas presiones y temperaturas para el proceso bifuncional propuesto 54
5.6 Conversión de hidrógeno a distintas presiones y temperaturas para el proceso bifuncional propuesto 54
5.7 Selectividad a acrilonitrilo (ACN) a distintas presiones y temperaturas para el proceso bifuncional propuesto 55
5.8 Condiciones óptimas de operación para ambos procesos 59
5.9 Parámetros utilizados para el análisis económico. 66
5.10 Comparación del número de equipos principales entre el proceso indirecto (SOHIO) y el proceso directo bifuncional. 67
5.11 Comparativa de los resultados del análisis económico para ambos procesos. 68

A.1 Distribución de productos en el proceso indirecto (SOHIO) expresada en ton/año. . I
A.2 Distribución de productos en el proceso directo bifuncional (400°C, 10 bar) para distintos valores del factor de desactivación α. II

Lista de Figuras

1.1 Cadena de suministro de hidrógeno verde (Franco, 2025). 2
1.2 Demanda de amoníaco prevista hasta 2050 para el escenario de 1,5°C (IRENA, 2022). 4
1.3 Esquema del proceso ecológico de síntesis de amoníaco con producción de hidrógeno por electrólisis (Rouwenhorst et al., 2020). 5
1.4 Esquema del proceso SOHIO para la producción de acrilonitrilo (Burgos et al., 2019). 7
1.5 Mercado global del acrilonitrilo (Mordor Intelligence, 2023). 9
1.6 Mercado de acrilonitrilo por aplicación CAGR (%) (Mordor Intelligence, 2023). . . . 9

3.1 Diagrama de flujo del proceso Haber-Bosch (Czuppon et al., 1991). 14
3.2 Diagramas de flujo del circuito de síntesis de amoníaco para (a) la reacción-condensación en un proceso HB convencional y (b) el proceso de reacción-absorción en el que el condensador se sustituye por columnas de absorción (Zamljen and Likozar, 2024). . 15
3.3 Diagrama de flujo del proceso comercial de amoxidación de propileno para acrilonitrilo (Brazdil, 1991). 16
3.4 Mecanismo de la amoxidación y oxidación selectiva del propileno sobre catalizadores de molibdato de bismuto (Burrington et al., 1984). 17
3.5 Ejemplos de arquitecturas de catalizadores bifuncionales que integran distintos sitios activos en una sola estructura (Rusdan et al., 2022). 18
3.6 Esquema general de la preparación de catalizadores bifuncionales/híbridos para la hidrogenación directa de CO_2 a DME (Mota et al., 2021). 19
3.7 Esquema de la síntesis de acrilonitrilo. a) Método convencional b) Método bifuncional propuesto. 20
3.8 Efecto de la presión sobre el equilibrio químico $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$ según el Principio de Le Chatelier (Clark, 2023). 21
3.9 Efecto de la concentración (eliminación de NH_3) según el principio de Le Châtelier (Clark, 2023). 22
3.10 Desplazamiento del equilibrio hacia la formación de NH_3 tras la adición de H_2, según el principio de Le Châtelier (Brown et al., 2015). 23

4.1 Diagrama de flujo metodológico de la investigación que resume las cinco fases de desarrollo. 26
4.2 Perfil de concentración a lo largo del reactor para el lecho I simulado en Aspen Plus V14 (Singh and Saraf, 1979). 29
4.3 Composiciones a lo largo del reactor de la síntesis de acrilonitrilo simulado en Aspen Plus V14 (Hopper et al., 1993). 33
4.4 Esquema de acondicionamiento de las corrientes mediante compresión y enfriamiento. 35
4.5 Esquema de reacción para la síntesis de amoníaco. 36
4.6 Esquema de reacción para la síntesis de acrilonitrilo. 37
4.7 Simulación del proceso SOHIO en el software Aspen Plus V14. 38
4.8 Esquema de síntesis de acrilonitrilo mediante el proceso directo (Bifuncional). . . . 38
4.9 Simulación del proceso bifuncional en el software Aspen Plus V14. 40

5.1 Resultados del análisis de sensibilidad de conversiones de C_3H_6 para el proceso indirecto. 50
5.2 Resultados del análisis de sensibilidad de selectividad de ACN para el proceso indirecto. 51
5.3 Resultados del análisis de sensibilidad de conversiones de H_2 para el proceso indirecto. 52
5.4 Resultados del análisis de sensibilidad de rendimiento de NH_3 para el proceso indirecto. 52
5.5 Resultados del análisis de sensibilidad de conversiones de C_3H_6 para el proceso bifuncional propuesto. 56
5.6 Resultados del análisis de sensibilidad de conversiones de H_2 para el proceso bifuncional propuesto. 57
5.7 Resultados del análisis de sensibilidad de selectividad de ACN para el proceso bifuncional propuesto. 58
5.8 Resultados del análisis de sensibilidad de actividad catalítica en el catalizador de amoníaco. 60
5.9 Evolución de las tasas netas de formación de amoníaco y acrilonitrilo a lo largo del reactor, mostrando la interacción y competencia entre ambas reacciones en función de la posición axial. 62
5.10 Tasas de producción y consumo de las especies involucradas en el reactor en función de la posición axial. 63
5.11 Diagrama de distribución de productos bajo las condiciones óptimas seleccionadas para el proceso indirecto. 64
5.12 Diagrama de distribución de productos bajo las condiciones óptimas seleccionadas para el proceso directo. 65

Nomenclatura

Símbolo	Significado, unidades
A	Factor preexponencial (Arrhenius), —
a	Constante/exponente del modelo cinético (Singh–Saraf), —
b	Parámetro de covolumen (EoS Peng–Robinson), m^3/mol
C_i	Concentración del componente i, mol/m^3
C_p	Calor específico, J/mol·K
E, E_i	Energía de activación, cal/mol
F_i	Flujo molar del componente i, mol/h
f_i	Fugacidad del componente i, bar
k, k_i	Constante(s) cinética(s) de reacción (dependen del modelo)
K_{eq} (k_a)	Constante de equilibrio de la reacción, —
K_2	Constante de velocidad inversa (síntesis NH3), kmol/(m^3·h)
L	Longitud del reactor, m
$\dot{m}_i$	Flujo másico del componente i, kg/h
m	Masa, kg
n	Vida útil del proyecto, años
P	Presión, bar
Q	Calor liberado o absorbido, kJ/mol
R	Constante universal de los gases, J/mol·K
r_i	Velocidad de reacción del componente i, mol/(m^3·h)
S, S_{ACN}	Selectividad (a ACN cuando se indica), —
T	Temperatura, K
V	Volumen, m^3
X_i	Conversión del componente i, —
Y_{NH3}	Rendimiento a amoníaco, —
Símbolos griegos	
α	Factor de desactivación del catalizador / función de PR, — / (adimensional)

Símbolo	Significado, unidades
κ	Parámetro de corrección de la función α (Peng–Robinson), —
μ	Viscosidad dinámica, Pa·s
ρ	Densidad, kg/m^3
ω	Factor acéntrico (Peng–Robinson), —
Números/Parámetros adimensionales (con definición)	
S_{ACN}	$m_{\mathrm{ACN}}/(m_{\mathrm{ACN}} + m_{\mathrm{ACRO}} + m_{\mathrm{ACETO}} + m_{\mathrm{CO}} + m_{\mathrm{CO_2}} + m_{\mathrm{HCN}} + m_{\mathrm{H_2}} + m_{\mathrm{NH_3}})$
X_i	$(\dot{m}_{i,\mathrm{in}} - \dot{m}_{i,\mathrm{out}})/\dot{m}_{i,\mathrm{in}}$
$Y_{\mathrm{NH_3}}$	$\dot{m}_{\mathrm{NH_3}}/(\dot{m}_{\mathrm{H_2}} + \dot{m}_{\mathrm{N_2}})$
CRF	$r(1+r)^n/[(1+r)^n - 1]$
Siglas	
ABS	Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno
ACETO	Acetonitrilo (CH_3CN)
ACN	Acrilonitrilo
APEA	Aspen Process Economic Analyzer
ASU	Air Separation Unit (unidad de separación de aire)
DME	Dimetil éter
H_2	Hidrógeno
HCN	Ácido cianhídrico
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
LCOACN	Costo nivelado de acrilonitrilo, USD/ton
N_2	Nitrógeno
NBR	Caucho nitrilo–butadieno
NH_3	Amoníaco
O_2	Oxígeno
OPEX	Gastos operacionales
PFR	Plug Flow Reactor (reactor pistón)
PR	Peng–Robinson (ecuación de estado)
SAN	Estireno–Acrilonitrilo
SOHIO	Standard Oil of Ohio (proceso de amoxidación de propileno)
CAPEX	Gastos de inversión de capital

Capítulo 1

Introducción y Antecedentes Generales

La descarbonización de la industria es uno de los principales desafíos de la transición energética global. En este sentido, el hidrógeno está ganando impulso en el actual marco de transición energética mundial. De hecho, está creciendo un gran y generalizado interés hacia este compuesto, como indican las actuales estrategias económicas y políticas mundiales, que respaldan la neutralidad del carbono para 2030 y una rápida transición a las energías limpias (Capurso et al., 2022).

El hidrógeno verde tiene el potencial de crear un círculo beneficioso para las futuras redes eléctricas basadas en energías renovables, ya que puede aportar la tan necesaria flexibilidad a los sistemas eléctricos, actuando como amortiguador de la generación renovable intermitente. El atractivo de este compuesto radica en que puede ser un combustible libre de huella carbono. A diferencia del hidrógeno gris (producido a partir de gas natural) o del hidrógeno azul (producido con gas natural y captura de carbono), el hidrógeno verde se produce utilizando energías renovables, lo que lo sitúa como un componente clave de los sistemas energéticos sostenibles. Esto significa que no hay emisiones de CO_2 cuando el hidrógeno combustiona para producir calor, electricidad o ambos. Con el objetivo de acelerar la descarbonización, el interés en la industria y el mundo académico por el hidrógeno es cada vez mayor. El hidrógeno podría sustituir a los combustibles fósiles convencionales y reducir sus emisiones de carbono asociadas, sobre todo en los sectores difíciles de descarbonizar, como las cementeras o la producción de hierro y acero (Capurso et al., 2022).

A pesar de esta promesa técnica, el hidrógeno sigue siendo prohibitivamente costoso, con un valor de producción de entre 2 y 6 USD$/kg dependiendo del origen, generalmente si es de fuentes verdes, su precio es más elevado (Pal et al., 2024). El rápido descenso del costo de la electricidad procedente de energías renovables y la considerable cantidad de inversiones realizadas por los países está creando un gran interés en el campo de la investigación para encontrar nuevas soluciones que

permitan obtener una producción de hidrógeno de bajo costo y bajas emisiones de carbono. Sin embargo, aunque el hidrógeno verde (producido por electrólisis utilizando electricidad renovable) se promueve como una solución versátil de descarbonización para la industria, la movilidad y las aplicaciones civiles, su aplicación práctica se ve limitada por el alto consumo de energía, las ineficiencias de conversión y los complejos requisitos de la cadena de suministro (Franco, 2025).

En el escenario actual, se ha evidenciado un aumento simultáneo tanto de las energías renovables como de la demanda energética. En la actualidad, la cuota de las energías renovables en el consumo mundial de energía se sitúa en torno al 10%. En el Escenario Energético Planificado propuesto por la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA), la cuota de las energías renovables modernas en el suministro final de energía aumentaría hasta el 17% en 2030 y el 25% en 2050. Además, en el Escenario de Transformación Energética, esta cuota aumentaría al 28% en 2030 y al 66% en 2050. Por lo tanto, la cuota tendría que aumentar seis veces en comparación con la actual y dos veces y media en comparación con el Escenario de Energía Planificada. Para lograrlo, la reducción de emisiones de CO_2 relacionadas con la producción de energía debe disminuir un 3,8% anual de media hasta 2050, hasta situarse un 70% por debajo del nivel de 2019 (Capurso et al., 2022). La Figura 1.1 muestra la cadena de valor del hidrógeno verde, desde la generación de energía renovable hasta sus usos finales. El esquema resume las etapas principales del proceso, siendo estas: producción, almacenamiento, distribución y aplicación, destacando el rol del hidrógeno como vector energético clave en sistemas de baja emisión.

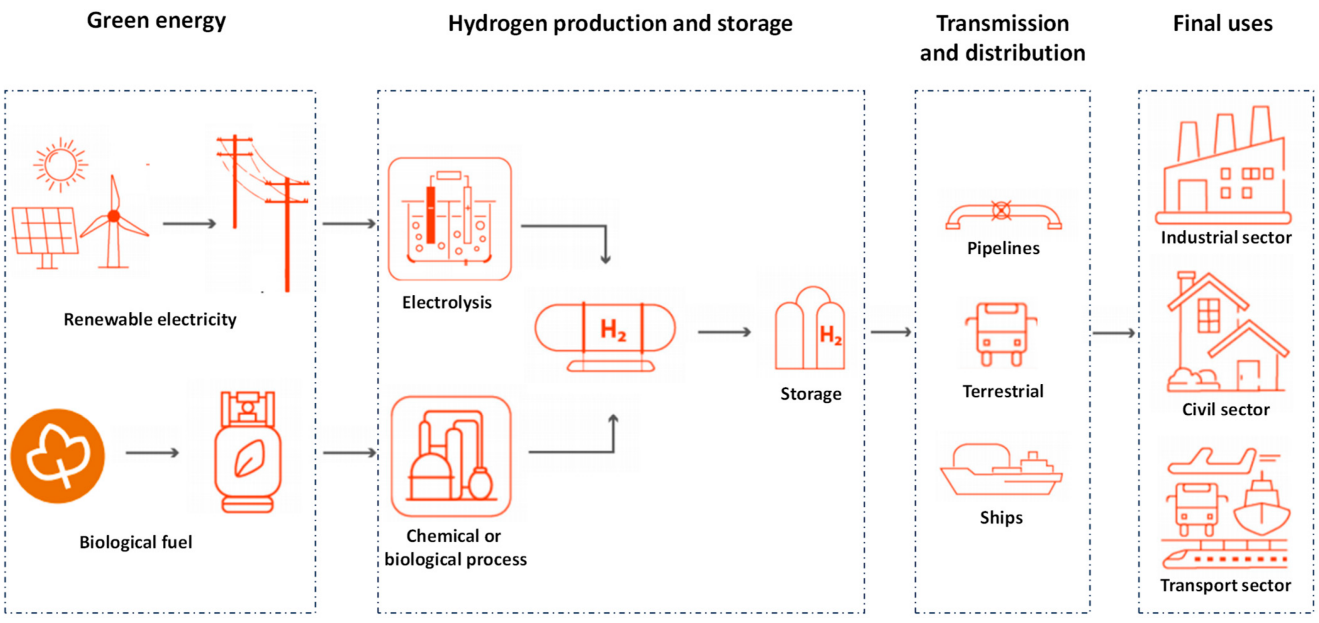


Figura 1.1: Cadena de suministro de hidrógeno verde (Franco, 2025).

1.1 Amoníaco como intermedio estratégico

La atmósfera está compuesta por más del 78% de nitrógeno. Este compuesto existe en su forma gaseosa y es inutilizable tanto química como biológicamente. En los años 1900, Fritz Haber registró su patente sobre la "síntesis de amoníaco a partir de sus elementos", donde descubrió como el amoníaco, una forma de nitrógeno químicamente reactiva y altamente utilizable, podía sintetizarse haciendo reaccionar dinitrógeno atmosférico con hidrógeno en presencia de hierro a altas presiones y temperaturas. Hoy en día esta reacción se conoce como proceso Haber-Bosch (Erisman et al., 2008).

El amoníaco es un gas incoloro de sabor amargo, su punto de ebullición es a los -33,3°C y su punto de fusión es a los -77,7°C. Está formado por uno de los átomos más abundantes, es decir, hidrógeno y nitrógeno que forman una estructura química conocida como NH_3. Como gas, el amoníaco es inflamable y puede reaccionar rápidamente con el oxígeno. Si bien, este proceso revolucionó la indsutria, numerosas investigaciones informaron sobre las emisiones peligrosas de las plantas convencionales de la síntesis de amoníaco. Se estimó que los gases de efecto invernadero emitidos por las plantas de amoníaco oscilaban entre 1,25 y 2,16 kg $C0_2$-eq/kg de NH_3, además debido a la gran demanda actual del amnoíaco (Figura 1.2). Por lo tanto, las normativas relativas al CO_2 y otras emisiones nocivas como NOx y SOx, son obligatorias y pueden dar lugar a importantes cambios tecnológicos en la industria del amoníaco (Olabi et al., 2023).

Además de su rol histórico en la producción de fertilizantes, el amoníaco ha cobrado una creciente relevancia como vector energético y como insumo clave en procesos de síntesis de compuestos de valor agregado. Esto se debe a su alta densidad de hidrógeno (17,6% en masa), su facilidad de almacenamiento, transporte en forma líquida y su capacidad para actuar como portador de hidrógeno en diversas rutas industriales.

En el contexto de la transición energética, ha surgido con fuerza el concepto de amoníaco verde, definido como aquel producido a partir de hidrógeno obtenido por electrólisis del agua, usando energía renovable, y nitrógeno atmosférico capturado del aire (ASU). Esto se debe a la fiabilidad, estabilidad y sostenibilidad de las aplicaciones de amoníaco verde en tecnologías energéticas como hornos, pilas de combustible, turbinas de gas y motores de combustión interna a diferentes escalas de potencia, así como en el sector agrícola, fertilizante y muchas otras aplicaciones (amoníaco como portador de hidrógeno) (Olabi et al., 2023). Este enfoque permite evitar las emisiones de dióxido de carbono asociadas al reformado de gas natural (síntesis de hirdógeno gris), presente en el proceso convencional Haber-Bosch, y ha sido señalado como una vía esencial para descarbonizar sectores difíciles de electrificar, como la industria pesada, el transporte marítimo o la producción

de químicos básicos (IRENA, 2022).

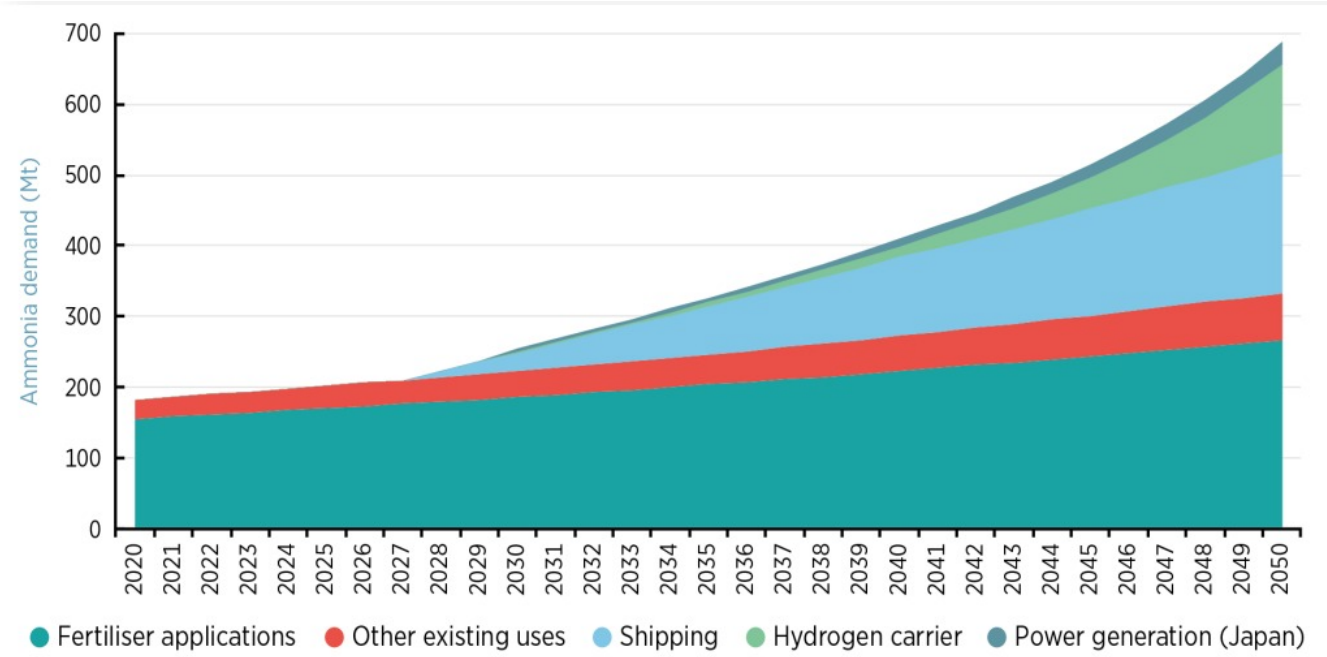


Figura 1.2: Demanda de amoníaco prevista hasta 2050 para el escenario de 1,5°C (IRENA, 2022).

La producción de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch presenta importantes limitaciones desde el punto de vista energético y ambiental. Este proceso, desarrollado a inicios del siglo XX, requiere condiciones operativas de atención, con presiones del orden de 100 a 300 bar y temperaturas cercanas a 450°C, debido a la naturaleza endotérmica y cinéticamente lenta de la reacción entre nitrógeno e hidrógeno. A esto se suma que la eficiencia termodinámica del proceso apenas alcanza un 60%, debido a las múltiples etapas de compresión, enfriamiento y reciclaje de gases no convertidos. Estas características convierten al Haber-Bosch en una tecnología madura pero intensiva en recursos, cuya viabilidad futura está siendo cuestionada en el contexto de la descarbonización industrial y la búsqueda de procesos más sostenibles (Marnellos and Stoukides, 1997).

No obstante, su rol como intermediario estratégico se mantiene firme debido a su versatilidad química. El amoníaco puede ser integrado en rutas de síntesis directa de diversos compuestos, actuando como reactivo en procesos catalíticos integrados que permiten su consumo inmediato, reduciendo los requerimientos de almacenamiento, mejorando la eficiencia térmica del sistema, su utilización y la conversión global del proceso. Tal es el caso de su participación en la síntesis de acrilonitrilo mediante amoxidación de propileno donde permite acoplar reacciones en un único reactor de forma simultánea. Estas estrategias podrían habilitar el uso de amoníaco verde de forma más eficiente y distribuida, alineándose con los principios de intensificación de procesos y

sostenibilidad industrial. La Figura 1.3 presenta un esquema simplificado del proceso de síntesis de amoníaco a partir de hidrógeno verde producido por electrólisis, destacando las etapas de purificación, compresión y reacción catalítica necesarias para integrar el hidrógeno renovable en un esquema de producción de amoníaco sostenible. Adicionalmente, este amoníaco puede ser utilizado como reemplazo del H_2 en fuel cells o combustibles, es decir, directamente como vector energético, ya que actualmente existe toda una infraestructura implementada en todo el mundo para su uso directo (Sonker et al., 2022).

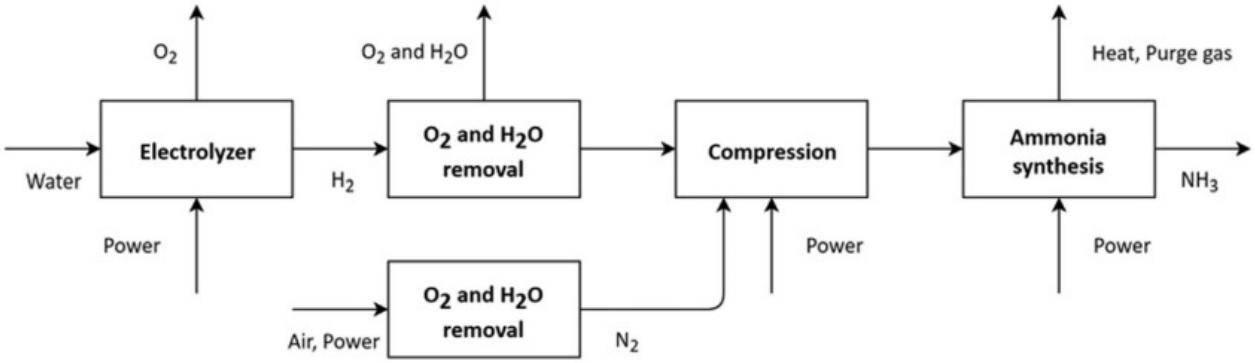


Figura 1.3: Esquema del proceso ecológico de síntesis de amoníaco con producción de hidrógeno por electrólisis (Rouwenhorst et al., 2020).

1.2 Acrilonitrilo: un compuesto de alto valor

El acrilonitrilo (ACN) es un compuesto químico de fórmula C_3H_3N, ampliamente utilizado como monómero en la fabricación de fibras sintéticas, resinas plásticas y compuestos intermedios para productos de alto valor agregado. Su alta reactividad, asociada a la presencia simultánea de un grupo nitrilo y un doble enlace carbono-carbono, lo convierte en un precursor clave para la industria textil, automotriz, farmacéutica y electrónica. Actualmente, más del 65% de la producción global de ACN se destina a la fabricación de fibras acrílicas, mientras que el resto se utiliza en la producción de resinas ABS y SAN, caucho nitrilo-butadieno (NBR), acrilamida, adiponitrilo, entre otros derivados (Deepa et al., 2016).

Desde el punto de vista industrial, el acrilonitrilo se produce a gran escala mediante el proceso SOHIO, el cual implica la amoxidación del propileno (en presencia de amoníaco y oxígeno), utilizando catalizadores basados en óxidos metálicos como el fosfomolibdato de bismuto. Este proceso destaca por su alta eficiencia, alcanzando conversiones de amoníaco superiores al 95% y selectividades hacia ACN mayores al 80%, bajo condiciones de operación controladas (400°C y 1-3 bar). Como

subproductos del proceso se obtienen compuestos de valor comercial como el ácido cianhídrico (HCN), acetonitrilo (CH_3CN) y acroleína (C_3H_4O), cuyas aplicaciones abarcan desde la industria química fina hasta la fabricación de baterías, aditivos alimentarios y biocidas (Burgos et al., 2019).

En el contexto de una transición hacia procesos sostenibles, la producción de ACN a partir de materias primas renovables (como el hidrógeno verde y el amoníaco verde) se presenta como una alternativa prometedora para reducir la huella de carbono de este proceso industrial químico.

1.2.1 Producción industrial y proceso SOHIO

El acrilonitrilo (ACN) es ampliamente utilizado como monómero en la fabricación de polímeros de alto rendimiento. Su producción industrial se realiza predominantemente mediante el proceso SOHIO, desarrollado por primera vez en 1893 por parte del químico francés Charles Moueru. En la década de 1950, la empresa Standard Oil of Ohio llevó a cabo la investigación de la oxidación catalítica selectiva, suponiendo un gran avance en la fabricación de acrilonitrilo y desarrollando el método de síntesis antes mencionado. Este proceso implica la amoxidación de propileno en fase gaseosa, en presencia de amoníaco y oxígeno, utilizando catalizadores heterogéneos basados en óxidos metálicos mixtos, como los fosfomolibdatos de bismuto. En 1973 la empresa licencia a China para producir acrilonitrilo a través del proceso SOHIO, propiciando el gran auge en producción mundial de este (Burgos et al., 2019).

La reacción global puede representarse de forma simplificada como:

$$C_3H_6 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow C_3H_3N + 3H_2O \tag{1.1}$$

Las condiciones típicas de operación se sitúan entre 400 y 510°C, y presiones de 1 a 3 bar, con una relación molar C_3H_6:NH_3:O_2 cercana a 1:1:1,6. El catalizador permite alcanzar conversiones de propileno superiores al 90%, con selectividades hacia acrilonitrilo del orden del 80 al 85%. El reactor empleado es generalmente un lecho fluidizado para garantizar una distribución térmica uniforme y una alta eficiencia de contacto entre fases. El acrilonitrilo no tiene ningún efecto corrosivo sobre los metales, por lo que los tanques de almacenamiento pueden ser de acero inoxidable, acero al carbono, aluminio o magnesio. Por razones de calidad del producto, se debe evitar el contacto con cobre o aleaciones de cobre. Se polimeriza de manera espontánea cuando se expone a la luz y el calor que pueda provocar una presión interna excedente y hacer explotar los contenedores. A parte de evitar altas temperaturas en los contenedores también es recomendable evitar chispas y llamas abiertas. Al descomponerse, el acrilonitrilo puede generar humos muy tóxicos de cianuro de hidrógeno y monóxido de carbono, y en contacto con álcalis y materiales oxidantes puede ocasionar

incendios y explosiones, debido a que estas mezclas de acrilonitrilo con el aire son inflamables. La tendencia a polimerizar del acrilonitrilo en estado líquido puede prevenirse con la adición de fenoles o también con aminas estabilizadoras o cantidades pequeñas de agua (Burgos et al., 2019).

A pesar de sus altos rendimientos, el proceso presenta desafíos relacionados con la emisión de subproductos volátiles (como NOx, CO y trazas de compuestos orgánicos), así como con el consumo de propileno de origen fósil, lo que impulsa la búsqueda de rutas alternativas más sostenibles. La Figura 1.4 muestra el esquema del proceso SOHIO para la producción de acrilonitrilo, detallando la secuencia de reacción, absorción y purificación necesaria para separar acrilonitrilo, acetonitrilo y subproductos, ilustrando la complejidad operativa del sistema industrial convencional.

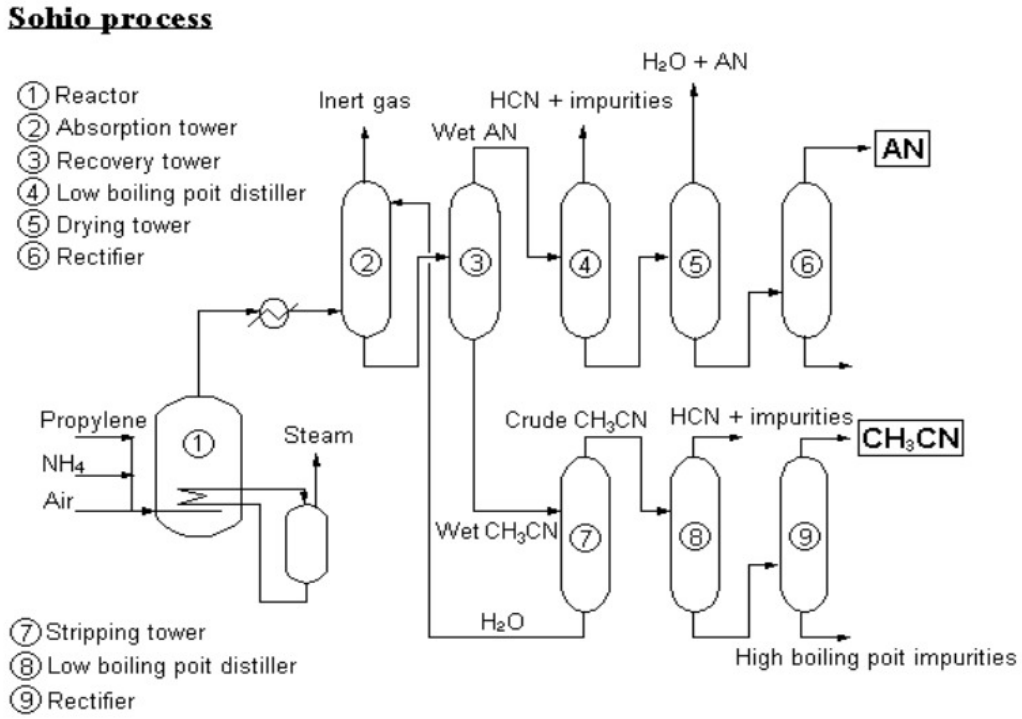


Figura 1.4: Esquema del proceso SOHIO para la producción de acrilonitrilo (Burgos et al., 2019).

1.2.2 Subproductos y valorización

Durante la ammoxidación de propileno, además del acrilonitrilo, se generan subproductos secundarios con valor comercial, tales como ácido cianhídrico (HCN), acetonitrilo (CH_3CN) y acroleína (C_3H_4O). La proporción de estos productos varía en función del catalizador, las condiciones de operación y la configuración del reactor (Kirk et al., 2001).

A modo de referencia, por cada tonelada de acrilonitrilo producido se generan típicamente:

- 30–40 kg de HCN.
- 10–20 kg de acetonitrilo.
- 5–10 kg de acroleína.

Estos compuestos, si bien en menor proporción, son valorizables y se comercializan como productos intermedios para diversas industrias:

- HCN: utilizado en la síntesis de adiponitrilo (precursor del nylon 6-6), metionina y pesticidas.
- Acetonitrilo: solvente en cromatografía líquida (HPLC), producción farmacéutica y baterías.
- Acroleína: intermedio para la producción de ácido acrílico y biocidas.

El aprovechamiento de estos coproductos puede mejorar significativamente la rentabilidad del proceso. No obstante, su manejo requiere precauciones adicionales: el HCN es altamente tóxico y corrosivo, mientras que la acroleína es inflamable y reactiva. Esto implica que se debe tener una especial precaución en términos de materiales de construcción, condiciones de seguridad y diseño de unidades de separación posteriores al reactor.

1.2.3 Aplicaciones industriales y mercado global

El acrilonitrilo es considerado un compuesto estratégico dentro de la industria química global, con una demanda superior a 6 millones de toneladas anuales. Su aplicación principal se concentra en la producción de fibras acrílicas (65% del consumo mundial), empleadas en textiles, alfombras y ropa térmica (Canelo Prieto, 2002). El resto se destina a las siguientes industrias (Figura 1.5):

- Plásticos de ingeniería, como ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y SAN (estireno-acrilonitrilo), utilizados en automoción, electrónica y electrodomésticos.
- Cauchos especiales, como el nitrilo (NBR), presente en guantes, sellos y mangueras.
- Compuestos intermedios, como acrilamida y adiponitrilo, para polímeros y productos químicos finos.

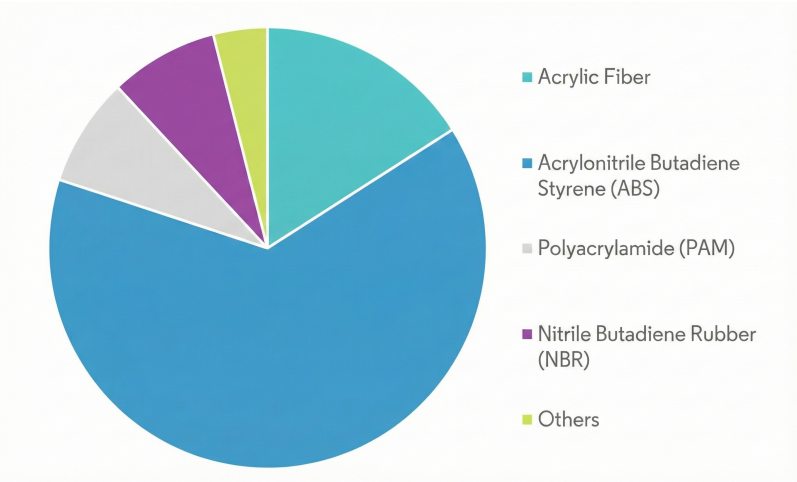


Figura 1.5: Mercado global del acrilonitrilo (Mordor Intelligence, 2023).

Según proyecciones, el mercado global de acrilonitrilo alcanzará un valor superior a los USD 13 mil millones hacia 2027, con una tasa de crecimiento anual (CAGR) estimada en torno al 4,5% (Figura 1.6). La región Asia-Pacífico lidera el consumo mundial, seguida por América del Norte y Europa. Esta demanda sostenida, sumada al valor de los subproductos asociados, posiciona al acrilonitrilo como un objetivo prioritario para el desarrollo de rutas de producción más limpias y eficientes (Mordor Intelligence, 2023).

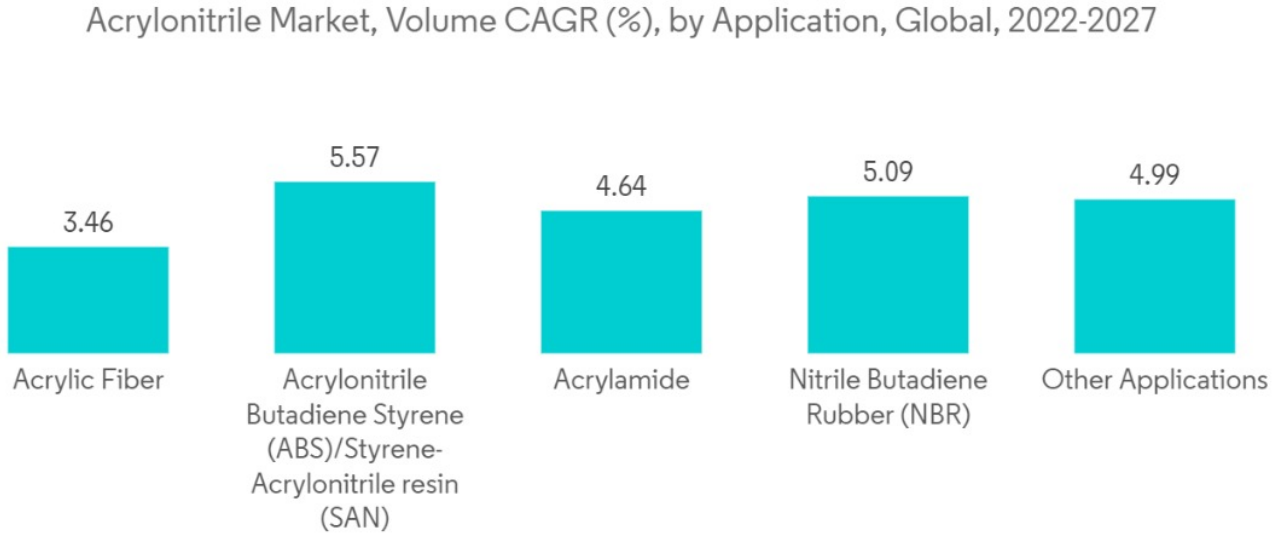


Figura 1.6: Mercado de acrilonitrilo por aplicación CAGR (%) (Mordor Intelligence, 2023).

1.3 Oportunidad de mejora y justificación del estudio

El amoníaco y el acrilonitrilo (ACN) son compuestos fundamentales para la industria química moderna. El primero es fundamental como fertilizante y como intermediario en múltiples procesos, mientras que el segundo es la base de polímeros de alto valor, como fibras acrílicas, plásticos de ingeniería y cauchos sintéticos. Sin embargo, ambos presentan importantes desafíos en sus rutas de producción convencionales. Como se ha descrito previamente, el amoníaco se obtiene industrialmente mediante el proceso Haber-Bosch, que opera bajo condiciones extremas y presenta conversiones limitadas de nitrógeno e hidrógeno por pasada (típicamente del 15 al 20%), lo que requiere reciclar reactivos no convertidos y eleva significativamente el consumo energético y, con ello, los costos y las emisiones de carbono. Por su parte, el acrilonitrilo se produce mayoritariamente mediante el proceso SOHIO, que utiliza propileno y amoníaco como materias primas, generando emisiones contaminantes y subproductos peligrosos.

En este contexto, surge la necesidad de desarrollar procesos más sostenibles que aprovechen materias primas renovables, reduzcan las emisiones y mejoren la eficiencia del proceso, haciendo de la alternativa verde más competitiva. Una estrategia que se puede implementar es integrar la síntesis de amoníaco, con su consumo de forma inmediata, en la producción de acrilonitrilo, en un solo sistema reactivo. Este enfoque no solo permite desplazar el equilibrio del proceso de síntesis de amoníaco y mejorar su conversión de hidrógeno, sino que también optimiza el uso del hidrógeno verde al transformarlo directamente en un producto químico de alto valor como el acrilonitrilo. Además, se simplifica el proceso con un alto potencial para llevar a cabo la síntesis a condiciones más moderadas, presentando una oportunidad para reducir costos operacionales y reducir la presión operativa del proceso.

La presente memoria se enmarca en esta línea, proponiendo y evaluando una ruta para la producción directa de acrilonitrilo a partir de hidrógeno, nitrógeno y propileno, con el objetivo de simular y analizar su factibilidad técnica y económica. Esta alternativa representa un paso hacia una industria química más eficiente, intensificada y alineada con los desafíos de sostenibilidad y neutralidad de carbono que existen en la actualidad.

Capítulo 2

Objetivos y Alcances

A continuación se presenta el objetivo general y los objetivos específicos del trabajo desarrollado. Además, se describen los alcances de la investigación realizada.

2.1 Objetivo general

- Evaluar la factibilidad técnico-económica de la producción de acrilonitrilo verde mediante un proceso directo a partir de propileno e hidrógeno verde, en comparación con el método tradicional.

2.2 Objetivos específicos

- Dimensionar el mercado del acrilonitrilo, analizando su demanda actual, principales aplicaciones industriales, tendencias de precios y proyecciones en el contexto de sostenibilidad.
- Elaborar un modelo de la planta de producción de acrilonitrilo mediante herramientas de simulación computacional (Aspen Plus V14), considerando tanto el proceso tradicional (SOHIO) como el proceso directo con hidrógeno verde.
- Realizar un análisis económico comparativo, estimando los costos de inversión (CAPEX), costos de operación (OPEX) y el costo nivelado de producción de ACN para ambos métodos.

2.3 Alcances

En el presente trabajo, se evalúa la factibilidad técnico-económica de un proceso alternativo para la producción de acrilonitrilo verde, mediante simulaciones en Aspen Plus V14 que integran la

síntesis de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno con la posterior amoxidación de propileno en una sola etapa. El estudio considera modelos cinéticos y condiciones operativas obtenidas de literatura científica, e incluye análisis de condiciones óptimas de operación, estimación de rendimientos y cuantificación de productos y subproductos como acetonitrilo, acroleína y HCN. Además, se realiza una evaluación económica preliminar basada en estimaciones simplificadas de costos capitales (CAPEX), costos operativos (OPEX) y costo nivelado de conversión (LCOACN), obtenidos mediante la herramienta Aspen Process Economic Analyzer (APEA) V14, junto con un análisis técnico enfocado en eficiencia de conversión y selectividad. Es importante destacar que el estudio es una comparación entre tecnologías, no se considera la etapa de purificación. Los resultados se contextualizan en función de su aporte potencial a la sostenibilidad industrial y la reducción de emisiones, sin abarcar dinámicas de control ni proyecciones financieras detalladas.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1 Síntesis Industrial de Amoníaco

El amoníaco se produce mediante la reacción reversible:

$$N_2 + 3H_2 \longleftrightarrow 2NH_3 \qquad \Delta H = -92 \text{ kJ/mol} \tag{3.1}$$

Requiere altas presiones (150-200 atm) y temperaturas (450-500°C) para lograr una conversión razonable por pasada (15%). Se han reportado avances en la síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber Bosch, como el uso de catalizadores más avanzados como los basados en rutenio, ya que estos permiten operar a presiones más bajas y con mayor actividad o algunas alternativas emergentes como el proceso Haber Bosch pero asistido por adsorción o absorción, donde se integran materiales sólidos selectivos a NH_3 en el reactor o en etapas posteriores para remover el amoníaco a medida que se forma y así desplazar el equilibrio (Erfani et al., 2024). No obstante, la conversión por paso sigue limitada por el equilibrio. Es conocido que remover el amoníaco $in-situ$ desplazaría la reacción a la derecha (Le Châtelier), aumentando la conversión. De hecho, en teoría la eliminación continua de NH_3 aumentaría el rendimiento de la reacción, pero en el Haber-Bosch convencional esto no se implementa dentro del reactor debido a la alta temperatura de operación. Para alcanzar altos rendimientos globales, se implementan reactores multitubulares con enfriamiento interno y reciclaje del gas no convertido, tal como se aprecia en el diagrama de proceso mostrado en la Figura 3.1, donde se representa la secuencia completa de compresión, síntesis catalítica y separación criogénica aplicada a gran escala (Marnellos and Stoukides, 1997).

El catalizador tradicional es hierro activado con promotores o soportes (K_2O, Al_2O_3) donde el hierro constituye el sitio activo principal mientras que los promotores mejoran la adsorción de N_2. Soportes estructurales como Al_2O_3 estabilizan la dispersión del hierro y previenen la sinterización a

altas temperaturas (Jedrzejewski and Lendzion-Bielun, 2018).

Los avances recientes en catálisis han permitido disminuir la presión de operación mediante el desarrollo de catalizadores de Ru soportados sobre materiales básicos (como MgO o carbonos activados). Estos catalizadores muestran mayor actividad intrínseca, aunque su alto costo y sensibilidad al envenenamiento por impurezas (CO, H_2O) limitan su implementación a gran escala (Yu et al., 2023)

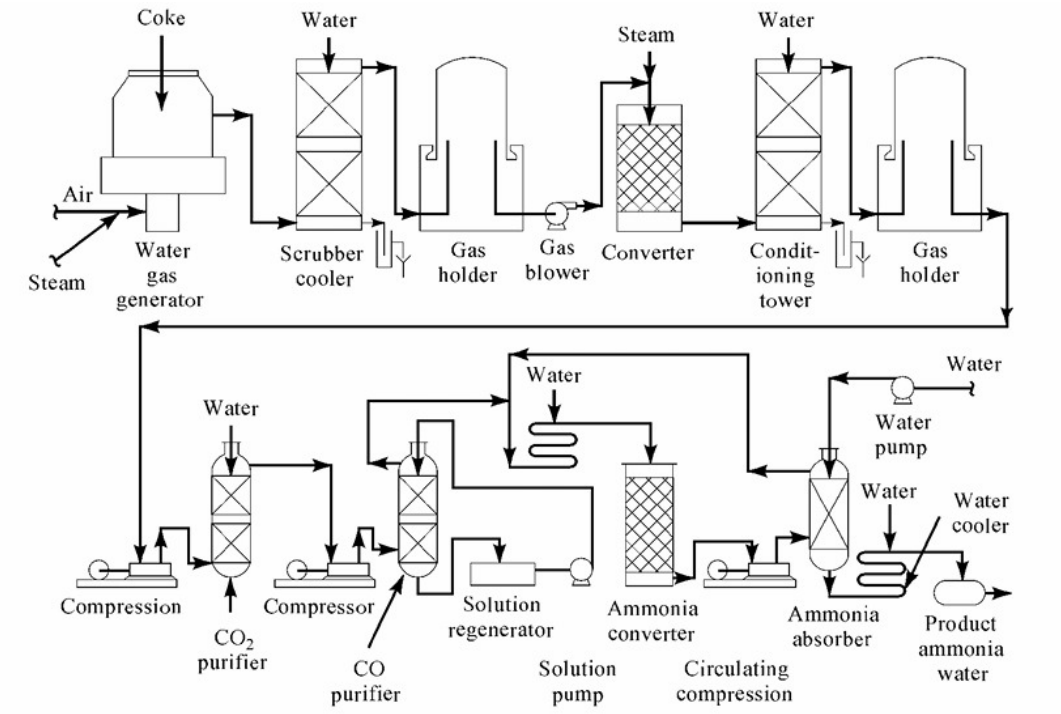


Figura 3.1: Diagrama de flujo del proceso Haber-Bosch (Czuppon et al., 1991).

Actualmente, se han reportado varios avances para la optimización del proceso Haber Bosch, una de ellas es la integración de la síntesis y la separación de amoníaco mediante el uso de sorbentes (materiales de adsorción o absorción). El método tradicional elimina el amoníaco del reactor mediante condensación (a temperaturas de -25 a -33°C y 140 bar), lo cual es un proceso que consume mucha energía debido a la temperatura requerida, en contraste, la optimización propuesta reemplaza el condensador con columnas de absorbedores sólidos, como los haluros metálicos (Figura 3.2). La tecnología de separación por absorción consume menos energía que el proceso de condensación permitiendo además que la síntesis y la separación tengan lugar a presiones reducidas en comparación, lo que exige un compresor más pequeño y un menor consumo energético. Materiales como el cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y el cloruro de calcio ($CaCl_2$) son abundantes y pueden retener amoníaco a temperaturas relativamente altas, adecuadas para alinearse con la

síntesis catalítica (Zamljen and Likozar, 2024).

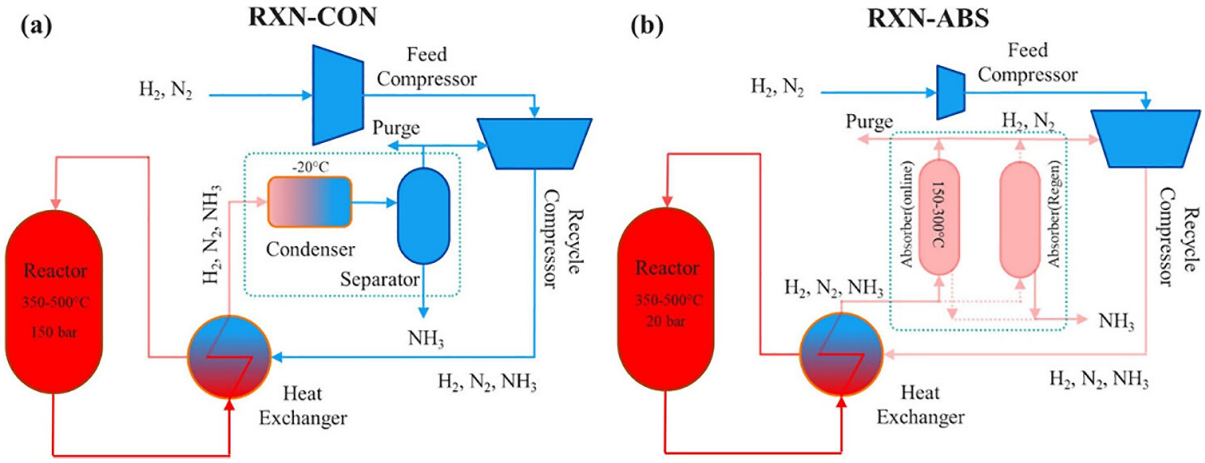


Figura 3.2: Diagramas de flujo del circuito de síntesis de amoníaco para (a) la reacción-condensación en un proceso HB convencional y (b) el proceso de reacción-absorción en el que el condensador se sustituye por columnas de absorción (Zamljen and Likozar, 2024).

3.2 Síntesis Industrial de Acrilonitrilo

La mayoría del ACN se produce por amoxidación de propileno con NH_3 y O_2 en presencia de catalizadores Bi-Mo-O:

$$C_3H_6 + NH_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow C_3H_3N + 3H_2O \qquad \Delta H \approx -515 \text{ kJ/mol} \tag{3.2}$$

Se opera a 400-510°C y presión cercana a 1 bar en un reactor de lecho fluidizado, logrando conversiones de propileno sobre el 98% y selectividades hacia ACN de 75-80%. Se forman subproductos valiosos como HCN y acetonitrilo. El catalizador necesita una atmósfera oxidante y sufre un ciclo redox continuo. La práctica común es alimentar el reactor con excesos significativos de aire (relación O_2/propileno > 1), de modo que cualquier consumo de oxígeno por reacciones laterales (combustión parcial) no agote el oxidante necesario para mantener el catalizador activo (Deepa et al., 2016). Estos catalizadores poseen una estructura cristalina compleja donde las especies activas se encuentran principalmente en la fase α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ considerada la responsable de la actividad y selectividad hacia acrilonitrilo (Aykan, 1968).

El éxito del proceso radica en el desarrollo de catalizadores de óxidos metálicos mixtos (MMO), cuya formulación estándar se basa en molibdatos de bismuto (Bi-Mo-O), a menudo promovidos con otros elementos como hierro, cerio o potasio para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad (Zhang et al., 2024).

Aunque el proceso SOHIO es notable por su alta selectividad (típicamente mayor a 75-80% hacia ACN), genera inevitablemente productos secundarios. Las reacciones paralelas principales incluyen acroleína, acetonitrilo y ácido cianhídrico. En la práctica industrial moderna, el HCN y el acetonitrilo no se consideran residuos, sino coproductos valiosos que se separan, purifican y comercializan, mejorando significativamente la rentabilidad global del proceso. Este esquema integral de reacción, separación y recuperación se observa en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 3.3, donde se representan las principales etapas del proceso de amoxidación, desde el reactor de lecho fluidizado hasta las columnas de purificación de acrilonitrilo y coproductos.

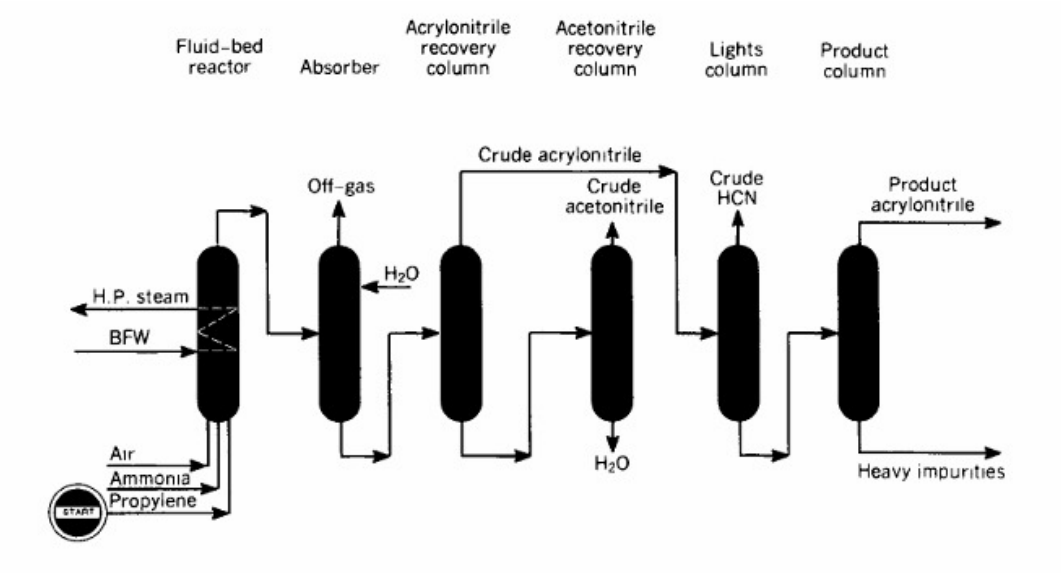


Figura 3.3: Diagrama de flujo del proceso comercial de amoxidación de propileno para acrilonitrilo (Brazdil, 1991).

A pesar de su madurez, el proceso SOHIO sigue siendo un área de intensa investigación. Los esfuerzos se centran en mejorar la eficiencia de las materias primas (propileno y amoníaco) y reducir el impacto ambiental. Los avances modernos en catálisis para la producción de ACN se enfocan en el desarrollo de nuevas formulaciones de catalizadores Bi-Mo-O con promotores (dopantes) más efectivos, un entendimiento más profundo de los mecanismos de desactivación del catalizador (por ejemplo, por reducción excesiva o volatilización del molibdeno) y el uso de soportes catalíticos para mejorar la dispersión de las fases activas y la estabilidad mecánica. Estos avances buscan maximizar la selectividad hacia ACN y minimizar la formación de CO_2, respondiendo a la necesidad de procesos más sostenibles y económicamente eficientes (Zhang et al., 2024). La Figura 3.4 ilustra el mecanismo detallado de amoxidación y oxidación selectiva del propileno sobre catalizadores basados en molibdato de bismuto, mostrando las principales rutas elementales que conducen tanto a la formación de acrilonitrilo como a subproductos oxidativos.

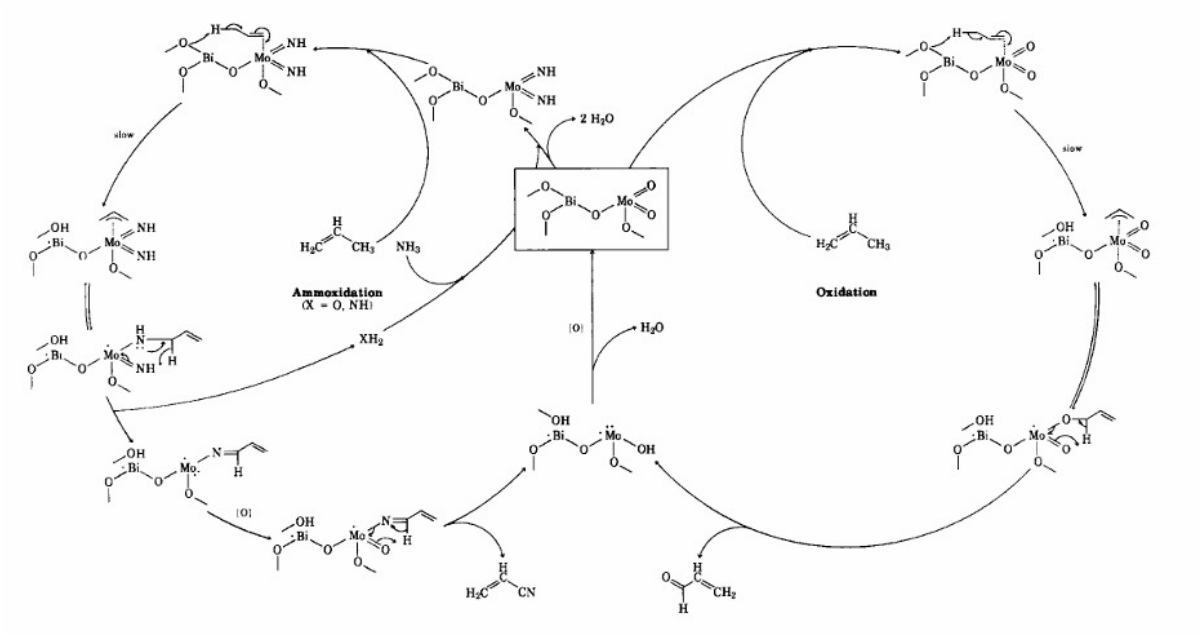


Figura 3.4: Mecanismo de la amoxidación y oxidación selectiva del propileno sobre catalizadores de molibdato de bismuto (Burrington et al., 1984).

3.3 Integración bifuncional

La estrategia de combinar múltiples etapas de reacción en un solo reactor es un área de gran interés para la industria de ingeniería química moderna. Uno de los objetivos fundamentales es reducir CAPEX y OPEX, mejorar la eficiencia energética y minimizar el impacto ambiental. Actualmente, la síntesis de amoníaco y de acrilonitrilo se realiza de forma completamente independiente en la industria, bajo condiciones operativas y catalíticas diferentes. La producción de amoníaco, como se mencionó anteriormente, se realiza mediante el proceso Haber-Bosch que emplea catalizadores metálicos (principalmente hierro) bajo condiciones reductoras (450-500°C, 150-200 bar), mientras que la obtención de acrilonitrilo se basa en la amoxidación catalítica de propileno con amoníaco y oxígeno, utilizando catalizadores de óxidos metálicos en fase vapor (Bi-Mo-O) a presiones cercanas a 1 atm y en atmósfera oxidante. La integración de ambas reacciones en un único reactor bifuncional, donde la síntesis de amoníaco y su conversión de forma simultánea a ACN coexistan, representa una estrategia intensificada que aún no ha sido implementada, pero ha sido conceptualmente explorada.

La motivación central de esta integración bifuncional se establece en que la conversión de NH_3 en la reacción de amoxidación puede desplazar el equilibrio de la síntesis de amoníaco hacia los productos, tal como ocurre en otros procesos intensificados, como la síntesis directa de dimetil éter (DME). Sin embargo, existen desafíos técnicos importantes como la incompatibilidad entre

atmósferas reductoras y oxidantes, y la desactivación de los catalizadores. En este contexto, el desarrollo de un catalizador bifuncional que combine actividad y estabilidad bajo estas condiciones operacionales aún representa un desafío abierto de investigación.

Un catalizador bifuncional se define como un material que posee dos tipos distintos de sitios activos, cada uno de los cuales cataliza una etapa diferente de una reacción. Estos sitios pueden estar combinados en una sola partícula o mezclados físicamente (como una mezcla de dos catalizadores distintos en el mismo lecho de reactor).

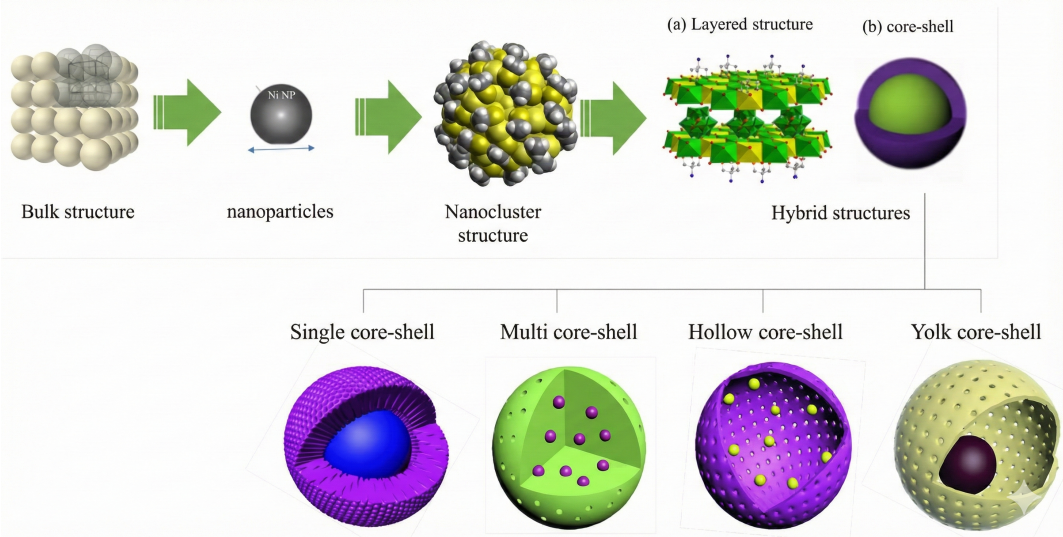


Figura 3.5: Ejemplos de arquitecturas de catalizadores bifuncionales que integran distintos sitios activos en una sola estructura (Rusdan et al., 2022).

La Figura 3.5 muestra arquitecturas representativas de catalizadores bifuncionales o híbridos, tales como estructuras core–shell, hollow y yolk–shell, donde distintas funciones catalíticas se integran espacialmente en un mismo material. Este tipo de configuraciones constituye una plataforma común para el desarrollo de sistemas tándem, en los cuales cada sitio activo cataliza una etapa diferente de la reacción (Rusdan et al., 2022). En el caso de la reacción integrada que se está estudiando en esta investigación, lo adecuado sería utilizar un catalizador bifuncional de tipo híbrido, diseñado para operar bajo un esquema tándem, en el cual la síntesis de NH_3 y su consumo posterior se encuentran acoplados en un mismo entorno reactivo.

Hoy en día, las síntesis bifuncionales implementadas industrialmente se concentran en sistemas como la síntesis directa de DME (integrando metanolización y deshidratación). En estos casos, se utilizan materiales que combinan funciones redox y ácidas sobre un mismo soporte. Estos antecedentes demuestran que la integración catalítica es factible cuando las funciones están bien integradas y las condiciones termodinámicas lo permiten. Se ha informado que el costo de producción

del DME se reduce aproximadamente entre un 20% y un 30% en comparación con el proceso de dos etapas. Como se ve en la Figura 3.6 en el caso DME, se estructuran los dos catalizadores en un pellet comúnmente llamado "core-shell" (Mota et al., 2021).

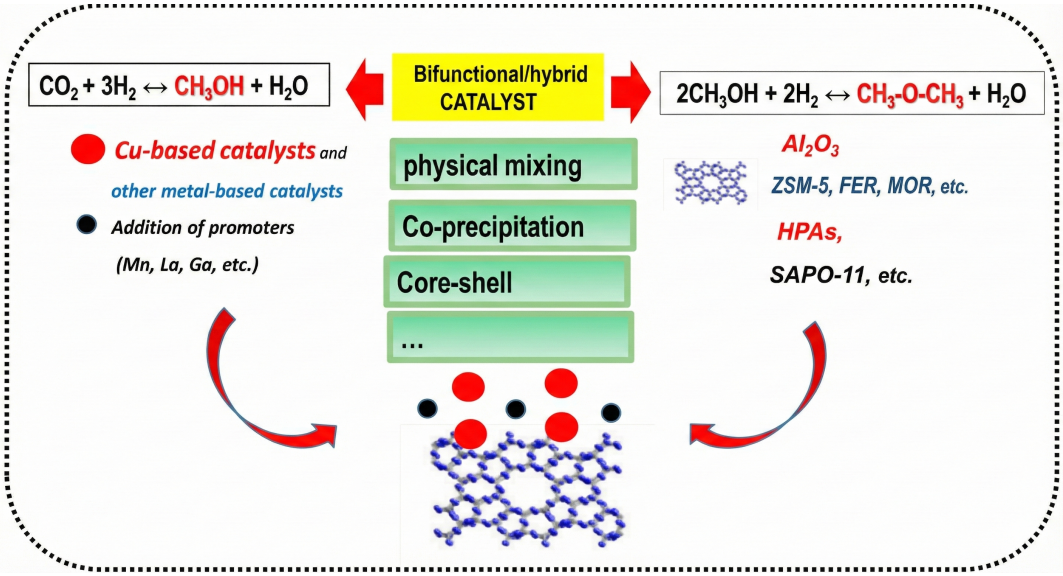


Figura 3.6: Esquema general de la preparación de catalizadores bifuncionales/híbridos para la hidrogenación directa de CO_2 a DME (Mota et al., 2021).

La aplicación de este concepto a la síntesis de acrilonitrilo, integrando la síntesis de amoníaco (Haber-Bosch) y la amoxidación (SOHIO), es el eje central de esta investigación, donde la sincronía que se busca es clara:

- El NH_3 formado es consumido inmediatamente por la reacción de amoxidación, que es mucho más rápida y termodinámicamente favorable. Este consumo desplaza el equilibrio de la reacción de Haber-Bosch hacia la formación de productos, permitiendo, en teoría, operar a presiones más bajas que las requeridas en el proceso convencional (150-200 bar).

- El NH_3 se genera $in - situ$ a partir de N_2 e hidrógeno verde.

En el caso de la integración bifuncional los catalizadores bifuncionales presentan ventajas porque las reacciones implicadas ocurren de manera secuencial y simultánea: la primera está limitada por factores termodinámicos, mientras que la segunda no enfrenta estas restricciones. El resultado es un efecto de arrastre que favorece una mayor conversión global de los reactivos en la primera etapa (Kirk et al., 2001). Esta lógica se aplica directamente a la presente propuesta, donde la generación y el consumo de amoníaco conforman un sistema en serie, siendo la primera reacción fuertemente condicionada por la termodinámica y la segunda prácticamente libre de tales limitaciones.

En conjunto, las reacciones presentadas en la Ecuación (3.1) y (3.2) deberían modelarse de la siguiente forma en el reactor bifuncional:

$$N_2 + 3H_2 + 2C_3H_6 + 3O_2 \rightarrow 2C_3H_3N + 6H_2O \tag{3.3}$$

La Figura 3.7 compara los dos esquemas de producción de acrilonitrilo analizados en este estudio. En el panel (a) se representa la ruta convencional basada en la síntesis de amoníaco por Haber–Bosch y su posterior amoxidación de propileno mediante el proceso SOHIO, destacando las condiciones operativas típicas de cada etapa y la necesidad de unidades separadas de reacción y purificación. En contraste, el panel (b) muestra el proceso bifuncional propuesto, donde las reacciones de síntesis de amoníaco y amoxidación ocurren de manera integrada en un único reactor, simplificando la configuración del sistema y reduciendo las etapas intermedias antes del tren de separación de productos.

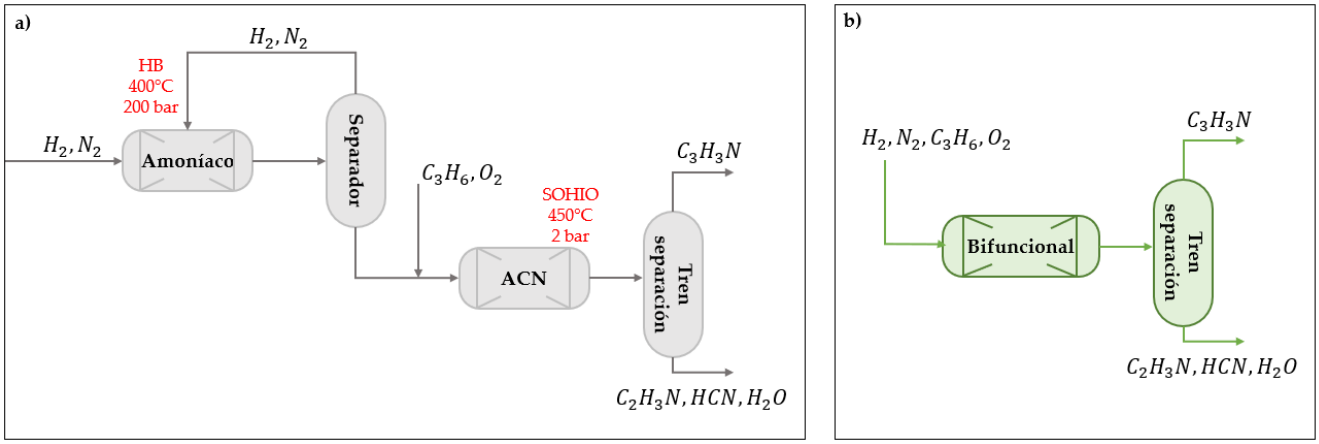


Figura 3.7: Esquema de la síntesis de acrilonitrilo. a) Método convencional b) Método bifuncional propuesto.

3.4 Comportamiento termodinámico del sistema

El comportamiento termodinámico de los sistemas reactivos involucrados en la síntesis de amoníaco y acrilonitrilo está fuertemente influido por la presión, la temperatura y las interacciones entre los componentes.

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, cuando un sistema en equilibrio es sometido a una perturbación externa, éste tiende a desplazarse en la dirección que contrarreste dicha perturbación (Thomsen, 2000). En el caso de la síntesis de amoníaco (Ecuación (3.1)), donde el número de moles disminuye (de 4 a 2), un aumento de la presión favorece la formación de NH_3 (Figura 3.8). Este

efecto explica la necesidad de operar el proceso Haber-Bosch a presiones elevadas, aunque con un costo energético considerable por la compresión de los reactivos. Por el contrario, en reacciones como la amoxidación de propileno, que no presentan cambio significativo en el número total de moles, la presión tiene menor efecto sobre el equilibrio y la selectividad.

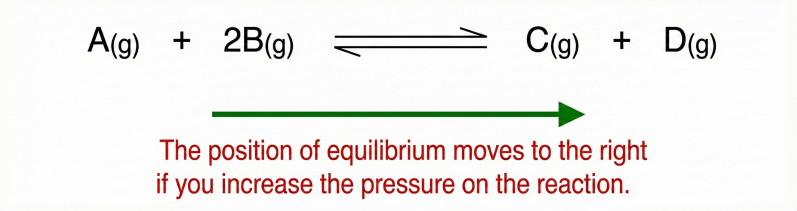


Figura 3.8: Efecto de la presión sobre el equilibrio químico $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$ según el Principio de Le Chatelier (Clark, 2023).

En la reacción bifuncional propuesta, el principio de Le Chatelier también puede aplicarse al análisis de la concentración de reactivos y productos. En este caso, el amoníaco (NH_3) se genera en una de las etapas y se consume simultáneamente en la formación de acrilonitrilo (ACN).

La remoción continua de NH_3 desde el medio de reacción implica una disminución de su concentración, lo que desplaza el equilibrio de la reacción de síntesis de amoníaco hacia los productos. De esta forma, se favorece tanto la conversión de H_2 y N_2 en NH_3 como la posterior utilización de este en la etapa de amoxidación del propileno. Este comportamiento se ajusta al principio de Le Chatelier, ya que el sistema responde a la disminución del producto intermedio, produciendo más, para restablecer el equilibrio, lo que en conjunto promueve la sínteis de acrilonitrilo.

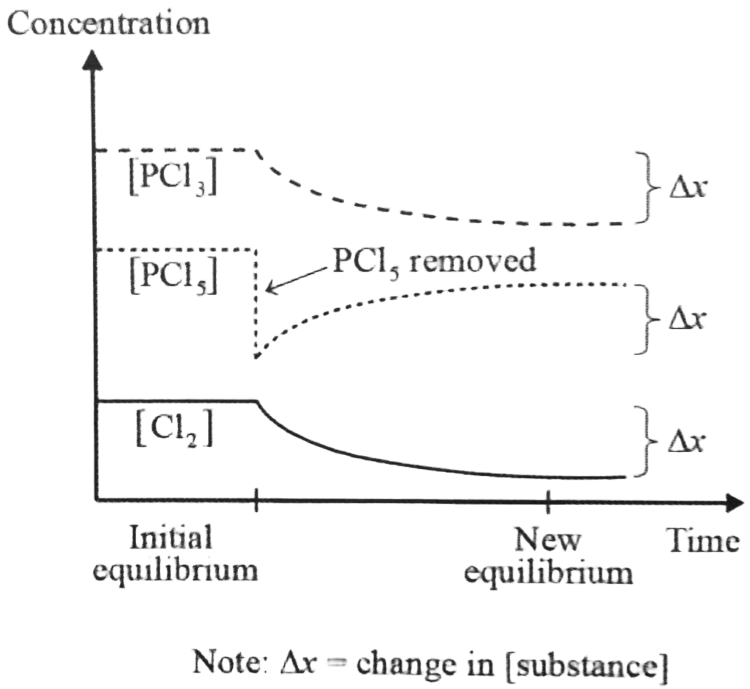


Figura 3.9: Efecto de la concentración (eliminación de NH_3) según el principio de Le Châtelier (Clark, 2023).

El principio de Le Chatelier puede observarse claramente en la Figura 3.9 donde se representa el equilibrio del sistema $PCl_5/PCl_3/Cl_2$. Al eliminar parte del producto PCl_5, la concentración de este disminuye y el equilibrio se desplaza hacia la derecha para compensar la perturbación, favoreciendo la formación adicional de PCl_5.

De manera análoga, en la reacción bifuncional, la remoción continua de NH_3 desde el medio de reacción genera un efecto similar: el sistema responde produciendo más amoníaco a partir de H_2 y N_2, lo que a su vez favorece la conversión global hacia acrilonitrilo.

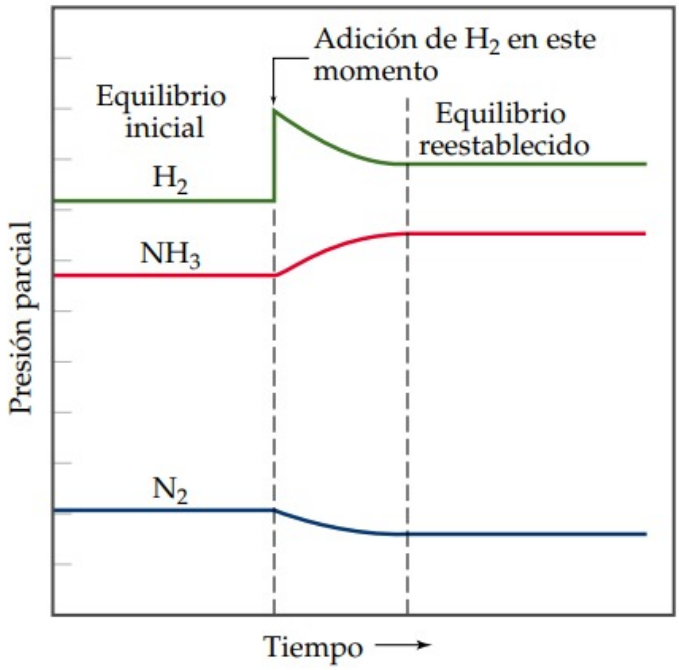


Figura 3.10: Desplazamiento del equilibrio hacia la formación de NH_3 tras la adición de H_2, según el principio de Le Châtelier (Brown et al., 2015).

Por otra parte el mismo principio se aplica cuando se modifica la concentración de los reactivos, como se muestra en la Figura 3.10. En este caso, la adición de H_2 incrementa su presión parcial y el equilibrio se desplaza nuevamente hacia la formación de NH_3, restableciendo una nueva condición de equilibrio.

En la simulación computacional, la descripción del equilibrio químico y de las propiedades de mezcla requiere un modelo termodinámico adecuado. Para este trabajo se utilizó la ecuación de estado Peng-Robinson, ampliamente empleada en sistemas que contienen gases ligeros (H_2, N_2, NH_3) y compuestos orgánicos como propileno y acrilonitrilo (Peng and Robinson, 1976). Este modelo permite calcular fugacidades, coeficientes de actividad y propiedades volumétricas en un rango amplio de presiones y temperaturas.

El modelo Peng-Robinson representa el comportamiento no-ideal del sistema mediante los parámetros de atracción y repulsión entre moléculas, incorporando factores de acentricidad para ajustar la contribución de fuerzas intermoleculares. Su implementación en Aspen Plus garantiza una adecuada predicción del equilibrio de fases y del desplazamiento de la reacción con la presión, lo que resulta esencial para analizar las condiciones de operación óptimas tanto en los reactores convencionales como en el bifuncional. La ecuación de estado de Peng–Robinson se expresa como

(Peng and Robinson, 1976):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}, \tag{3.4}$$

donde los parámetros a y b representan, respectivamente, las contribuciones de atracción y repulsión intermoleculares, calculadas a partir de las propiedades críticas y el factor acéntrico:

$$\begin{aligned} &a = 0.45724\,\frac{R^2T_c^2}{P_c}\,\alpha, \quad b = 0.07780\,\frac{RT_c}{P_c}, \\ &\alpha = \left[1+\kappa\left(1-\sqrt{T/T_c}\right)\right]^2, \quad \kappa = 0.37464 + 1.54226\,\omega - 0.26992\,\omega^2 - 0.0196554\,\omega^3 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Para mezclas multicomponentes, se emplean las reglas de mezcla de van der Waals (Stryjek and Vera, 1986):

$$a_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j}\,(1-k_{ij}), \quad b_{\text{mix}} = \sum_i y_i b_i \tag{3.6}$$

donde k_{ij} es el parámetro binario de interacción. A partir de estas expresiones se determinan las fugacidades y los coeficientes de actividad requeridos para la evaluación del equilibrio químico en fase gaseosa.

Capítulo 4

Metodología

En este capítulo se detallan los métodos o procedimientos utilizados en la realización del trabajo.

La investigación se realizó considerando que este estudio es una evaluación tecnoeconómica comparativa orientada a determinar la factibilidad técnica y económica de la producción de acrilonitrilo verde mediante un proceso directo a partir de propileno e hidrógeno verde. Para ello, se comparó el proceso tradicional SOHIO, ampliamente utilizado a nivel industrial, con un proceso bifuncional propuesto que integra la síntesis de amoníaco y acrilonitrilo en un solo reactor, aprovechando de forma más eficiente el hidrógeno y reduciendo las etapas intermedias.

El estudio se basa en la simulación del proceso mediante el software Aspen Plus V14, junto con un análisis de costos en Aspen Process Economic Analyzer (APEA) V14. El objetivo metodológico es cuantificar las diferencias en la eficiencia del proceso, costos de capital (CAPEX) y costos de operación (OPEX), para validar la viabilidad del proceso propuesto.

La secuencia de trabajo consiste en cinco etapas principales, como se presenta en la Figura 4.1:

1. Validación de los modelos de simulación basados en referencias de la literatura.
2. Modelado y simulación del proceso SOHIO como caso base y modelado y simulación del proceso bifuncional propuesto.
3. Análisis de sensibilidad de ambos procesos.
4. Análisis de actividad del catalizador de amoníaco.
5. Evaluación económica comparativa.

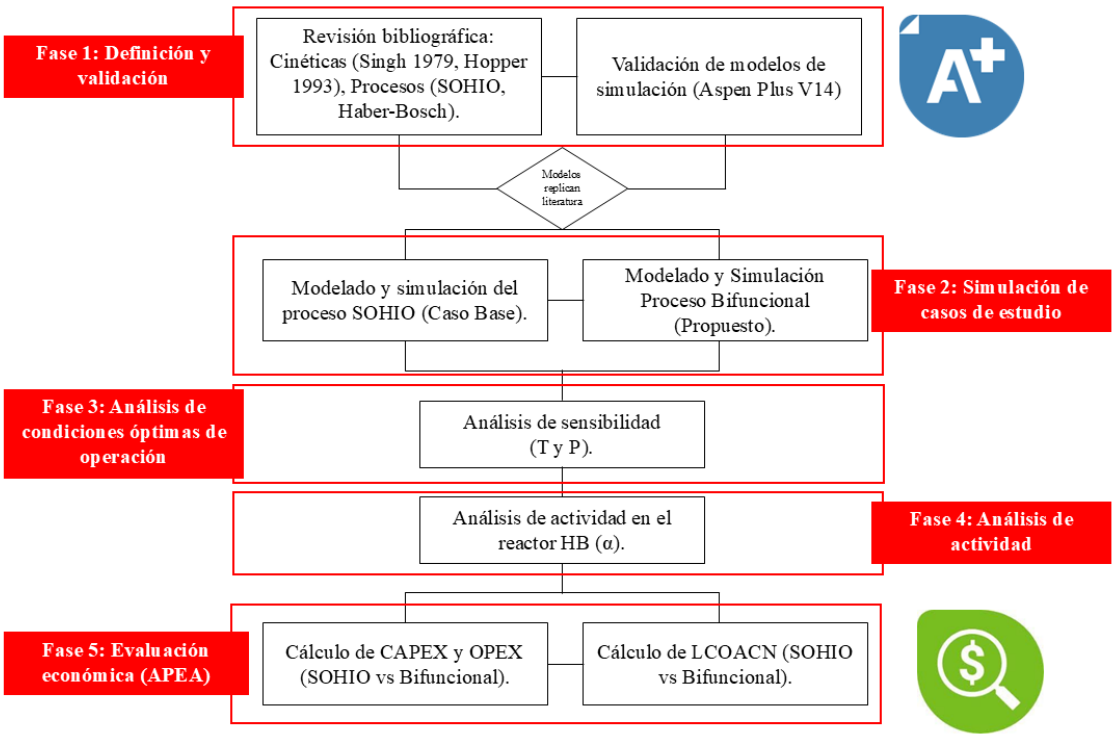


Figura 4.1: Diagrama de flujo metodológico de la investigación que resume las cinco fases de desarrollo.

4.1 Validación de los modelos

En esta etapa se contempla la implementación de modelos cinéticos y parámetros operativos obtenidos de la literatura. Asimismo, se considera la validación de resultados mediante la comparación con datos publicados y la revisión de rangos de conversión, selectividad y rendimientos esperados.

4.1.1 Modelación del proceso de síntesis de amoníaco

La primera etapa de la simulación corresponde al modelado del proceso de síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch, configurado en Aspen Plus V14. Para este fin, se consideraron condiciones operativas representativas de la industria, con presiones comprendidas entre 150 y 200 bar y temperaturas cercanas a 450°C, con una relación molar de alimentación N_2:H_2 de aproximadamente 1:3.

La cinética empleada para la síntesis de amoníaco se basa en el modelo tipo Temkin-Pyzhev, originalmente propuesto para describir la síntesis y descomposición de NH_3 sobre catalizadores de

hierro. En este trabajo se utiliza la forma modificada del modelo, junto con los parámetros cinéticos reportados por Singh y Saraf, quienes validaron esta expresión frente a datos experimentales en condiciones relevantes de operación. En consecuencia, la expresión cinética adoptada corresponde a una formulación tipo Temkin-Pyzhev, parametrizada y validada según Singh y Saraf. Esta formulación fue seleccionada por su capacidad de reproducir adecuadamente los perfiles de conversión en reactores de flujo pistón (PFR), considerando un lecho adiabático con enfriamientos intermedios. La literatura contiene diversas expresiones de tasas de velocidad. La forma de la ecuación utilizada en esta investigación es la siguiente (Singh and Saraf, 1979):

$$r_{\mathrm{NH_3}} = K_2 \left[k_a^2 \cdot f_{N_2} \cdot \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^a - \left(\frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3} \right)^{1-a} \right] \tag{4.1}$$

Donde donde $r_{\mathrm{NH_3}}$ es la velocidad de reacción, expresada en kg-mol de NH_3 por metro cúbico de catalizador por hora, K_2 es la constante de velocidad de la reacción inversa, en kg-mol por metro cúbico por hora, f_{N_2}, f_{H_2} y f_{NH_3} son las fugacidades de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco, respectivamente, k_a es la constante de equilibrio de la reacción $1.5\, H_2 + 0.5\, N_2 \rightleftharpoons NH_3$, y a es una constante. Además, la expresión utilizada para la constante de velocidad $\mathrm{K_2}$ se describe como:

$$K_2 = K_{20} \cdot e^{\frac{-E_2}{RT}} \tag{4.2}$$

Donde K_{20} es una constante, E_2 es la energía de activación, R_g es la constante de los gases, y T es la temperatura absoluta. Los valores utilizados para los parámetros del catalizador de hierro de Montecatini Edison son $a = 0.55$, $E_2 = 39057$ kcal/(kmol) y $\log_{10} K_{20} = 14.7102$ (Singh and Saraf, 1979).

Para la determinación de la constante de equilibrio, se utilizó la expresión termodinámica desarrollada por Gillespie y Beattie (1930), que permite calcular el valor de K_eq como función de la temperatura, mediante un modelo que contempla desviaciones del comportamiento ideal y corrige la contribución de fugacidades; en el modelo de Singh y Saraf esta constante está escrita como k_a y está elevada al cuadrado. A continuación, la expresión se describe como (Gillespie and Beattie, 1930):

$$\log_{10} k_a = -A \cdot \log_{10} T \; - \; B \cdot T \; + \; C \cdot T^2 \; + \; \frac{D}{T} \; + \; E \tag{4.3}$$

Donde $A = 2.691122$, $B = 5.519265 \times 10^{-5}$, $C = 1.848863 \times 10^{-7}$, $D = 2001.6$, y $E = 2.6899$.

Para la validación del reactor se simularon las condiciones reportadas por la literatura, cabe

destacar que para el correcto funcionamiento del reactor se debe inyectar una pequeña fracción de amoníaco, debido a las limitaciones matemáticas de la Ecuación (4.1). En la Tabla 4.1 a continuación se resumen los parámetros utilizados, en conjunto con las cinéticas mencionadas anteriormente (Singh and Saraf, 1979):

Tabla 4.1: Variables de entrada al reactor NH_3 (Singh and Saraf, 1979).

Variable	**Valor**
Presión	226 atm
Temperatura	385°C
Tipo de reactor	PFR Adiabático
Volumen	8,8 m^3
Flujo	2578 m^3/h

De acuerdo con la literatura, el proceso se compone de un triple lecho con enfriamientos intermedios para llegar a una composición global coherente con la industria. El primer lecho, según lo reportado en la literatura, llega a una composición del 10,74% de NH_3 (Singh and Saraf, 1979).

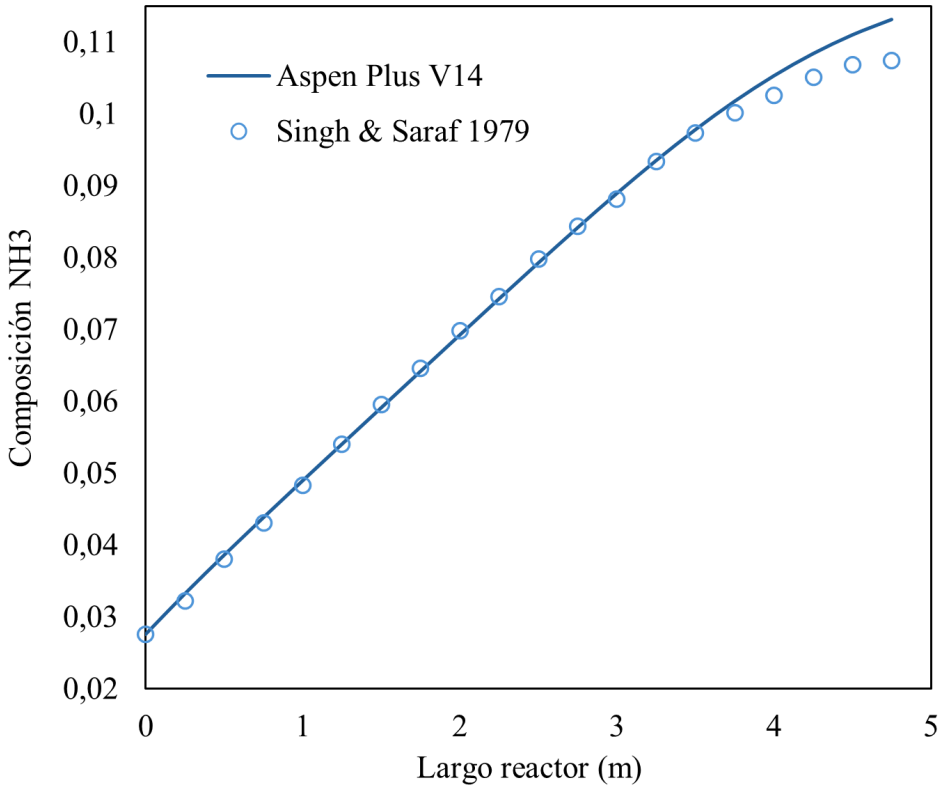


Figura 4.2: Perfil de concentración a lo largo del reactor para el lecho I simulado en Aspen Plus V14 (Singh and Saraf, 1979).

En la Figura 4.2 se observa el perfil de concentraciones a lo largo del primer lecho, donde se alcanza una composición de 10,98% aproximadamente. Estos resultados se condicen con los reportados en la literatura, por lo cual el reactor y las cinéticas utilizadas quedan validadas para su uso con diferentes condiciones de operación y dentro del rango de interés.

4.1.2 Modelación del proceso de producción de acrilonitrilo

La segunda etapa metodológica consistió en el modelado del proceso convencional de producción de acrilonitrilo mediante la amoxidación de propileno, conocido como proceso SOHIO. Este modelo se implementó en Aspen Plus V14, considerando condiciones industriales representativas, con temperaturas entre 400°C y presiones de operación de aproximadamente 2 bar. La alimentación estuvo constituida por propileno, amoníaco y aire en proporciones estequiométricas con un ligero exceso de oxígeno para favorecer la conversión.

La cinética de reacción fue implementada según los parámetros propuestos por Hopper et al. (1993), quienes describen la velocidad de formación de acrilonitrilo mediante expresiones ajustadas a

catalizadores de óxidos mixtos de bismuto y molibdeno. Esta formulación incorpora la influencia de la concentración parcial de los reactivos y el efecto de los productos secundarios sobre la conversión global.

El reactor se modeló como un Plug Flow Reactor (PFR), en régimen estacionario y de tipo isotérmico mediante enfriamiento debido a lo altamente exotérmica que es la reacción. Este enfoque permitió evaluar la influencia de la temperatura de operación y la composición de la alimentación sobre la conversión de propileno y la selectividad hacia acrilonitrilo, así como cuantificar la formación de subproductos principales: ácido cianhídrico, acetonitrilo y acroleína.

El acrilonitrilo es el producto obtenido a partir de la oxidación catalítica en fase gaseosa de propileno y amoníaco utilizando aire. La química de reacción para la amoxidación es:

$$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH_3 \ + \ NH_3 \ + \ \frac{3}{2}\,O_2 \ \longrightarrow \ CH_2{=}CH{-}CN \ + \ 3\,H_2O} \tag{4.4}$$

Y con la combinación de otras cinco posibles reacciones secundarias:

$$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH_3 \ + \ O_2 \ \longrightarrow \ CH_2{=}CH{-}CHO \ + \ H_2O} \tag{4.5}$$

$$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH_3 \ + \ NH_3 \ + \ \frac{9}{4}\,O_2 \ \longrightarrow \ CH_3{-}CN \ + \ \frac{1}{2}CO_2 \ + \ \frac{1}{2}CO \ + \ 3\,H_2O} \tag{4.6}$$

$$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CHO \ + \ NH_3 \ + \ \frac{1}{2}\,O_2 \ \longrightarrow \ CH_2{=}CH{-}CN \ + \ 2\,H_2O} \tag{4.7}$$

$$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CN \ + \ 2\,O_2 \ \longrightarrow \ CO_2 \ + \ CO \ + \ HCN \ + \ H_2O} \tag{4.8}$$

$$\mathrm{CH_3{-}CN \ + \ \frac{3}{2}\,O_2 \ \longrightarrow \ CO_2 \ + \ HCN \ + \ H_2O} \tag{4.9}$$

La ecuación de velocidad para la amoxidación de propileno sobre Bi-Mo-O presenta una dependencia de primer orden respecto al propileno y una dependencia de orden cero tanto para el oxígeno como para el amoníaco cuando estos se suministran en cantidades al menos estequiométricas. Las ecuaciones de velocidad son (Hopper et al., 1993):

$$(-r_1) = k_1\, C_{\mathrm{C_3H_6}} \tag{4.10}$$

$$(-r_2) = k_2\, C_{\mathrm{C_3H_6}} \tag{4.11}$$

$$(-r_3) = k_3\, C_{\mathrm{C_3H_6}} \tag{4.12}$$

$$(-r_4) = k_4\, C_{\mathrm{CH_2CHCHO}} \tag{4.13}$$

$$(-r_5) = k_5\, C_{\mathrm{CH_2CHCN}} \tag{4.14}$$

$$(-r_6) = k_6\, C_{\mathrm{CH_3CN}} \tag{4.15}$$

Donde las constantes de velocidad se expresan en la forma de Arrhenius mediante:

$$k_{i,T_1} = k_{i,T_2}\, e^{\frac{-E_i}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} \tag{4.16}$$

A partir de los estudios, las energías de activación de las ecuaciones (4.4), (4.5), (4.6) y (4.8) se estimaron en $E_4 = 19{,}000$ cal/g mol, $E_5 = 19{,}000$ cal/g mol, $E_6 = 7{,}000$ cal/g mol y $E_8 = 19{,}800$ cal/g mol. Y la energía de activación para las ecuaciones (4.7) y (4.9) se estima en 7000 cal/g mol (Hopper et al., 1993).

Para la validación del reactor se simularon las condiciones reportadas por la literatura (Hopper et al., 1993). En la tabla a continuación se resumen los parámetros utilizados, en conjunto con las cinéticas mencionadas anteriormente:

Tabla 4.2: Variables de entrada al reactor de ACN (Hopper et al., 1993).

Variable	**Valor**
Presión	2 atm
Temperatura	400 °C
Tipo de reactor	PFR isotérmico
Largo del reactor	25 m
Flujo total	3600 m^3/h
Composición de alimentación	
O_2	18%
C_3H_6	7%
NH_3	7%
Ar	68%

De acuerdo con Hopper et al., 1993, el proceso se lleva a cabo en un reactor isotérmico de flujo pistón operando bajo las condiciones y composiciones de alimentación indicadas en la Tabla 4.2. La literatura indica que los procesos de amoxidación de propileno tienen una conversión de entre el 65% y el 85% con estos valores de alimentación del reactor.

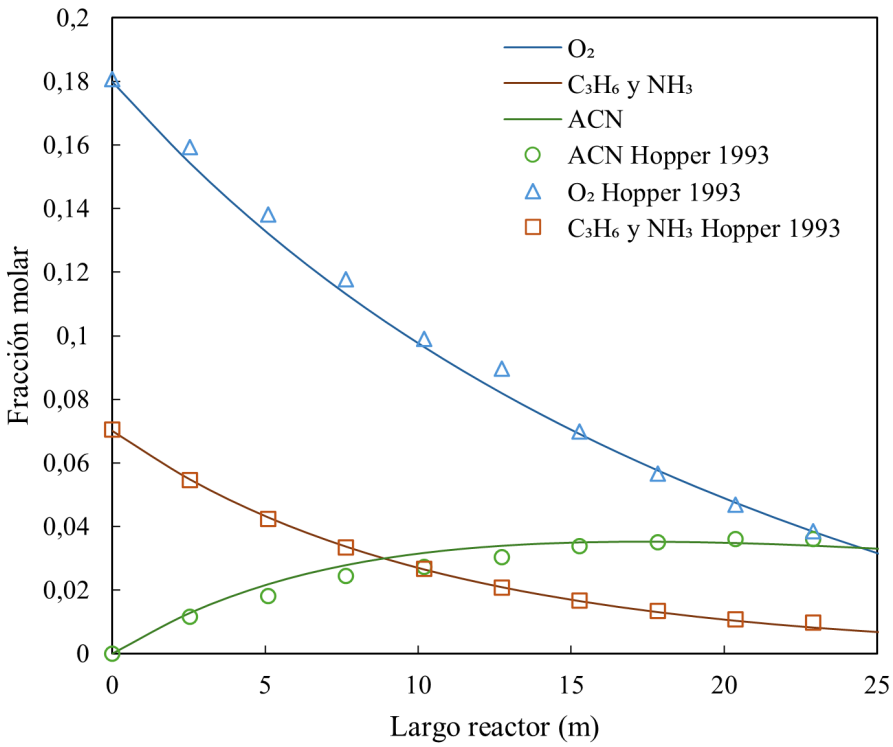


Figura 4.3: Composiciones a lo largo del reactor de la síntesis de acrilonitrilo simulado en Aspen Plus V14 (Hopper et al., 1993).

En la Figura 4.3 se observa el perfil de concentraciones a lo largo del lecho, donde se alcanza una conversión de propileno del 80% aproximadamente. Estos resultados corresponden fuertemente con los reportados por Hopper et al., 1993, por lo cual el reactor y las cinéticas utilizadas quedan validadas para su uso con diferentes condiciones de operación y dentro del rango de interés.

4.2 Simulación de casos de estudio

4.2.1 Simulación del proceso convencional SOHIO

El modelado del proceso SOHIO se consideró como referencia y se modeló incorporando las principales operaciones unitarias descritas en la literatura. También se consideró la etapa anterior a la obtención de acrilonitrilo, que sería la obtención de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch. Obteniendo una planta que cuenta con: reactor de amoníaco, etapas de compresión, separadores y reactor de amoxidación de propileno.

Como se ha mencionado anteriormente, el modelo SOHIO, haciendo énfasis en la etapa de reacción, comprende dos etapas principales: síntesis de amoníaco y síntesis de acrilonitrilo. En

primer lugar se describe el modelo para la planta de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch:

Planta de amoníaco NH_3

En la Tabla 4.3 se pueden observar las condiciones de entrada globales del proceso de síntesis de amoníaco, donde los reactivos (H_2 y N_2) ingresan a condiciones ambiente y en fase vapor. Donde los valores de flujo másico y molar se encuentran dentro del orden de magnitud de procesos industriales con GHSV dentro del rango de los 5000 h^{-1}. La relación molar N_2:H_2 = 1:3 se estableció conforme a la estequiometría de la reacción, evitando excesos de reactivos que pudiesen generar pérdidas. Los flujos de entrada se determinaron en función de la tasa de producción de acrilonitrilo del sistema SOHIO, asegurando una cantidad suficiente de amoníaco para abastecer el sistema de reacción posterior (amoxidación de propileno).

Tabla 4.3: Condiciones de entrada globales para la síntesis de amoníaco

Parámetro	**Valor**	**Unidad**
Temperatura	25	°C
Presión	10	bar
Flujo másico N_2	8320	kg/h
Flujo másico H_2	1796	kg/h
Flujo molar N_2	297	kmol/h
Flujo molar H_2	891	kmol/h

Se seleccionó una presión de 10 bar a la entrada, ya que es un valor moderado que reduce los requerimientos energéticos de compresión posteriores, también, la temperatura de alimentación se consideró de 25°C para simular a los reactivos en condiciones ambientales.

El acondicionamiento de las corrientes de entrada se da por la acción de un tren de compresión con enfriamientos intermedios entre cada compresor para llegar a las condiciones requeridas al reactor de síntesis (Figura 4.4). Esto permite alcanzar gradualmente la presión deseada mediante varias etapas, mejorando la eficiencia energética del proceso y reduciendo esfuerzos mecánicos en los equipos, evitando también el sobrecalentamiento propio de la compresión adiabática.

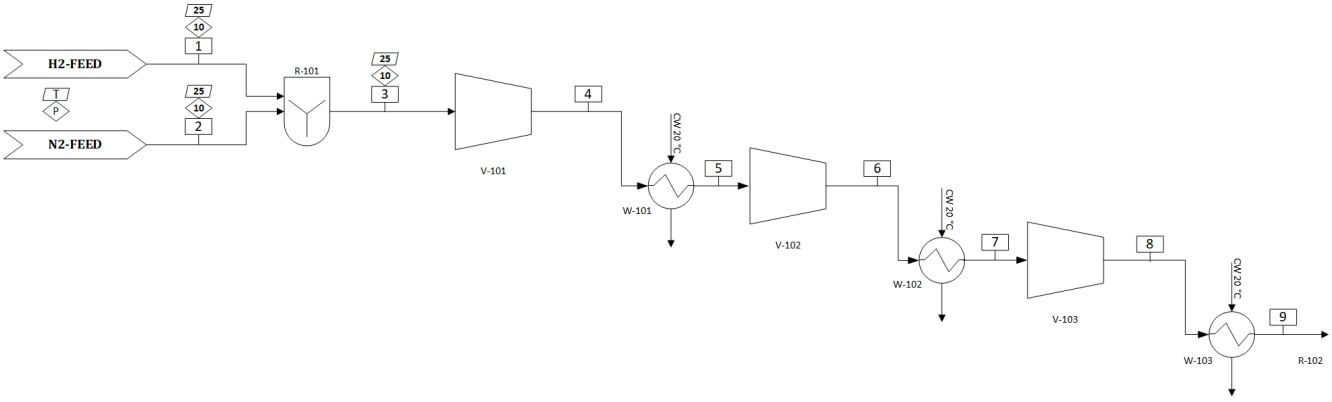


Figura 4.4: Esquema de acondicionamiento de las corrientes mediante compresión y enfriamiento.

Luego, la corriente acondicionada ingresa al primer reactor de síntesis. El reactor se modeló como adiabático debido al carácter altamente exotérmico de la reacción, bajo fase gaeosa y empleando el modelo termodinámico Peng-Robinson y la cinética de Singh y Saraf (1979) presentada en la validación, la cual considera la dependencia con las fugacidades de los componentes. Esta etapa está compuesta por un tren de reacción que posee tres reactores en serie con enfriamientos intermedios y una recirculación de gases no convertidos (Figura 4.5). Esta configuración permite controlar la temperatura a lo largo del proceso, evitando puntos calientes que podrían afectar la selectividad y la estabilidad del catalizador. Además, los enfriamientos intermedios y el reciclo contribuyen a mantener la conversión global en niveles elevados, ya que la eliminación del calor de reacción y la reutilización de los reactivos favorecen el desplazamiento del equilibrio químico hacia la formación de productos.

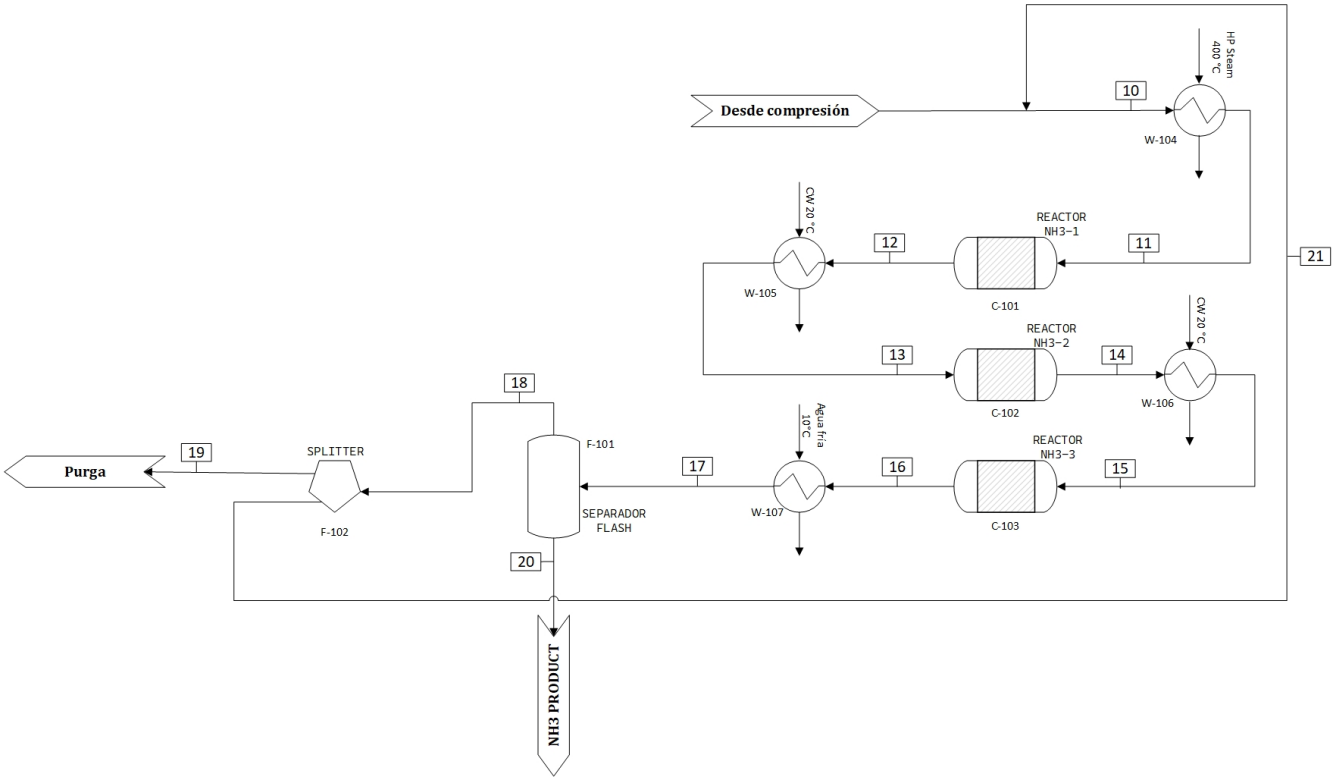


Figura 4.5: Esquema de reacción para la síntesis de amoníaco.

Síntesis de acrilonitrilo ACN

En la etapa final, la corriente de amoníaco ingresa al reactor de síntesis donde se inyectan propileno y oxígeno para la formación de acrilonitrilo. En esta unidad ocurre la reacción de amoxidación, en la cual el amoníaco generado en las etapas previas reacciona con el propileno en presencia de oxígeno, dando origen al acrilonitrilo como producto principal. Además, se utiliza argón como gas inerte, para el control de temperatura de reacción y para diluir los reactivos. En la Tabla 4.4 se detallan algunas condiciones de entrada al reactor, las cuales están vinculadas a la cantidad de amoníaco generado en la etapa anterior.

Las condiciones del reactor (RPlug) se modelaron en régimen isotérmico para representar el control térmico coherente con el diseño industrial del equipo y para evitar puntos calientes en la reacción debido a que esta es fuertemente exotérmica. Se utilizó el modelo termodinámico Peng-Robinson para mezclas gaseosas con hidrocarburos y se definieron los flujos siguiendo proporciones cercanas a las reportadas (NH_3:C_3H_6 = 1 para favorecer la formación de ACN y exceso de O_2 para sostener la oxidación).

Tabla 4.4: Condiciones de entrada globales para la síntesis de acrilonitrilo

Parámetro	**Valor**	**Unidad**
Flujo molar NH_3	400	kmol/h
Flujo molar O_2	680	kmol/h
Flujo molar C_3H_6	400	kmol/h
Flujo molar Ar	500	kmol/h

En esta etapa, previo a la reacción se tiene un acondicionamiento de las corrientes debido a que el proceso SOHIO trabaja en presiones significativamente menores que el proceso Haber-Bosch, por lo cual se necesita disminuir la presión del amoníaco y ajustar la temperatura como se observa en la Figura 4.6.

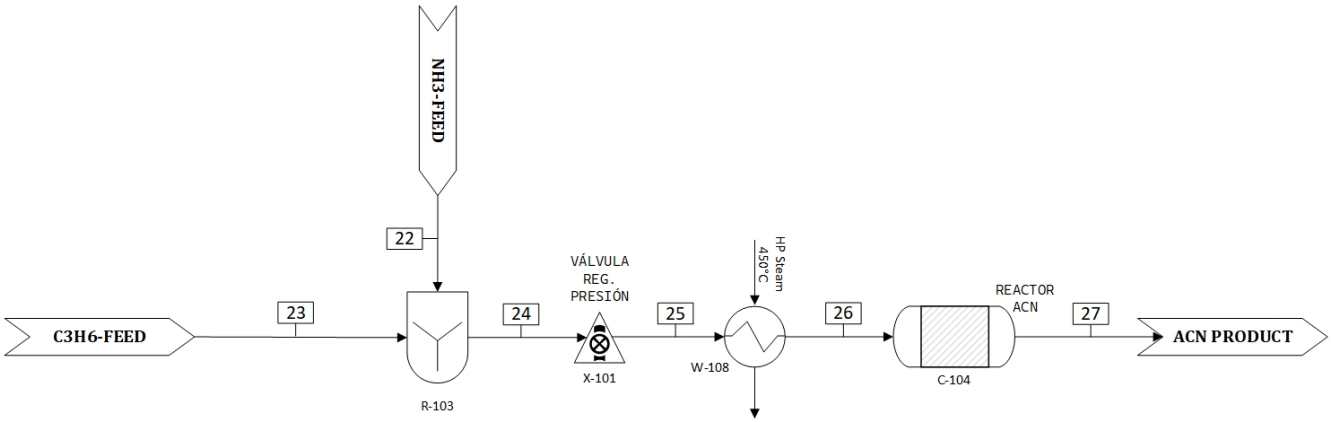


Figura 4.6: Esquema de reacción para la síntesis de acrilonitrilo.

La Figura 4.7 muestra el proceso modelado en Aspen Plus V14. En ella se observa la secuencia completa de unidades que conforman la planta, desde el tren de compresión y acondicionamiento de reactivos hasta el tren de reacción y la sección final de obtención de acrilonitrilo. Esta representación permite visualizar la integración de los equipos principales, las corrientes de proceso y los puntos de alimentación de los reactivos clave, facilitando la comprensión del esquema de simulación desarrollado.

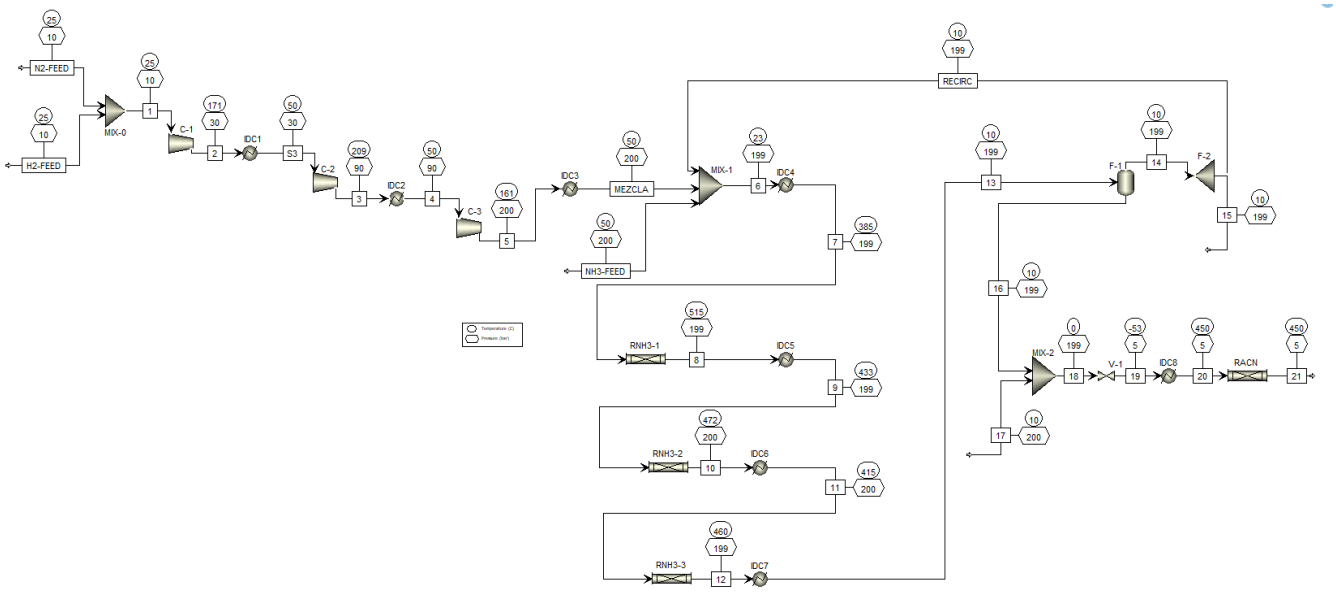


Figura 4.7: Simulación del proceso SOHIO en el software Aspen Plus V14.

4.2.2 Simulación del proceso bifuncional

En este modelo se plantea la alimentación simultánea de los reactivos a un único reactor, donde ocurre de manera conjunta la síntesis de amoníaco y acrilonitrilo en presencia de un catalizador bifuncional. En la simulación, este comportamiento se representa mediante la incorporación de ambas cinéticas en un mismo reactor, reflejando la naturaleza bifuncional del proceso. El objetivo es favorecer la generación in situ de amoníaco, el cual es inmediatamente consumido en la reacción de amoxidación del propileno para formar acrilonitrilo. De esta forma, se logra un mayor aprovechamiento del hidrógeno sin las etapas de recirculación, del proceso Haber-Bosch. A continuación, en la Figura 4.8, se describen la configuración de la planta y las condiciones de entrada utilizadas en la simulación:

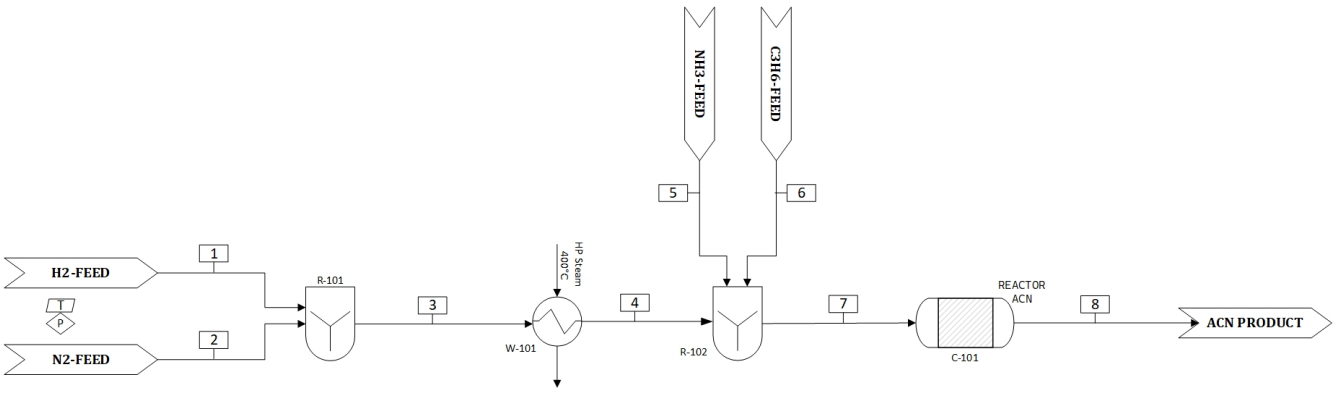


Figura 4.8: Esquema de síntesis de acrilonitrilo mediante el proceso directo (Bifuncional).

En la Tabla 4.5 se pueden observar las condiciones de entrada globales del proceso de síntesis bifuncional de acrilonitrilo, donde los reactivos (H_2 y N_2) ingresan a condiciones ambiente, mientras que oxígeno y propileno (O_2 y C_3H_6) ingresan de inmediato a temperatura y presión de operación con el objetivo de hacer el símil con el proceso indirecto y mantener la coherencia en el estudio con el rango de validez de las cinéticas. Los valores de flujo másico y molar se encuentran dentro del orden de magnitud de procesos industriales con GHSV dentro del rango de los 1000-5000 h^{-1}. Además, estos cumplen con la estequiometría de la reacción usando O_2 en exceso para favorecer la oxidación.

El reactor se modeló isotérmico (RPlug), usando el modelo termodinámico Peng-Robinson y a 10 bar. La primera condición es necesaria porque coexisten dos reacciones fuertemente exotérmicas, de esta forma, se evitan puntos calientes y se mantiene la selectividad a ACN frente a rutas paralelas y asegura la estabilidad del reactor y de los componentes de este mismo. Los 10 bar se seleccionaron debido a que es un intermedio válido entre la presión de operación del proceso Haber-Bosch y el SOHIO, lo anterior, dado que el NH_3 se consume in situ en la reacción de ACN, entonces la remoción continua del producto proporciona el impulso de reacción requerido sin incurrir en los costos y riesgos de operar a 100-200 bar típicos de Haber-Bosch.

Tabla 4.5: Condiciones de entrada globales para la síntesis directa de acrilonitrilo.

Parámetro	**Valor**	**Unidad**
Temperatura	25	°C
Presión	10	bar
Flujo molar N_2	297	kmol/h
Flujo molar H_2	891	kmol/h
Flujo molar O_2	891	kmol/h
Flujo molar C_3H_6	594	kmol/h
Flujo molar Ar	500	kmol/h

En este modelo los reactivos ingresan a un mezclador para una etapa de acondicionamiento mucho menos extensa que en el proceso indirecto, donde el principal foco es controlar la temperatura de entrada del proceso, ya que esta posee un valor significativo según lo industrialmente aceptado (Kirk et al., 2001). Luego de esto los reactivos ingresan de forma simultánea al reactor de síntesis como se observa en la Figura 4.9.

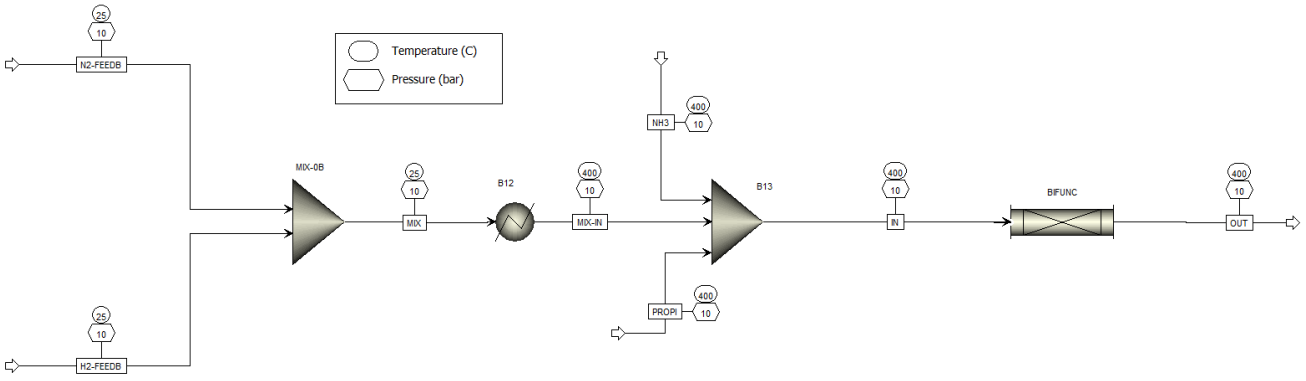


Figura 4.9: Simulación del proceso bifuncional en el software Aspen Plus V14.

4.3 Análisis de sensibilidad (T y P)

Esta etapa se define como una optimización de los parámetros de presión y temperatura para determinar las condiciones óptimas que maximicen ciertos parámetros en los reactores.

Para ello, se configuró un análisis de sensibilidad en Aspen Plus V14, evaluando el impacto de la temperatura y presión del reactor sobre los indicadores de rendimiento más relevantes (conversión de propileno, selectividad de ACN y eficiencia del hidrógeno). Las ecuaciones con las cuales se obtuvieron estos parámetros se presentan a continuación:

Síntesis de NH_3

Conversión de hidrógeno:

$$X_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2,in} - \dot{m}_{H_2,out}}{\dot{m}_{H_2,in}} \tag{4.17}$$

Rendimiento de amoníaco:

$$Y_{NH_3} = \frac{\dot{m}_{NH_3}}{\dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{N_2}} \tag{4.18}$$

Donde $\dot{m}_i$ representa el flujo másico del componente i (kg/h), siendo $i = H_2$, N_2 o NH_3. La conversión X_{H_2} indica la fracción de hidrógeno reaccionado, mientras que el rendimiento Y_{NH_3} indica la cantidad de amoníaco producido respecto al total de reactivos que ingresan.

Síntesis de ACN

La selectividad es una magnitud ampliamente utilizada en ingeniería de reacciones químicas y puede definirse de distintas formas dependiendo del sistema de reacción y de la base seleccionada.

En su forma más general, la selectividad hacia un producto j se define como la razón entre la cantidad formada del producto deseado y la cantidad total de productos formados, utilizando una base molar o de flujo molar en sistemas en estado estacionario (Schmidt, 2005):

$$S_j = \frac{\text{cantidad del producto deseado } j \text{ formada}}{\text{cantidad total de productos formados}} = \frac{N_B}{N_{A0} - N_A} \tag{4.19}$$

Donde A corresponde al reactivo base y B al producto deseado.

Selectividad de ACN:

$$S_{ACN} = \frac{\dot{m}_{ACN}}{\dot{m}_{ACN} + \dot{m}_{ACRO} + \dot{m}_{ACETO} + \dot{m}_{CO} + \dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{HCN} + \dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{NH_3}} \tag{4.20}$$

Conversión de propileno:

$$X_{C_3H_6} = \frac{\dot{m}_{C_3H_6,in} - \dot{m}_{C_3H_6,out}}{\dot{m}_{C_3H_6,in}} \tag{4.21}$$

Donde $\dot{m}_i$ corresponde al flujo másico del componente i (kg/h), siendo i = ACN, ACRO (acroleína), ACETO (acetonitrilo), CO, CO_2, HCN (ácido cianhídrico), H_2, NH_3 y C_3H_6 (propileno). La selectividad S_{ACN} refleja la fracción de productos que se convierte a acrilonitrilo respecto del total de productos generados sin considerar el agua, mientras que la conversión $X_{C_3H_6}$ indica la proporción de propileno que reacciona en el proceso.

La selección de los rangos para el análisis es esencial, ya que el reactor bifuncional debe trabajar en una ventana que sea cinéticamente viable para la síntesis de amoníaco (alta P y alta T) y, simultáneamente, para la amoxidación de propileno (baja P, alta T).

El rango de temperatura, desde 300°C a 500°C se justifica al cubrir los rangos operativos de ambas cinéticas de referencia:

- **Cinética de ACN (Hopper et al., 1993):** Se identifica un rango de temperatura óptimo entre 400°C y 480°C y su propio análisis evalúa temperaturas desde 200°C hasta 500°C.
- **Cinética de NH_3 (Singh and Saraf, 1979):** Este modelo se valida con datos de plantas industriales que operan con temperatura de entrada en el rango de 385°C a 420°C alcanzando temperaturas que superan los 500°C.

El desafío radica en la presión ya que Hopper et al., 1993, evalúa una presión de 2 atm debido a que el proceso SOHIO opera a presiones atmosféricas y Singh y Saraf, 1979, evalúa el modelo a temperaturas altas para lograr desplazar el equilibrio.

Dado que el proceso busca integrar ambos sistemas, es importante explorar un rango amplio que cubra la presión de ambos sistemas. El rango seleccionado de 1 a 200 bar permite una exploración más completa para identificar una presión intermedia que ofrezca una viabilidad técnica y además económica.

4.3.1 Ejecución del análisis de sensibilidad

Este análisis se ejecutó en los reactores simulados (SOHIO y bifuncional) utilizando la herramienta "Sensitivity" de Aspen Plus. Se configuraron las variables de acuerdo a los siguientes pasos:

- **Presión (Variable Independiente 1):** 1, 2, 5, 10, 50, 100 y 200 bar.
- **Temperatura (Variable Independiente 2):** 300, 250, 400, 450 y 500°C.

Los resultados de esta etapa permiten identificar las condiciones que maximizan la producción de ACN, justificando la selección de condiciones óptimas para la evaluación económica.

4.4 Análisis de desactivación del catalizador (α)

Dentro del proceso bifuncional las dos reacciones, en las ecuaciones, ocurren al mismo tiempo y con ello dos catalizadores distintos interactúan entre sí para lograr generar el producto deseado. Sin embargo, en este sistema, existe una limitación importante que debe ser abordada: la posible desactivación de los catalizadores dentro de la reacción bifuncional.

Se conoce que para la síntesis de acrilonitrilo mediante la amoxidación del propileno se utiliza un catalizador en base a bismuto, en este caso, Molibdato de Bismuto. Este catalizador, por lo general se sintetiza en una fase específica, la cual posee mejor actividad catalítica y mejor estabilidad dentro de la reacción, esta fase es la alfa (α-$Bi_2Mo_3O_{12}$). La fase α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ corresponde a la forma más estable de los molibdatos de bismuto, presentando una estructura con alta estabilidad térmica y química. Este material se caracteriza por mantener su estructura bajo condiciones oxidantes y soportar ambientes parcialmente reductores, como los presentes durante la amoxidación de propileno. En dicha reacción, el propileno actúa como agente reductor mientras el oxígeno reoxida al catalizador, estableciendo un ciclo redox activo entre las especies Mo^+6/Mo^+5. Debido a esta capacidad de recuperar la estructura inicial, la fase α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ muestra una excelente resistencia frente a la reducción y una alta estabilidad durante la operación catalítica, condiciones que la hacen especialmente adecuada para la síntesis bifuncional de acrilonitrilo (Aykan, 1968).

Por el contrario, para la síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch se utiliza un catalizador en base a hierro soportado en algún material cerámico como la alúmina (Fe/Al_2O_3). Este

catalizador posee la desventaja de ser poco estable en ambientes oxidantes, debido a la tendencia del hierro metálico a oxidarse fácilmente formando óxidos de hierro como hematita (Fe_2O_3) o magnetita (Fe_3O_4), los cuales disminuyen la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción y disociación del nitrógeno. Es por esto que resulta de vital importancia analizar el comportamiento de desactivación dentro del reactor bifuncional: en este sistema ambos catalizadores coexisten bajo condiciones que incluyen simultáneamente especies oxidantes y reductoras, lo que puede acelerar caminos de desactivación cruzada,

En el contexto mencionado con anterioridad, se realizó un análisis de sensibilidad de actividad catalítica para este último catalizador (Fe/Al_2O_3), con el objetivo de determinar hasta que punto este material es capaz de seguir operando de manera funcional a la síntesis bifuncional propuesta. Para ello, se introdujo un factor de desactivación (α), el cual permite representar, a nivel macroscópico, fenómenos microscópicos asociados a la pérdida progresiva de sitios activos del catalizador. Dado que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la disponibilidad de dichos sitios activos, la aplicación de este factor permite modificar la velocidad de reacción efectiva, mediante un valor escalar, y analizar su impacto sobre la conversión de los reactivos y la selectividad hacia los productos en distintos escenarios operacionales.

Este factor (α) es un escalar entre 0 y 1, donde:

- $\alpha = 1$: Representa el 100% de la actividad catalítica (catalizador ideal, sin desactivación).
- $\alpha = 0$: Representa el 0% de actividad (catalizador completamente desactivado).

4.5 Evaluación económica

La evaluación económica de ambos esquemas de producción de acrilonitrilo (el proceso indirecto tipo SOHIO y el proceso directo bifuncional) se desarrolló a partir de las simulaciones en Aspen Plus V14, utilizando Aspen Process Economic Analyzer (APEA) para la estimación de costos de inversión (CAPEX) y de operación (OPEX). En ambos casos, se mantuvo la misma base de diseño, condiciones de operación, criterios de dimensionamiento empleados y los modelos termodinámicos previos, garantizando así la comparabilidad entre los resultados.

Los costos de inversión incluyen los principales equipos de proceso (reactores, intercambiadores de calor, compresores y separadores), junto con los factores indirectos asociados a instalación, instrumentación, control, servicios auxiliares y montaje. Por su parte, los costos operacionales abarcan materias primas (hidrógeno, nitrógeno, propileno y aire/oxígeno) y servicios de planta

(electricidad, agua de enfriamiento). En la siguiente tabla se presenta el desglose típico de inversión de capital utilizado por Aspen Process Economic Analyzer para estimaciones de tipo preliminar.

Tabla 4.6: Desglose del CAPEX con los rangos porcentuales obtenidos desde Aspen Process Economic Analyzer.

Categoría	**Subcategoría**	**% del CAPEX**
Equipos	Equipos comprados	33,8–39,0 %
	Montaje de equipos	0,3 %
Infraestructura	Tuberías	5,9–7,2 %
	Obras civiles	5,9–6,8 %
	Acero	0,1–0,2 %
	Instrumentación	6,6–7,9 %
	Sistema eléctrico	3,5–4,7 %
	Aislamiento	0,9–1,2 %
	Pintura	0,2–0,3 %
Administrativo	Gastos generales y administración	2,0–2,1 %
	Honorarios de contrato	2,8–2,9 %
Contingencia	–	15,3 %
Otros	–	21,9–24,2 %

Para consolidar la comparación económica en un único indicador se utilizó el costo nivelado de producción de acrilonitrilo de conversión (LCOACN) el cual se estimó mediante la expresión:

$$LCOACN = \frac{(CAPEX \times CRF) + OPEX}{\dot{m}_{ACN,\text{anual}}} \tag{4.22}$$

Donde $CAPEX$ corresponde al costo de inversión total estimado para la planta en USD\$, CRF es el factor de recuperación de capital que permite anualizar dicha inversión considerando la tasa de interés (r) y la vida útil del proyecto (n), $OPEX$ representa el costo operacional anual en USD\$, $\dot{m}_{ACN,\text{anual}}$ es la producción anual de acrilonitrilo expresada en ton/año y $LCOACN$ es el costo nivelado de acrilonitrilo en USD\$/ton.

El factor de recuperación de capital (CRF) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$CRF = \frac{r(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} \tag{4.23}$$

donde r es la tasa de interés anual y n la vida útil del proyecto en año.

Capítulo 5

Resultados

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a través de la simulación en el software Aspen Plus V14 junto con el respectivo análisis y discusión de estos. En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos para el proceso indirecto (SOHIO) el cual considera la síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch y luego la síntesis de acrilonitrilo por amoxidación de propileno. En segundo lugar, se presentan los resultados obtenidos para el proceso bifuncional, el cual considera la síntesis simultánea de ambos procesos en presencia del catalizador bifuncional, representado por el uso de ambas cinéticas en el reactor. Por último, se presenta la comparativa de ambos modelos mediante un análisis económico que considera el costo capital y operacional de ambas plantas (CAPEX y OPEX) en conjunto con el costo nivelado (LCOACN) para los productos de la reacción.

5.1 Resultados del proceso indirecto (SOHIO)

5.1.1 Efecto de la presión y temperatura en la conversión

En esta etapa se evaluó la influencia de la presión y la temperatura sobre la conversión de propileno e hidrógeno en el proceso SOHIO. Se realizó un análisis de sensibilidad, donde las simulaciones se desarrollaron en un rango de presión entre 1 y 200 bar y temperaturas de 300 a 500°C, con el objetivo de identificar las condiciones operacionales que maximizan la conversión de reactivos Y la selectividad hacia acrilonitrilo. Estos rangos fueron elegidos debido a que cubren las condiciones típicas de operación del proceso SOHIO y del Haber-Bosch.

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados de conversión de propileno, calculado según la Ecuación (4.21). Se observa un aumento significativo de la conversión con la temperatura, debido al carácter exotérmico de la reacción de amoxidación. A bajas temperaturas (300-350°C), la conversión se ve limitada, con valores inferiores al 30%, mientras que a partir de 400°C se alcanza un valor

máximo cercano al 80%. Este comportamiento indica que el aumento de la temperatura favorece la velocidad de reacción y la formación de productos. Respecto a la presión, el efecto es menos notorio, sin embargo, presiones elevadas estabilizan la conversión en torno al valor máximo. Aún así, el proceso industrialmente no requiere una presión significativamente elevada, por lo que la temperatura es crucial y juega el rol importante.

Tabla 5.1: Conversión de propileno a distintas presiones y temperaturas para el proceso indirecto (SOHIO)

Presión (bar)	**300°C**	**350°C**	**400°C**	**450°C**	**500°C**
1	2%	6%	16%	33%	57%
2	4%	12%	28%	54%	80%
5	11%	27%	56%	80%	80%
10	20%	47%	80%	80%	80%
50	67%	79%	80%	80%	80%
100	75%	79%	80%	80%	80%
200	75%	79%	80%	80%	80%

Por otro lado, la Tabla 5.2 muestra la conversión de hidrógeno en el tren de reacción, calculado según la Ecuación (4.17). Se aprecia que, a bajas presiones (1-10 bar), la conversión es prácticamente nula, presentando incluso errores en la simulación, lo cual indica que la mayor parte del hidrógeno introducido se mantiene sin reaccionar dentro del sistema. A medida que la presión aumenta, se observa un leve incremento en la conversión, alcanzando valores de hasta 26% a 200 bar y 385-400°C, el cual es el rango viable dentro de esta operación. Este resultado indica que la conversión de hidrógeno depende bastante de las presiones, ya que, como se ha mencionado, el proceso Haber-Bosch requiere alta presión, lo cual se confirma con los resultados obtenidos para las presiones entre 1 y 10 bar, ya que por el principio de Le Chatelier, un aumento en la presión favorece la formación de productos.

Tabla 5.2: Conversión de hidrógeno a distintas presiones y temperaturas para el proceso indirecto (SOHIO)

Presión (bar)	**300°C**	**350°C**	**385°C**	**400°C**	**450°C**	**500°C**
1	0%	0%	0%	0%	0%	0%
2	0%	0%	0%	0%	0%	0%
5	0%	0%	0%	0%	0%	0%
10	0%	0%	0%	0%	0%	0%
50	6%	6%	7%	7%	8%	7%
100	13%	13%	14%	15%	15%	14%
200	24%	25%	26%	26%	25%	25%

Los resultados indican que las condiciones óptimas de operación para el proceso SOHIO de síntesis de acrilonitrilo se encuentran en el rango de 400 a 450°C y presiones moderadas (5-10 bar). Temperaturas superiores a 500°C no mejoran la conversión y, por el contrario, pueden favorecer reacciones no deseadas. Por su parte, para el proceso Haber-Bosch, las condiciones óptimas de operación se encuentran entre 350 y 400°C a presiones elevadas (100-200 bar).

5.1.2 Efecto de la presión y temperatura en la selectividad y rendimiento

La selectividad hacia acrilonitrilo (ACN) y amoníaco (NH_3) se analizó en el mismo rango de presión (1-200 bar) y temperatura (300-500°C) para evaluar cómo las condiciones de operación influyen en la formación del producto principal y en la presencia de subproductos nitrogenados.

Las Tablas 5.3 y 5.4 presentan los resultados obtenidos para la selectividad hacia acrilonitrilo (ACN) y el rendimiento global de amoníaco, considerando el rango de presión de 1 a 200 bar y temperaturas entre 300 y 500°C. Estos parámetros permiten evaluar la eficiencia con que los reactivos son transformados en los productos, bajo las distintas condiciones de operación.

En la Tabla 5.3, la selectividad hacia ACN, calculada según la Ecuación (4.20) muestra un comportamiento dependiente principalmente de la temperatura. A bajas temperaturas (300-350°C), se alcanzan los valores más altos de selectividad, superiores al 70%, lo que indica que el proceso favorece la amoxidación del propileno hacia acrilonitrilo. Sin embargo, al aumentar la temperatura por sobre 400°C, la selectividad disminuye hasta 50%, esto debido a la mayor participación de reacciones paralelas. El efecto de la presión es menos relevante, observándose solo una ligera mejora de la estabilidad a presiones intermedias (5-10 bar).

Tabla 5.3: Selectividad de ACN a distintas presiones y temperaturas para el proceso indirecto (SOHIO)

Presión (bar)	**300°C**	**350°C**	**400°C**	**450°C**	**500°C**
1	59%	76%	83%	81%	70%
2	59%	75%	79%	71%	52%
5	58%	71%	67%	52%	52%
10	56%	65%	52%	52%	52%
50	45%	49%	51%	52%	52%
100	42%	49%	51%	52%	52%
200	42%	49%	51%	52%	52%

Por su parte, el rendimiento de NH_3, calculado según la Ecuación (4.18) (Tabla 5.4) muestra una tendencia creciente con la presión, alcanzando su máximo valor de 33% a 200 bar y 385-400°C. A bajas presiones, el rendimiento es bajo ($< 10\%$), mientras que el aumento de la presión favorece la conversión de nitrógeno e hidrógeno hacia amoníaco, consistente con el desplazamiento del equilibrio del proceso de síntesis. Este comportamiento es consistente con lo esperado para esta reacción, donde una limitante importante es el equilibrio químico que se genera entre reactivos y productos, obteniendo bajas conversiones de hidrógeno y con ello menor cantidad de producto generado.

Tabla 5.4: Rendimiento de NH_3 a distintas presiones y temperaturas para el proceso indirecto (SOHIO)

Presión (bar)	**300°C**	**350°C**	**385°C**	**400°C**	**450°C**	**500°C**
1	4%	4%	4%	4%	4%	4%
2	0%	0%	4%	4%	4%	4%
5	0%	4%	4%	4%	0%	0%
10	0%	0%	11%	11%	12%	12%
50	11%	11%	11%	12%	12%	12%
100	18%	19%	20%	20%	20%	19%
200	30%	32%	33%	33%	32%	31%

Los resultados indican que las condiciones óptimas de operación para el proceso SOHIO de síntesis de acrilonitrilo se encuentran en el rango de 400 a 450°C y presiones moderadas (5-10 bar). Por su parte, para el proceso Haber-Bosch las condiciones factibles de operación se encuentran entre los 350 a 400°C a presiones elevadas (100-200 bar, el cual se considera como el rango viable para

que la reacción sea funcional, donde además se logra un equilibrio adecuado entre la conversión de propileno, la selectividad hacia acrilonitrilo y la estabilidad en la producción de amoníaco.

5.1.3 Determinación de condiciones de operación

Las condiciones óptimas de operación para el proceso indirecto se determinaron a partir del análisis conjunto de las conversiones de propileno e hidrógeno, el rendimiento de amoníaco y la selectividad hacia acrilonitrilo, representados en las Figuras 5.5-5.8.

En la Figura 5.1, se observa que la conversión de propileno (C_3H_6) aumenta con la temperatura en todo el rango estudiado (300-500°C), alcanzando su valor máximo cercano al 80% a partir de 400°C. La presión muestra un efecto secundario: presiones bajas (<5 bar) limitan la conversión mientras que presiones superiores a 10 bar no generan mejoras significativas.

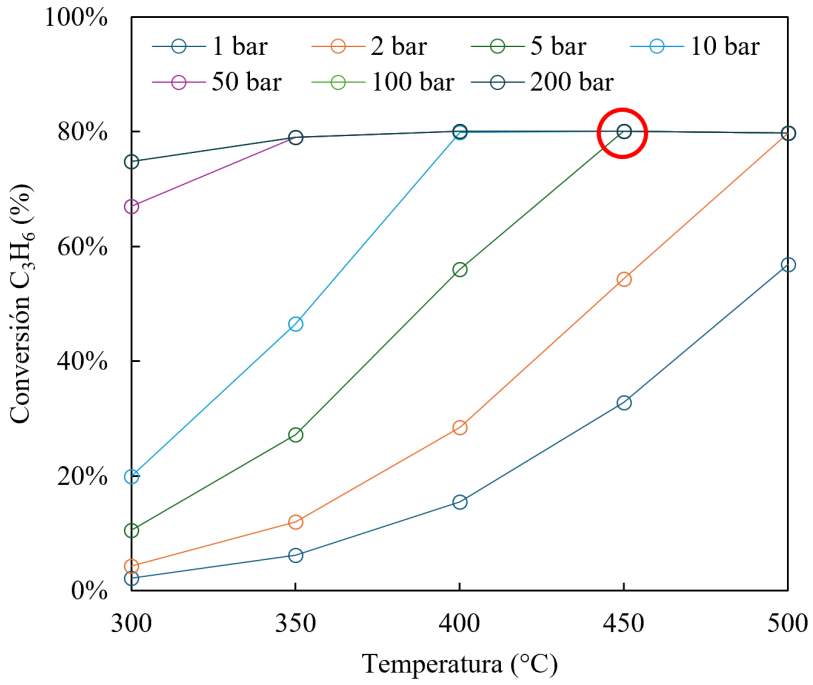


Figura 5.1: Resultados del análisis de sensibilidad de conversiones de C_3H_6 para el proceso indirecto.

La Figura 5.2 muestra que la selectividad hacia acrilonitrilo (ACN) es máxima en un rango intermedio de temperaturas, entre 350 y 450°C, y disminuye levemente a temperaturas superiores debido a la aparición de reacciones secundarias que forman subproductos. Las presiones moderadas (5 bar) muestran un comportamiento más estable, manteniendo altos valores de selectividad en comparación con presiones extremas.

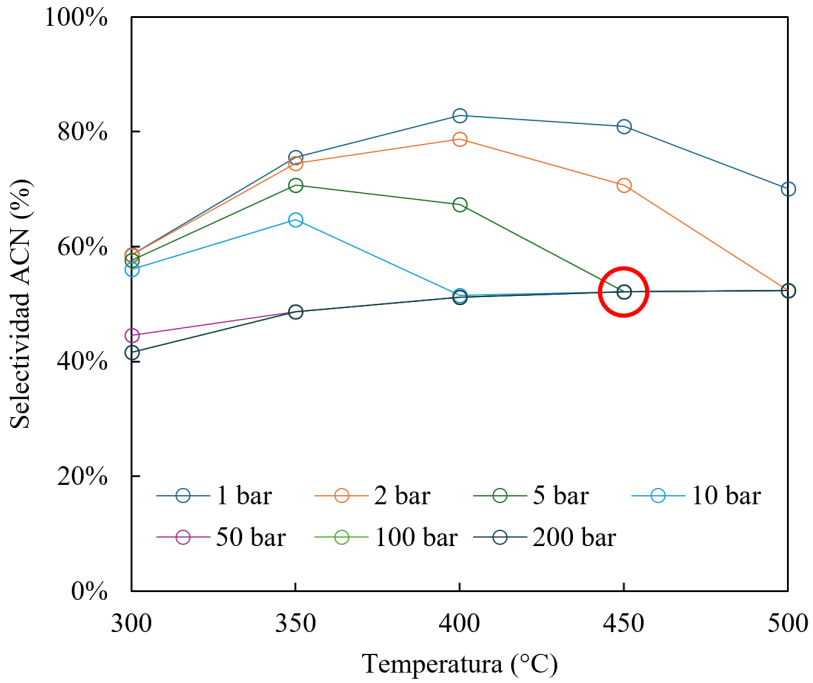


Figura 5.2: Resultados del análisis de sensibilidad de selectividad de ACN para el proceso indirecto.

Por otro lado, la Figura 5.3 muestra la conversión de hidrógeno en el tren de reacción, que se mantiene baja a presiones menores de 50 bar y aumenta progresivamente hasta un máximo de 26% a 200 bar y 385°C. Este comportamiento coincide con la tendencia observada en la Figura 5.4, donde el rendimiento de amoníaco (NH_3) crece con la presión, alcanzando su máximo (33%) en torno a 385°C y 200 bar. Estos resultados son consistentes con el equilibrio de la síntesis de amoníaco del proceso Haber-Bosch, en el cual la elevada presión favorece la formación de NH_3, sin embargo, la conversión no aumenta más debido a las limitaciones termodinámicas del proceso.

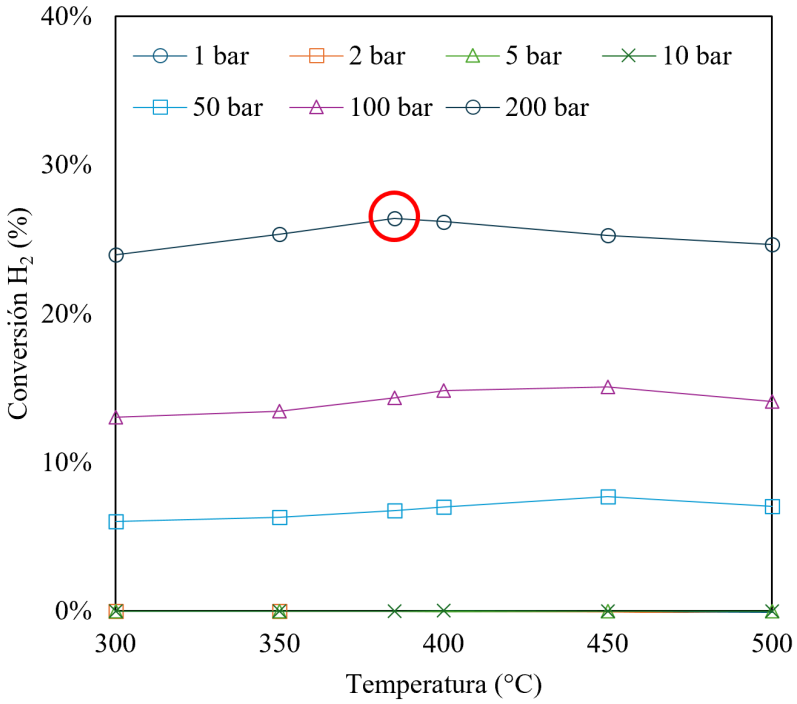


Figura 5.3: Resultados del análisis de sensibilidad de conversiones de H_2 para el proceso indirecto.

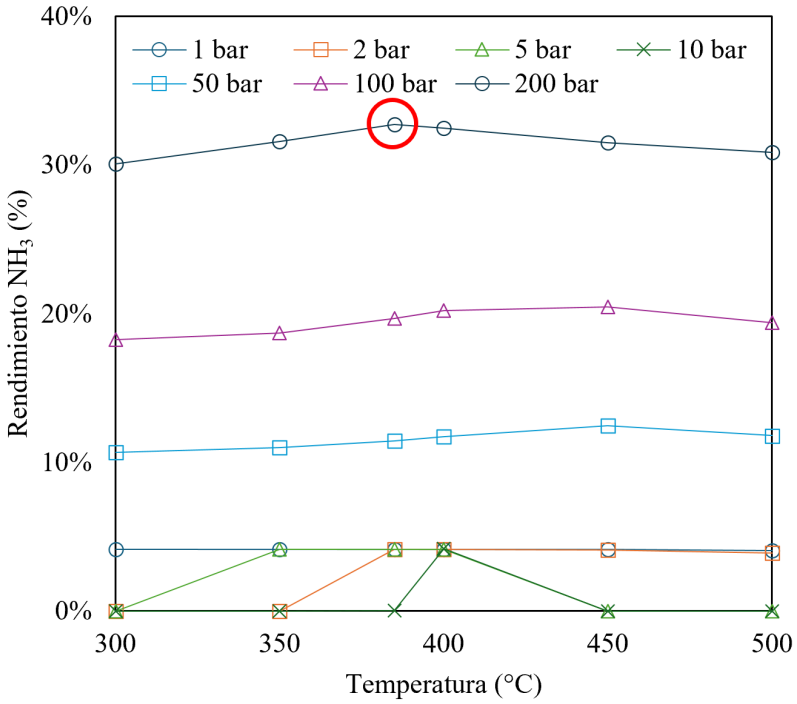


Figura 5.4: Resultados del análisis de sensibilidad de rendimiento de NH_3 para el proceso indirecto.

En conjunto, los resultados permiten establecer que las condiciones óptimas para cada proceso son las siguientes:

- **Proceso SOHIO:** $T = 450\,^{\circ}\text{C}$ y $P = 5\,\text{bar}$. Bajo estas condiciones se obtiene una conversión de propileno cercana al 80% y una selectividad hacia acrilonitrilo de aproximadamente 52%, manteniendo una operación estable en la etapa de amoxidación.
- **Proceso Haber-Bosch:** $T = 385\,^{\circ}\text{C}$ y $P = 200\,\text{bar}$. En estas condiciones se alcanza un rendimiento de amoníaco del orden del 33% y una conversión de hidrógeno cercana al 26%, coherentes con las condiciones industriales típicas del proceso de síntesis de NH_3.

Estas condiciones se adoptan como base de comparación para el análisis posterior entre el proceso indirecto (SOHIO) y el proceso directo bifuncional propuesto, permitiendo evaluar las diferencias en eficiencia global y viabilidad económica.

5.2 Resultados del proceso directo (Bifuncional)

5.2.1 Efecto de la presión y temperatura en la conversión

Las Tablas 5.5 y 5.6 presentan los resultados de conversión de propileno e hidrógeno obtenidos para el proceso bifuncional en el rango de 1 a 200 bar y 300 a 500°C. La conversión de propileno e hidrógeno se reporta porque ambos reactivos controlan directamente el desempeño global del proceso bifuncional. Por una parte, el propileno actúa como reactivo limitante en la etapa de amoxidación, por lo que su conversión determina la formación de acrilonitrilo. Por otra parte, el hidrógeno participa en la síntesis simultánea de amoníaco, cuya disponibilidad condiciona la estequiometría de la reacción bifuncional y afecta el avance de la ruta hacia ACN. La influencia de presión y temperatura modifica el consumo de ambos reactivos, por lo cual, es necesario analizar sus conversiones para evaluar correctamente el comportamiento del sistema.

En la Tabla 5.5, se observa que la conversión de propileno aumenta progresivamente con la temperatura, alcanzando su valor máximo de aproximadamente 74% a partir de 400°C, dentro de su región factible. Este comportamiento está asociado al carácter exotérmico de la reacción global y al aumento de la velocidad de reacción a temperaturas elevadas. El incremento de presión también mejora la conversión hasta cerca de 10 bar, punto a partir del cual los valores se estabilizan, se observa que hay un cambio con respecto al proceso indirecto en la conversión de propileno donde a presiones más bajas se llegaba a una conversión mayor, esto sugiere que las cinéticas en conjunto están generando cambios sobre la otra, sin embargo, la conversión sigue siendo significativa por lo que el resultado parece ser positivo.

Tabla 5.5: Conversión de propileno a distintas presiones y temperaturas para el proceso bifuncional propuesto

Presión (bar)	**300°C**	**350°C**	**400°C**	**450°C**	**500°C**
1	2%	5%	13%	28%	51%
2	3%	10%	24%	48%	74%
5	9%	23%	50%	74%	74%
10	16%	41%	74%	74%	74%
50	60%	73%	74%	74%	74%
100	68%	73%	74%	74%	74%
200	68%	73%	74%	74%	74%

Por otro lado, la Tabla 5.6 muestra que la conversión de hidrógeno sigue una tendencia similar. A bajas presiones, el consumo de H_2 es limitado, mientras que a partir de 10 bar y temperaturas en torno a 400°C, la conversión alcanza valores cercanos al 74%. Este comportamiento evidencia una mayor eficiencia en el uso del hidrógeno respecto al proceso indirecto (SOHIO), ya que en el reactor bifuncional el hidrógeno participa simultáneamente en la formación de amoníaco in situ y en la reacción de amoxidación del propileno, eliminando la necesidad de etapas de recirculación o separación intermedia.

Tabla 5.6: Conversión de hidrógeno a distintas presiones y temperaturas para el proceso bifuncional propuesto

Presión (bar)	**300°C**	**350°C**	**385°C**	**400°C**	**450°C**	**500°C**
1	1%	5%	9%	12%	27%	50%
2	3%	9%	18%	23%	48%	73%
5	8%	22%	40%	49%	73%	73%
10	16%	40%	64%	74%	73%	73%
50	60%	75%	75%	75%	74%	73%
100	72%	77%	76%	76%	75%	74%
200	79%	82%	80%	79%	77%	75%

En conjunto, los resultados sugieren que a ciertas presiones y temperaturas, el proceso bifuncional funciona de forma apropiada y de acuerdo a lo propuesto. Se observa que aún a presiones donde el proceso Haber-Bosch posee limitaciones, la conversión de hidrógeno es significativa, lo cual es favorable para la investigación y confirma que este proceso podría mejorar la conversión de hidrógeno en procesos de una sola etapa.

5.2.2 Efecto de la presión y temperatura en la selectividad

La Tabla 5.7 muestra los valores de selectividad hacia acrilonitrilo obtenidos bajo las mismas condiciones de operación. La reacción posee más de un subproducto, sin embargo se analizó la influencia de la presión y temperatura en el acrilonitrilo solamente, ya que es el producto de interés. Se observa de los resultados que la selectividad aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo cercano al 55% en torno a 400°C y 5-10 bar, condiciones que coinciden con aquellas donde se obtiene la mayor conversión de propileno.

Tabla 5.7: Selectividad a acrilonitrilo (ACN) a distintas presiones y temperaturas para el proceso bifuncional propuesto

Presión (bar)	**300°C**	**350°C**	**400°C**	**450°C**	**500°C**
1	59%	76%	84%	83%	74%
2	59%	75%	80%	74%	58%
5	58%	72%	70%	58%	58%
10	57%	67%	56%	58%	58%
50	47%	53%	56%	58%	58%
100	44%	53%	56%	58%	58%
200	44%	53%	56%	58%	58%

A bajas temperaturas (300-350°C), la selectividad es limitada debido a la menor disponibilidad de amoníaco generado $in-situ$, y además, la cinética del ACN es más lenta a bajas temperaturas, lo que restringe la reacción de amoxidación. A medida que la temperatura aumenta, la formación de amoníaco y su conversión a acrilonitrilo ocurren de forma más efectiva, hasta que por encima de 450°C se alcanza un equilibrio estable o disminuye ligeramente, probablemente por la aparición de rutas secundarias. Este comportamiento indica que la etapa catalítica bifuncional permite mantener una alta eficiencia de conversión dentro del rango intermedio sin comprometer la selectividad del producto principal.

En conjunto, los resultados confirman que el proceso bifuncional alcanza su mejor desempeño en el rango de 400-450°C y presiones moderadas (5-10 bar), logrando simultáneamente una elevada conversión de propileno y un aprovechamiento mejorado del hidrógeno en comparación al proceso SOHIO convencional.

5.2.3 Determinación de condiciones de operación

Las condiciones óptimas de operación del proceso bifuncional se determinaron a partir del análisis conjunto de las conversiones de propileno e hidrógeno y de la selectividad hacia acrilonitrilo, mostradas en las Figuras 5.5 a 5.7.

En la Figura 5.5, se observa que la conversión de propileno (C_3H_6) aumenta con la temperatura en todo el rango evaluado, alcanzando su valor máximo cercano al 74% a partir de 400°C, prácticamente independiente de la presión para valores superiores a 10 bar. Este comportamiento confirma que el sistema se encuentra controlado principalmente por la cinética de reacción y que las condiciones termodinámicas dejan de ser limitantes en ese intervalo.

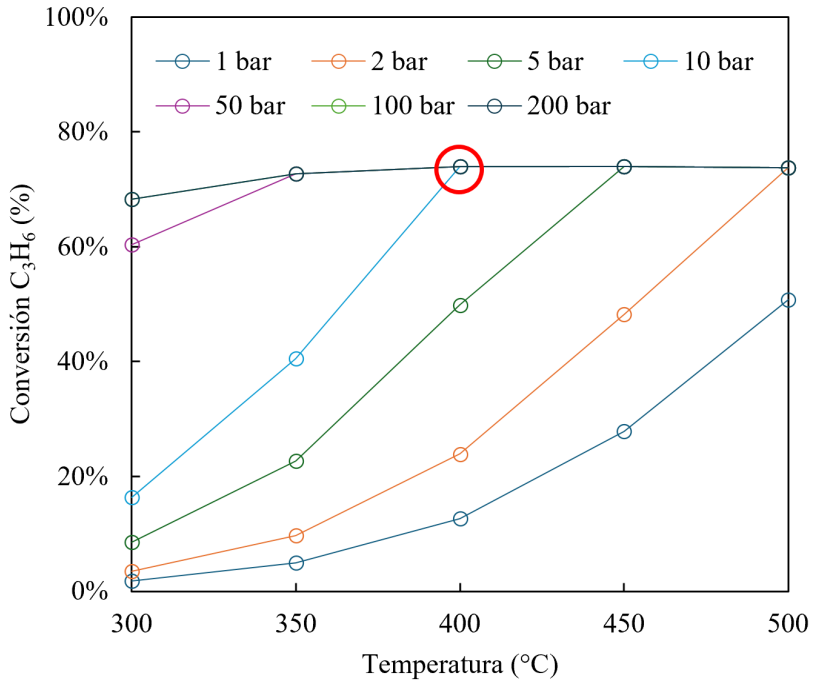


Figura 5.5: Resultados del análisis de sensibilidad de conversiones de C_3H_6 para el proceso bifuncional propuesto.

De forma similar, la Figura 5.6 muestra que la conversión de hidrógeno sigue la misma tendencia ascendente, alcanzando un máximo en torno al 74% a 400°C y 10 bar. Esto demuestra un aprovechamiento eficiente del H_2 dentro del reactor, ya que participa de manera simultánea tanto en la síntesis de amoníaco in situ como en la reacción de amoxidación del propileno para formar acrilonitrilo.

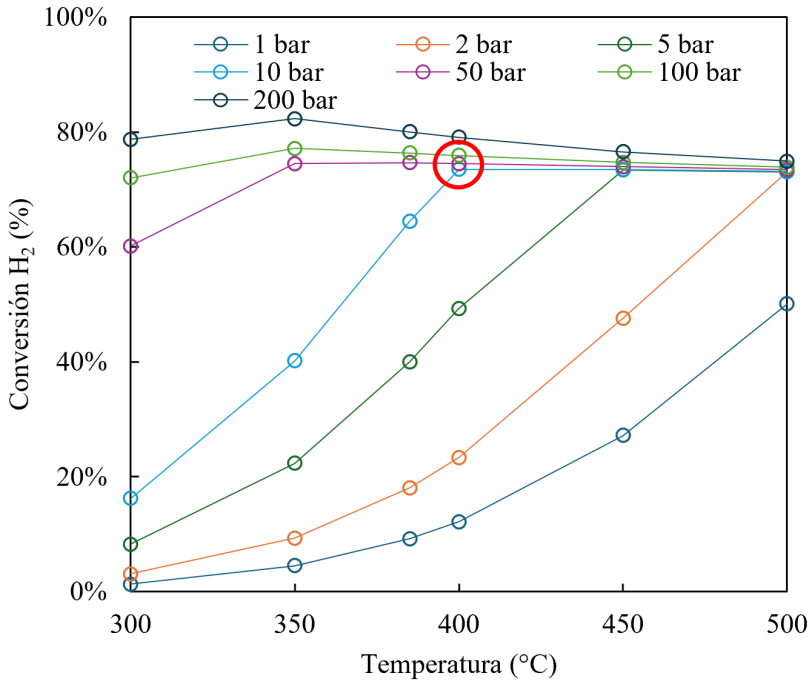


Figura 5.6: Resultados del análisis de sensibilidad de conversiones de H_2 para el proceso bifuncional propuesto.

En la Figura 5.7, la selectividad hacia acrilonitrilo presenta un comportamiento más estable, aumentando hasta un máximo de 56% en el rango de 400-450°C, con presiones moderadas de 5 a 10 bar. A temperaturas mayores, la selectividad tiende a mantenerse constante, indicando que el catalizador bifuncional mantiene una buena estabilidad y que las reacciones de los subproductos generados no son predominantes.

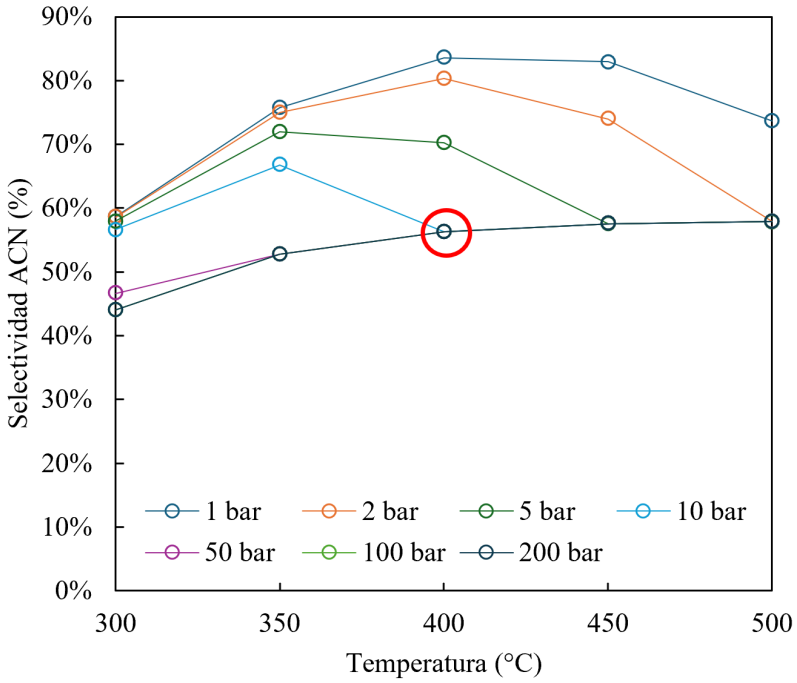


Figura 5.7: Resultados del análisis de sensibilidad de selectividad de ACN para el proceso bifuncional propuesto.

Con base en estos resultados, las condiciones óptimas de operación para el proceso bifuncional se definieron en 400°C y 10 bar, donde se obtiene un equilibrio adecuado entre alta conversión de reactivos y buena selectividad hacia acrilonitrilo. La presión operativa es un intermedio válido entre la presión de operación del proceso Haber-Bosch y el proceso SOHIO, donde a pesar de estar a una presión baja para el primero, se siguen obteniendo valores de conversión y selectividad evidentemente favorables.

Finalmente, los resultados obtenidos, aunque respaldados por expresiones teóricas reconocidas en la literatura, requieren una validación experimental posterior en un sistema de laboratorio para confirmar el comportamiento observado en la simulación.

5.3 Resumen de los resultados para ambos procesos

A modo de síntesis, en la Tabla 5.8 se resumen las condiciones óptimas de operación determinadas para ambos esquemas de producción de acrilonitrilo. Los valores corresponden a los puntos donde se alcanzó el mejor equilibrio entre conversión, selectividad y estabilidad, de acuerdo con los análisis de sensibilidad realizados.

Tabla 5.8: Condiciones óptimas de operación para ambos procesos

Parámetro	**Proceso SOHIO (indirecto)**	**Proceso bifuncional (directo)**
Temperatura, °C	450	400
Presión, bar	5	10
Conversión de C_3H_6, %	80	74
Conversión de H_2, %	26	74
Selectividad a ACN, %	52	56
Rendimiento de NH_3, %	33	(consumo in situ)
Tipo de reactor	PFR isótérmico (ACN)	PFR isótérmico
Modelo termodinámico	Peng-Robinson	Peng-Robinson

5.4 Análisis de sensibilidad de actividad catalítica para el catalizador de amoníaco en el proceso bifuncional

Tal como se describió en la metodología (Sección 4.5), se evaluó el impacto de la desactivación del hierro en el rendimiento del reactor bifuncional. En la Figura 5.8 se observan los resultados de este análisis de sensibilidad realizado sobre la actividad del catalizador de hierro, donde se observa la influencia del factor de desactivación (α) en la conversión de propileno (C_3H_6), de hidrógeno (H_2) y en la selectividad hacia acrilonitrilo (ACN). La Figura 5.8 muestra el efecto del factor de desactivación α sobre la conversión de hidrógeno, propileno y la selectividad a ACN en el reactor bifuncional. El parámetro α se incorpora directamente en la ecuación cinética de síntesis de amoníaco, modificando la velocidad de reacción de la etapa correspondiente según la Ecuación (4.1), como se muestra a continuación:

$$r_{\mathrm{NH_3}} = \alpha \left(K_2 \left[k_a^2 \cdot f_{N_2} \cdot \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^a - \left(\frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3} \right)^{1-a} \right] \right) \tag{5.1}$$

Donde donde $r_{\mathrm{NH_3}}$ es la velocidad de reacción, expresada en kg-mol de NH_3 por metro cúbico de catalizador por hora, K_2 es la constante de velocidad de la reacción inversa, en kg-mol por metro cúbico por hora, f_{N_2}, f_{H_2} y f_{NH_3} son las fugacidades de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco, respectivamente, k_a es la constante de equilibrio de la reacción $1.5\,H_2 + 0.5\,N_2 \rightleftharpoons NH_3$, y a es una constante. Además, la expresión utilizada para la constante de velocidad K_2 se describe como y α es un factor de desactivación adimensional.

En este estudio, el término de desactivación α se aplica únicamente a la velocidad de síntesis de amoníaco porque, dentro del sistema bifuncional, el catalizador de hierro soportado (Fe/Al_2O_3) es el más susceptible a perder actividad bajo las condiciones oxidantes presentes en el reactor integrado. La presencia de oxígeno favorece la formación de óxidos de hierro (Fe_2O_3, Fe_3O_4), los cuales disminuyen drásticamente la cantidad de sitios activos disponibles para la disociación de N_2, afectando directamente la cinética de la reacción de amoníaco. En contraste, el catalizador de bismuto–molibdato utilizado en la amoxidación hacia ACN presenta una estabilidad mucho mayor frente a ambientes oxidantes y reductores, por lo que su desactivación no constituye un factor limitante en las condiciones evaluadas. Por esta razón, el impacto de α se estudia sobre r_{NH_3}, ya que es esta etapa la que controla la pérdida potencial de actividad dentro del reactor bifuncional.

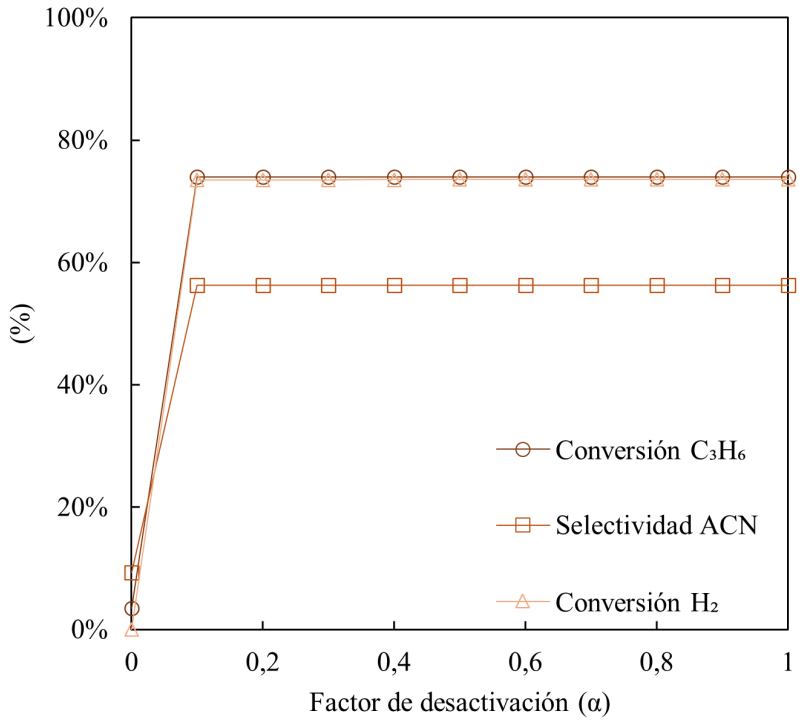


Figura 5.8: Resultados del análisis de sensibilidad de actividad catalítica en el catalizador de amoníaco.

A medida que el factor de desactivación disminuye hasta 0,1, se produce un descenso abrupto en la conversión de ambos reactivos, es decir, se produce una desactivación evidente del catalizador. Este sería el punto de inflexión, donde las conversiones alcanzan valores máximos cercanos al 75-80%. A partir de este punto, las conversiones permanecen prácticamente constantes, indicando que incluso con una cinética limitada, el sistema alcanza rápidamente una operación estable. La selectividad hacia acrilonitrilo también muestra un aumento inicial drástico, equilibrándose en torno al 56%, indicando que el proceso global mantiene su eficiencia pese a las variaciones en la

velocidad de reacción del amoníaco. Esto se debe a que el término de desactivación α solo afecta al catalizador de hierro responsable de la síntesis de amoníaco, el cual es altamente susceptible a oxidarse en presencia de O_2, reduciendo su actividad. En contraste, el catalizador Bi–Mo–O utilizado en la amoxidación hacia ACN presenta una estabilidad significativamente mayor frente a ambientes oxidantes y reductores, por lo que esta etapa no experimenta pérdidas apreciables de actividad dentro del sistema bifuncional. Esta diferencia explica por qué la conversión de H_2 es la única variable que muestra sensibilidad frente a α, mientras que la conversión de C_3H_6 y la selectividad a ACN permanecen prácticamente constantes a lo largo del rango evaluado.

Cabe destacar que, aun cuando el factor de desactivación del catalizador de amoníaco ($\alpha = 0$) se fija en cero, se observa conversión de propileno y una selectividad hacia acrilonitrilo, que aunque poco significativa, existe. Este comportamiento se explica por la presencia inicial de amoníaco en el sistema, el cual se inyecta como una corriente individual al sistema. Esto debido a un impedimento matemático que tiene que ver con la cinética del amoníaco, donde en la Ecuación (4.1), se observa que la fugacidad del amoníaco se encuentra en el denominador de la ecuación, por lo que una ausencia total de este compuesto indeterminaría la ecuación. Dicho amoníaco disponible permite que la reacción de amoxidación del propileno se lleve a cabo parcialmente, incluso en ausencia de una cinética activa para la formación continua de NH_3. En otras palabras, el proceso conserva una conversión mínima inicial debido al equilibrio químico entre las etapas acopladas, lo que demuestra la independencia parcial del sistema respecto a la velocidad de generación de amoníaco. En consecuencia, una vez que se alcanza la cantidad mínima de NH_3 necesaria para sostener la reacción bifuncional, la etapa de amoxidación opera con tal rapidez que pasa a dominar el comportamiento global del sistema. Esto se refleja directamente en las curvas planas de conversión y selectividad observadas en la figura, indicando que el proceso funciona en un régimen controlado por la reacción rápida y no por la etapa limitada por el parámetro de desactivación α.

Tal como se aprecia en la Figura 5.9, la reacción de síntesis de amoníaco presenta inicialmente una tasa elevada, asociada a la ausencia de competencia por el reactivo. A medida que el sistema comienza a acumular amoníaco, la velocidad de esta reacción disminuye y se favorece progresivamente el inicio de la reacción de amoxidación. En esta etapa intermedia, la formación de acrilonitrilo se ve impulsada por la disponibilidad de amoníaco generado in situ. Sin embargo, conforme la amoxidación avanza y el amoníaco es consumido, la reacción de síntesis de amoníaco vuelve a adquirir predominancia, fenómeno que se refleja directamente en la evolución de las tasas netas a lo largo del reactor.

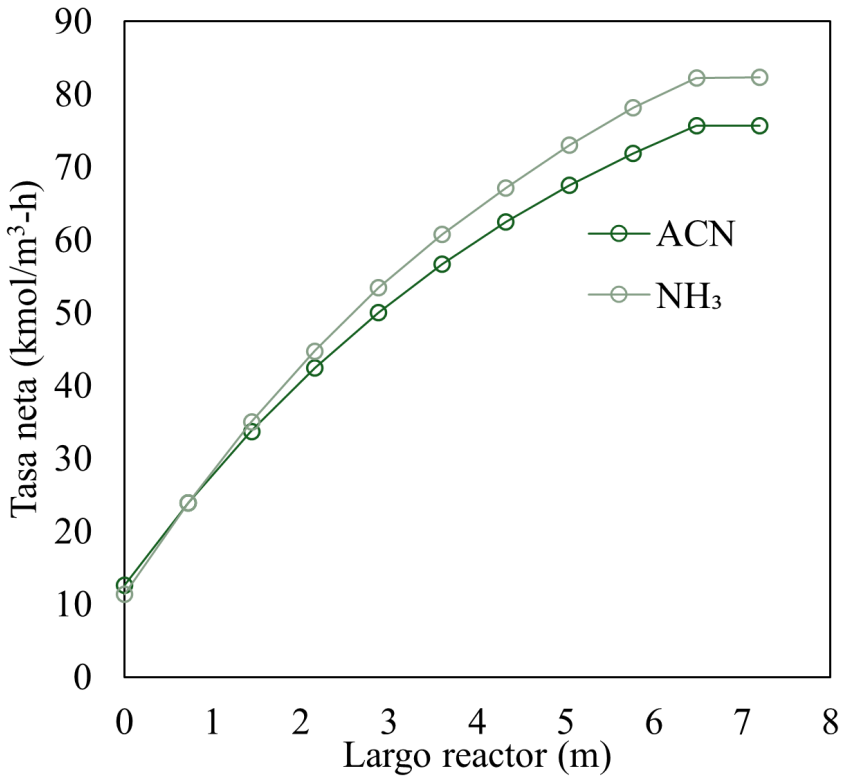


Figura 5.9: Evolución de las tasas netas de formación de amoníaco y acrilonitrilo a lo largo del reactor, mostrando la interacción y competencia entre ambas reacciones en función de la posición axial.

Luego, como se observa en la Figura 5.10, la producción de acrilonitrilo se incrementa de manera sostenida a lo largo del reactor, mientras que el hidrógeno es consumido con alta rapidez desde las primeras secciones. El oxígeno, por su parte, se agota completamente hacia el final del reactor, evidenciando su rol como reactivo limitante. En contraste, el amoníaco mantiene una tasa neta cercana a cero, lo que indica que su velocidad de formación y consumo se encuentran prácticamente balanceadas. Este comportamiento confirma que el amoníaco actúa como una especie intermedia, producida y consumida simultáneamente, lo que permite sostener la reacción bifuncional.

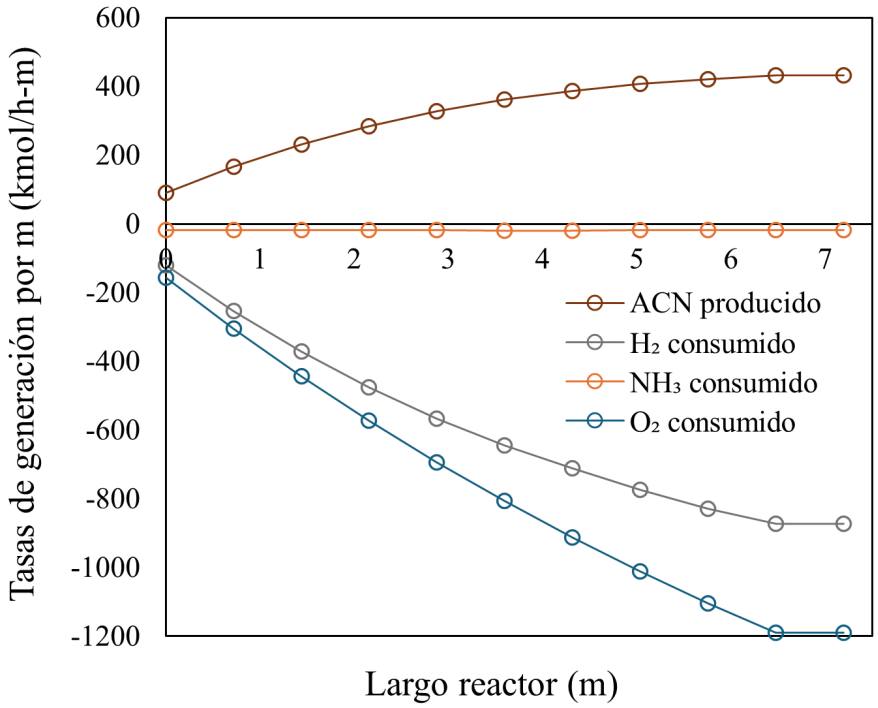


Figura 5.10: Tasas de producción y consumo de las especies involucradas en el reactor en función de la posición axial.

Sin embargo, el comportamiento general del análisis confirma que, aunque la reacción de síntesis de amoníaco es más lenta, cuando se inhibe por la presencia de NH_3, la reacción de amoxidación de propileno es significativamente más rápida y actúa como etapa dominante dentro del sistema bifuncional tal como se observó en el Marco Teórico. En consecuencia, el consumo de amoníaco generado in situ favorece el equilibrio hacia la formación continua del producto, contrarrestando la baja actividad del catalizador de hierro. Esto quiere decir que la etapa de amoxidación "arrastra" la reacción de síntesis de amoníaco, permitiendo obtener conversiones elevadas incluso cuando el catalizador opera en condiciones cercanas a su límite de actividad. No obstante, es importante destacar que este comportamiento se basa en una representación macroscópica del fenómeno real, por lo que una descripción más rigurosa del sistema requeriría estudios experimentales y/o el uso de cinéticas más detalladas que permitan capturar con mayor precisión los efectos de desactivación, inhibición y acoplamiento entre ambas reacciones

Este resultado evidencia la compatibilidad entre ambos catalizadores y demuestra la viabilidad del concepto bifuncional, en el cual la interacción entre las dos etapas de reacción contribuye a mantener una alta conversión global y una selectividad adecuada hacia el acrilonitrilo.

5.5 Distribución de los productos finales

5.5.1 Distribución de productos en el proceso indirecto (SOHIO)

En la Figura 5.11 se muestra la distribución de productos obtenidos en el proceso indirecto SOHIO, correspondiente a la amoxidación de propileno con amoníaco y oxígeno. En este esquema, el producto principal es el acrilonitrilo (ACN), acompañado de subproductos como agua (H_2O), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), acroleína (C_3H_4O), acetonitrilo (C_3H_3N) y ácido cianhídrico (HCN) (ver Anexo A.1).

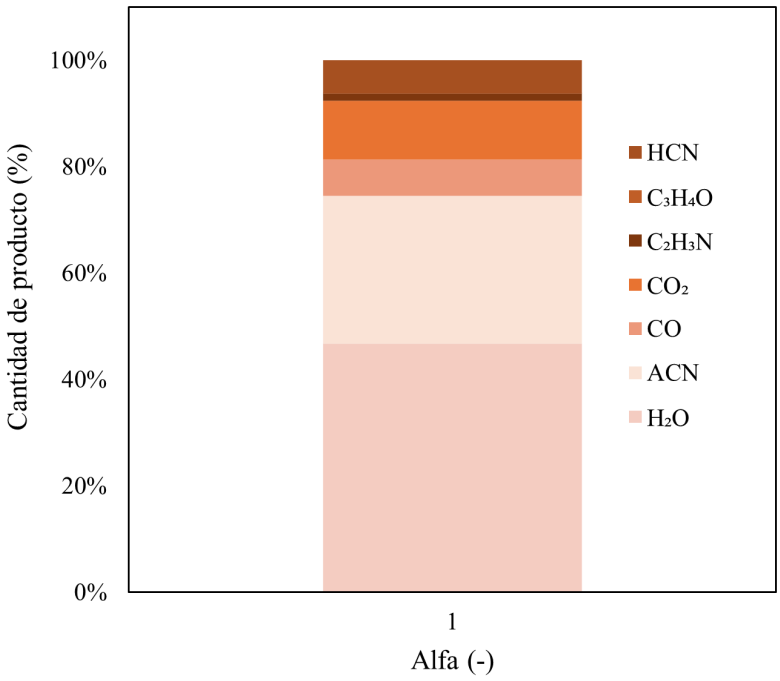


Figura 5.11: Diagrama de distribución de productos bajo las condiciones óptimas seleccionadas para el proceso indirecto.

Se observa que el acrilonitrilo y el agua representan la mayor cantidad de productos formados, lo que refleja la alta selectividad hacia el producto deseado, obteniendo aproximadamente 90.414 ton/año de este compuesto. La presencia de CO y CO_2 indica la ocurrencia de reacciones paralelas de combustión, mientras que la formación de acroleína, HCN y acetonitrilo corresponden a rutas secundarias que dependen de la disponibilidad de oxígeno y de la estabilidad del catalizador.

Esta distribución es consistente con los valores típicos reportados para el proceso SOHIO, donde la selectividad hacia acrilonitrilo suele encontrarse en el rango de 60-70%. Los resultados obtenidos en esta simulación son usados como base para el análisis económico posterior, ya que permiten

establecer la fracción de cada producto, información fundamental para calcular el costo nivelado de producción y la valorización de subproductos en el sistema global.

5.5.2 Distribución de productos en el proceso directo (Bifuncional)

En la Figura 5.12 se presenta la distribución de productos obtenida en el proceso directo bifuncional para distintos valores del factor de desactivación (α). En este caso, se observa que los productos se mantienen prácticamente constantes a lo largo del rango de α, con excepción del punto $\alpha = 0$, donde la composición varía significativamente debido a la ausencia de actividad catalítica en la reacción de síntesis de amoníaco (ver Anexo A.2).

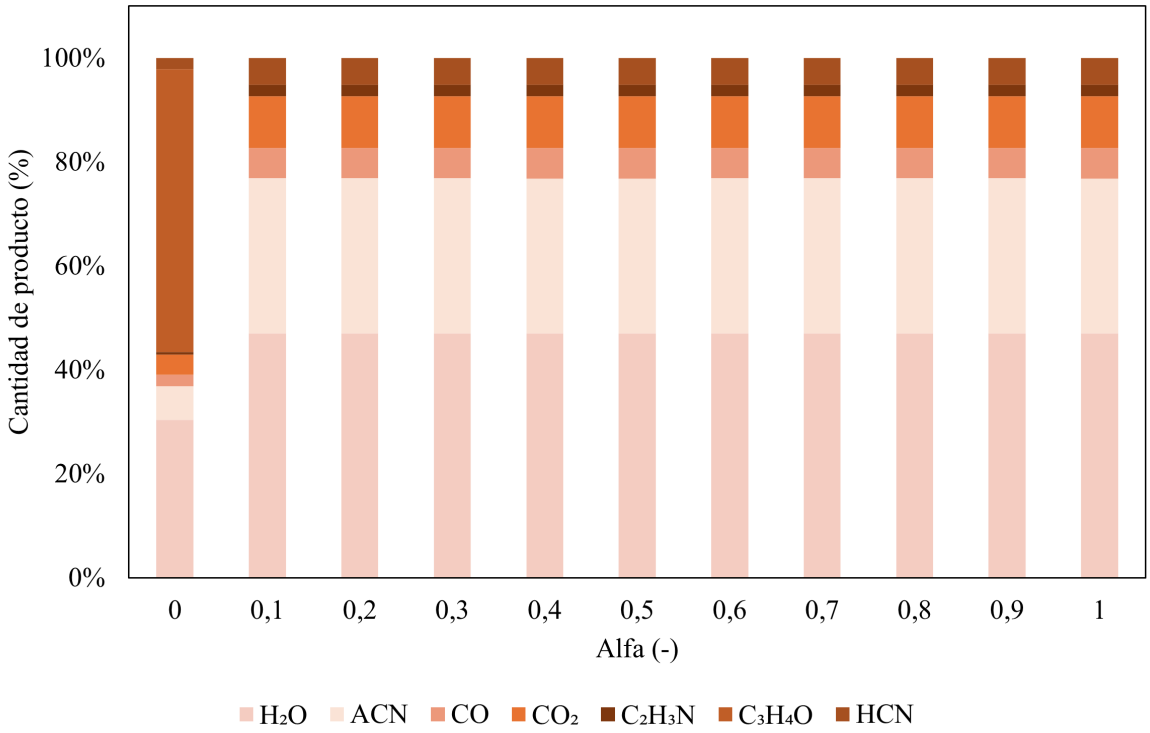


Figura 5.12: Diagrama de distribución de productos bajo las condiciones óptimas seleccionadas para el proceso directo.

A partir de $\alpha = 0{,}1$, el sistema alcanza su estabilidad, en el cual predomina el acrilonitrilo (ACN) y el agua (H_2O), obteniendo aproximadamente 118.300 ton/año, seguidos de los subproductos CO, CO_2, acroleína (C_3H_4O), acetonitrilo (C_3H_3N) y ácido cianhídrico (HCN), con proporciones similares a las observadas en el proceso indirecto tipo SOHIO. Esto indica que, una vez iniciada la actividad del catalizador de hierro, la reacción de amoníaco no limita de forma signicativa la cinética global, y la etapa de amoxidación sigue siendo la dominante en la formación de productos.

El resultado confirma la estabilidad del sistema bifuncional frente a variaciones en la velocidad de reacción del amoníaco, manteniendo una composición de productos casi invariable dentro del rango analizado. Esta estabilidad es un indicador favorable para el análisis económico posterior, ya que implica que el rendimiento del producto final no depende fuertemente de la actividad entre ambos catalizadores, lo cual contribuye a la solidez del proceso directo propuesto.

5.6 Análisis económico

Previo al desarrollo del análisis económico, se definieron los parámetros financieros base que permiten estimar los costos nivelados de producción. Se consideró una tasa de interés anual del 7% ($r = 0{,}07$), representativa de proyectos industriales, y una vida útil de planta de 20 años ($n = 20$), acorde a la duración típica de instalaciones químicas. Con estos valores, se obtuvo un factor de recuperación de capital (CRF) de 9,43%, empleado en el cálculo de los costos anuales equivalentes.

Tabla 5.9: Parámetros utilizados para el análisis económico.

Parámetro	**Valor**
r	7%
n	20 años
CRF	9,43%

5.6.1 CAPEX, OPEX y Costo Nivelado para el proceso indirecto (SOHIO)

En el proceso SOHIO, la producción de acrilonitrilo ocurre mediante dos etapas independientes: la síntesis de amoníaco en un reactor tipo Haber-Bosch a 385°C y 200 bar, y la amoxidación del propileno con oxígeno a 450°C y 5 bar. Esta configuración implica un mayor número de equipos y sistemas, reflejado en el costo de inversión total de 24.025.300 USD$, según la simulación económica.

El costo de operación anual (OPEX) asciende a aproximadamente 12.379.600 USD$, dominado principalmente por el consumo de materias primas y energía, además del requerimiento de compresión y recirculación de gases no reaccionados. El costo nivelado de producción de acrilonitrilo (LCOACN) para este esquema se estimó en 84,4 USD$/ton, valor que refleja la alta complejidad operativa y energética del proceso, especialmente por el uso de dos reactores y múltiples etapas de separación.

5.6.2 CAPEX, OPEX y Costo Nivelado para el proceso bifuncional

En el proceso bifuncional propuesto, la producción de acrilonitrilo se desarrolla en un único reactor operando a 400°C y 10 bar, donde existen simultáneamente las funciones catalíticas de síntesis de amoníaco y de amoxidación de propileno. Esta integración reduce significativamente el número de equipos requeridos, concentrando la inversión en un solo reactor principal y en sistemas de enfriamiento y separación más simples. El CAPEX total obtenido fue de 6.430.750 USD$, equivalente a menos de un tercio del proceso SOHIO.

Los costos de operación anuales fueron de 1.554.380 USD$, lo que representa una reducción aproximada del 80% respecto del esquema convencional. Esta disminución se explica por la eliminación de etapas de recirculación de gases y por la reducción del consumo de energía en compresión.

El LCOACN calculado para el proceso bifuncional varió entre 53 USD$/kg (para $\alpha = 0$) y 10 USD$/kg para valores de α superiores a 0,1. El análisis del LOCACN para el proceso bifuncional muestra que el costo nivelado solo presenta un valor elevado cuando la actividad del catalizador de amoníaco es nula ($\alpha = 0$). Para valores de α superiores a 0,1 el sistema alcanza rápidamente un régimen estable, manteniéndose el LOCACN prácticamente constante en torno a 10 USD/kg. Este comportamiento indica que el efecto del parámetro α (asociado al factor de desactivación en la etapa de amoníaco) tiene un impacto significativo solo en condiciones iniciales, estabilizándose una vez que ambas funciones catalíticas operan de manera simultánea.

Tabla 5.10: Comparación del número de equipos principales entre el proceso indirecto (SOHIO) y el proceso directo bifuncional.

Categoría de equipo	**Indirecto (SOHIO)**	**Directo bifuncional**
Reactores	4	1
Intercambiadores de calor	8	1
Compresores	3	0
Equipos de separación	2	0
Mezcladores	3	2
Total equipos mayores	**20**	**4**

La comparación de la Tabla 5.10 evidencia una reducción sustancial en la cantidad de equipos requeridos al pasar del esquema indirecto SOHIO al proceso bifuncional propuesto. Mientras el proceso convencional demanda una múltiples etapas de compresión, enfriamiento, separación y

reacción, el proceso directo concentra las funciones principales en un único reactor y un número significativamente menor de unidades auxiliares. Esta simplificación disminuye la complejidad de la operación y también reduce los costos asociados a inversión, mantención y consumo energético, reforzando el potencial del proceso bifuncional como una alternativa más eficiente y competitiva.

5.6.3 Comparación económica entre procesos

La comparación de resultados evidencia la ventaja económica del proceso bifuncional frente al esquema SOHIO convencional.

Estas diferencias se traducen en una reducción sustancial del costo nivelado de producción de acrilonitrilo, pasando de 84 USD$/kg en el proceso convencional a 10 USD$/ton en el proceso bifuncional, lo que equivale a una disminución del 88% en los costos unitarios de producción. Es importante reforzar que este análisis aún no incorpora el tren de separación del proceso bifuncional, ni del indirecto, el cual suele representar una fracción relevante del costo total de inversión. En consecuencia, los resultados económicos presentados deben interpretarse como estimaciones preliminares sujetas a variación cuando se incluyan estos elementos.

Asimismo, es necesario considerar que el costo del hidrógeno verde constituye uno de los parámetros más determinantes en la economía del proceso. El precio del H_2 presenta una alta variabilidad en la literatura, con valores reportados entre 2 y 6 USD/kg para condiciones actuales y proyecciones de 1 a 3 USD/kg hacia 2050. Por ello, una evaluación completa debe incluir un análisis de sensibilidad respecto a este parámetro, ya que variaciones en el precio del H_2 pueden modificar significativamente el costo nivelado de producción.

Tabla 5.11: Comparativa de los resultados del análisis económico para ambos procesos.

Proceso	**CAPEX (USD$)**	**OPEX (USD$)**	**LCOACN (USD$/ton)**
Indirecto - SOHIO	24.025.300	12.379.600	84
Directo - Bifuncional	6.430.750	1.554.380	10

Además del costo nivelado, el proceso bifuncional presenta reducciones significativas tanto en inversión inicial (CAPEX) como en costos operativos (OPEX). La disminución del CAPEX de aproximadamente un 73% se asocia a la eliminación de unidades intermedias de separación y reacondicionamiento, mientras que el menor OPEX proviene de la operación simplificada y de la reducción del consumo energético debido también a los equipos eliminados.

La simplificación del proceso productivo, la menor cantidad de equipos y la integración de

funciones catalíticas en una única unidad son los principales factores que explican la mejora económica. Esta integración permite aprovechar el amoníaco generado durante la reacción de síntesis, evitando pérdidas por transporte o almacenamiento intermedio y mejorando de alguna manera la eficiencia del sistema.

Respecto de la sostenibilidad, el proceso bifuncional no solo reduce los costos, sino también la huella ambiental asociada. La menor demanda de energía y el mejor aprovechamiento del hidrógeno implican una reducción directa en las emisiones equivalentes de CO_2, lo que lo alinea con los objetivos de descarbonización de la industria química.

Por otra parte, la disminución del número de equipos y la eliminación del tren de compresión y reacción facilita la escalabilidad industrial del proceso bifuncional. Obteniendo una planta que ocupe una menor superficie y menores tiempos de mantenimiento, los cuales son aspectos relevantes si se quiere considerar su implementación a nivel comercial.

Estos resultados demuestran que la adopción del proceso bifuncional representa una mejora económica y también un avance hacia la producción de acrilonitrilo más eficiente y ambientalmente sostenible.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

El estudio evalua la factibilidad técnico económica de producir acrilonitrilo verde mediante un proceso directo bifuncional que integra la síntesis de amoníaco y la amoxidación de propileno en un solo reactor. Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones en Aspen Plus V14 demuestran que esta alternativa es técnica y económicamente viable frente al proceso tradicional SOHIO.

En relación con el dimensionamiento del mercado del acrilonitrilo se establece que este es un compuesto estratégico con una demanda global superior a los 6 millones de toneladas anuales, impulsada principalmente por las fibras acrílicas y los plásticos de ingeniería tipo ABS y SAN. Las proyecciones de crecimiento estable, con una tasa anual cercana al 4,5%, confirman la relevancia industrial y justifican la búsqueda de rutas de producción alternativas, más eficientes y sostenibles basadas en hidrógeno y amoníaco verde.

En relación con el modelamiento de los procesos, se confirma que la ruta convencional basada en la integración Haber-Bosch/SOHIO presenta una alta demanda energética, una alta complejidad operativa y un uso menor del hidrógeno. Estas características se mantienen incluso bajo condiciones óptimas de operación, lo que refuerza que la tecnología tradicional enfrenta limitaciones difíciles de superar solo mediante ajustes relacionados a temperatura y presión.

El estudio del proceso directo bifuncional permitió demostrar la viabilidad técnica de integrar en un solo reactor la síntesis de NH_3 y la amoxidación de propileno. La configuración propuesta evidencia que el proceso estudiado con carácter bifuncional mantiene buen desempeño según las simulaciones, permitiendo operar a presiones moderadas y manteniendo un buen desempeño global. Este resultado respalda lo innovador de este proceso bifuncional y confirma su potencial como alternativa integrada y simplificada respecto del proceso indirecto.

Los análisis efectuados confirman que la interacción entre ambas etapas genera un efecto de

coordinación que favorece la utilización del hidrógeno, lo que demuestra una ventaja del concepto bifuncional. La etapa de amoxidación impulsa el desplazamiento del equilibrio de síntesis de NH_3, posibilitando una conversión global elevada de H_2, aún en condiciones donde la actividad del catalizador de hierro es limitada. Este comportamiento confirma la hipótesis sobre el mecanismo de arrastre de la reacción de amoxidación.

El análisis de sensibilidad realizado sobre la actividad del catalizador de hierro muestra que el desempeño del sistema bifuncional es robusto frente a pérdidas de actividad catalítica. Mientras exista una generación mínima de NH_3, la etapa de amoxidación es capaz de sostener la conversión global del proceso, lo que confirma la estabilidad operativa del sistema bifuncional propuesto. Lo anterior confirma que la viabilidad del proceso bifuncional depende más de como coexisten ambas funciones catalíticas que del rendimiento de cada catalizador por separado, demostrando potencial para aplicaciones reales. Sin embargo, es importante destacar que esto es solo una representación y se recomienda mayor estudio futuro.

En cuanto al análisis económico comparativo, el proceso bifuncional presenta ventajas indiscutibles. El costo de inversión (CAPEX) se reduce en 73%, desde 24 millones de USD para el proceso SOHIO hasta 6,4 millones de USD para el proceso directo (bifuncional) aproximadamente, lo cual está directamente atribuido a la eliminación del tren de compresión, cantidad de reactores y separadores del ciclo de amoníaco. El costo operacional (OPEX) también disminuye significativamente, de 12,4 a 1,6 millones de USD anuales aproximados, por el menor consumo energético y la mayor eficiencia de materia prima. Estos factores resultan en una reducción del 88% en el costo nivelado de producción para la conversión (LCOACN), pasando de 84 USD$/ton en la ruta SOHIO a 10 USD$/ton en el proceso bifuncional.

Integrando todos los resultados obtenidos a través de la simulación, se puede decir que el proceso bifuncional alcanzó conversiones elevadas a una presión de operación menor, lo cual reduce el consumo energético y aumenta el aprovechamiento del hidrógeno, creando un proceso más eficiente. Esto, en el marco de la sostenibilidad, contribuye al desarrollo de rutas de procesos químicos que se alinean con los objetivos de descarbonización industrial.

Es importante destacar que si bien los resultados son positivos, igualmente se encuentran limitados por los supuestos de equilibrio, catalizador y control térmico. Sin embargo, se obtienen tendencias con fundamentos cinéticos y termodinámicos por lo que el proceso bifuncional representa una alternativa prometedora frente al proceso convencional SOHIO para la producción de acrilonitrilo

6.1 Recomendaciones

Basado en las conclusiones obtenidas de la experimentación desarrollada, se proponen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Se recomienda iniciar el diseño y la validación experimental de un catalizador bifuncional o un sistema de dos catalizadores. El principal riesgo del proceso propuesto es la incompatibilidad de los ambientes operativos: la síntesis de NH_3 (catalizador de Fe) requiere un ambiente reductor, mientras que la amoxidación (catalizador Bi-Mo-O) necesita un ambiente oxidante.
- El modelo utilizó cinéticas de reacciones independientes. Es probable que existan interacciones no contempladas, como la inhibición de sitios activos por la síntesis de subproductos y agua.
- Refinar el cálculo de CAPEX y OPEX incorporando costos de servicios auxiliares, recuperación de subproductos y posibles beneficios económicos por la reducción de emisiones de CO_2.
- Implementar en futuras simulaciones el sistema de separación y purificación del acrilonitrilo, ausente en ambos esquemas actuales. Esto permitiría estimar de forma más realista los requerimientos asociados a la recuperación del acrilonitrilo final.
- Evaluar la cinética ajustada para bajas concentraciones de NH_3 propuesta por Dyson y Simon (1968).

Referencias

Aykan, K. (1968). Reduction of bi203-mo03 catalyst during the ammoxidation of propylene in the absence of gaseous oxygen. Technical report.

Brazdil, J. F. (1991). Acrylonitrile. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, volume 1, pages 180–188. John Wiley Sons, New York, 4th edition.

Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., Murphy, C., and Woodward, P. (2015). *Química: La Ciencia Central*. Pearson Educación, Madrid, España, 12ª edition.

Burgos, S. C., Garau, J., and Pérez, L. M. (2019). Producción de acrilonitrilo. Proyecto final de Ingeniería Química con orientación en Petroquímica, Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, San Rafael, Mendoza, Argentina.

Burrington, J. D., Kartisek, C. T., and Grasselli, R. K. (1984). Mechanism of selective ammoxidation and oxidation of propylene over bismuth molybdate catalysts. *Journal of Catalysis*, 87:363–373.

Canelo Prieto, J. (2002). La producción de acrilonitrilo: Diseño de las secciones de separación de amoniaco y agua en una planta para la producción de 150.000 toneladas/año de acrilonitrilo mediante la reacción entre amoniaco, propileno y aire. Universidad de Sevilla, Escuela Técnica Superior de Ingenieros.

Capurso, T., Stefanizzi, M., Torresi, M., and Camporeale, S. (2022). Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. *Energy Conversion and Management*, 251.

Clark, J. (2023). Le chatelier's principle fundamentals. Accessed: 2025-11-05.

Czuppon, T. A., Knez, S. A., and Rovner, J. M. (1991). Ammonia. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, volume 2, pages 335–361. John Wiley Sons, New York, 4th edition.

Deepa, A., Anusha, R., and Asha, P. (2016). Evaluation on production and economics of acrylonitrile by sohio process.

Erfani, N., Baharudin, L., and Watson, M. (2024). Recent advances and intensifications in haber-bosch ammonia synthesis process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 204:109962.

Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., and Winiwarter, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, 1:636–639.

Franco, A. (2025). Green hydrogen and the energy transition: Hopes, challenges, and realistic opportunities. *Hydrogen*, 6:28.

Gillespie, L. J. and Beattie, J. A. (1930). The thermodynamic treatment of chemical equilib-ria in systems composed of real gases. i. an approximate equation for the mass action function applied to the existing data on the haber equilib-rium. Technical report.

Hopper, J. R., Yaws, C. L., Ho, T. C., and Vichailak, M. (1993). Waste minimization by process modification. Technical report.

IRENA (2022). Innovation outlook: Renewable ammonia.

Jedrzejewski, R. and Lendzion-Bielun, Z. (2018). Reduction process of iron catalyst precursors for ammonia synthesis doped with lithium oxide. *Catalysts*, 8.

Kirk, R. E., Othmer, D. F., Grayson, M., and Eckroth, D., editors (2001). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York, 5th edition. Comprehensive reference work covering chemical processes and industrial technologies.

Marnellos, G. and Stoukides, M. (1997). Ammonia synthesis at atmospheric pressure. *Tetrahedron Lett*, 85:98–100.

Mordor Intelligence (2023). Tamaño del mercado de acrilonitrilo y análisis de participación de tendencias de crecimiento y pronósticos.

Mota, N., Ordoñez, E. M., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., and Navarro, R. M. (2021). Direct synthesis of dimethyl ether from co2: Recent advances in bifunctional/hybrid catalytic systems. *Catalysts*, 11.

Olabi, A. G., Abdelkareem, M. A., Al-Murisi, M., Shehata, N., Alami, A. H., Radwan, A., Wilberforce, T., Chae, K. J., and Sayed, E. T. (2023). Recent progress in green ammonia: Production, applications, assessment; barriers, and its role in achieving the sustainable development goals. *Energy Conversion and Management*, 277.

Pal, A., Kakran, S., Kumar, A., Ben Youssef, A., Singh, U. P., and Sidhu, A. (2024). Powering squarely into the future: A strategic analysis of hydrogen energy in quad nations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49:16–41.

Peng, D.-Y. and Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1):59–64.

Rouwenhorst, K. H., Krzywda, P. M., Benes, N. E., Mul, G., and Lefferts, L. (2020). *Ammonia Production Technologies*, pages 41–83. Elsevier.

Rusdan, N. A., Timmiati, S. N., Isahak, W. N. R. W., Yaakob, Z., Lim, K. L., and Khaidar, D. (2022). Recent application of core-shell nanostructured catalysts for co2 thermocatalytic conversion processes. *Nanomaterials*, 12(21).

Schmidt, L. D. (2005). *The Engineering of Chemical Reactions*. Oxford University Press, New York, 2nd edition.

Singh, C. P. P. and Saraf, D. N. (1979). Simulation of ammonia synthesis reactors. Technical report.

Sonker, M., Tiwary, S. K., Shreyash, N., Bajpai, S., Ray, M., Kar, S. K., and Balathanigaimani, M. (2022). Ammonia as an alternative fuel for vehicular applications: Paving the way for adsorbed ammonia and direct ammonia fuel cells. *Journal of Cleaner Production*, 376:133960.

Stryjek, R. and Vera, J. H. (1986). Prsv: An improved peng–robinson equation of state for polar fluids and their mixtures. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(2):323–333.

Thomsen, V. B. E. (2000). Lechâtelier's principle in the sciences. *Journal of Chemical Education*, 77(2):173–178. Spectro Analytical Instruments, 160 Authority Drive, Fitchburg, MA 01420.

Yu, S., Xiang, T., Alharbi, N. S., Al-aidaroos, B. A., and Chen, C. (2023). Recent development of catalytic strategies for sustainable ammonia production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 62:65–113.

Zamljen, A. and Likozar, B. (2024). Catalytic reactor-utilized ammonia adsorption, absorption, and storage materials: Mechanism, nanostructure, and ab initio design. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12(48):17417–17436.

Zhang, J., Hu, W., Li, Y., Savoy, A., Sun, J., Chi, T. Y., and Wang, Y. (2024). Advances in the catalytic production of acrylonitrile.

Apéndice A

Tablas de distribución de productos

A.1 Distribución de productos en el proceso indirecto (SOHIO)

En el caso del proceso indirecto, la tabla presentadas en este anexo resume de manera detallada la distribución de productos obtenida en la etapa de amoxidación de propileno bajo las condiciones óptimas seleccionadas para el proceso SOHIO. Estos datos complementan la Figura 5.11 y permiten visualizar con mayor precisión las proporciones relativas de acrilonitrilo (ACN) y sus principales subproductos, tales como agua, monóxido y dióxido de carbono, acroleína, acetonitrilo y ácido cianhídrico.

Tabla A.1: Distribución de productos en el proceso indirecto (SOHIO) expresada en ton/año.

Producto	Flujo (ton/año)
H_2O	152157
ACN	90414
CO	22279
CO_2	36061
C_2H_3N	4272
C_3H_4O	43
HCN	20414
Total	325640
%ACN	52%

A.2 Distribución de productos en el proceso bifuncional

En el caso del proceso directo bifuncional, las tablas incluidas en este anexo presentan la distribución detallada de productos obtenidos para distintos valores del factor de desactivación α. Estos datos complementan la Figura 5.12 y permiten analizar cómo la composición del efluente del reactor bifuncional varía en función de la pérdida de actividad del catalizador de síntesis de amoníaco.

Tabla A.2: Distribución de productos en el proceso directo bifuncional (400°C, 10 bar) para distintos valores del factor de desactivación α.

Producto (ton/h)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
H_2O	3804	186595	186570	186569	186563	186558	186595	186568	186581	186577	186552
ACN	813	118377	118374	118370	118328	118330	118371	118365	118371	118378	118333
CO	279	23151	23143	23144	23158	23156	23154	23146	23148	23144	23153
CO_2	481	39589	39575	39576	39601	39596	39593	39580	39584	39576	39591
C_2H_3N	60	8710	8710	8710	8706	8707	8710	8709	8710	8710	8707
C_3H_4O	6836	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
HCN	263	20457	20449	20450	20465	20463	20460	20452	20454	20450	20460
Total (ton/h)	100293	1682593	3174893	3174880	3174896	3174793	3175376	3174886	3175105	3175003	3174683
%ACN	9%	56%	56%	56%	56%	56%	56%	56%	56%	56%	56%