

Trabajo Fin de Grado

Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Sistemas de producción de potencia utilizando
amoníaco y su aplicación ciclos combinados

Autor: Miguel Ángel Castro Espinosa

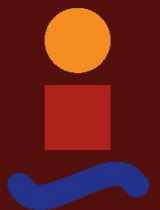
Tutor: Ricardo Chacartegui Ramírez

Dpto. Ingeniería Energética

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Sistemas de producción de potencia utilizando amoníaco y su aplicación a ciclos combinados

Autor:
Miguel Ángel Castro Espinosa

Tutor:
Ricardo Chacartegui Ramírez

Dpto. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021

Trabajo Fin de Grado: Revisión del estado del arte de sistemas utilizando amoniaco y aplicación a un ciclo combinado

Autor: Miguel Ángel Castro Espinosa

Tutor: Ricardo Chacartegui Ramírez

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

A mi familia, por haber dedicado gran parte de su tiempo, esfuerzo y recursos a la hora de educarme y formarme tanto académicamente como personalmente. Por haberme apoyado en todas las decisiones que he ido tomando a lo largo de mi vida. Al fin y al cabo, soy la persona que soy gracias a vosotros.

A mis compañeros, en especial a Manuel, Antonio y Alberto, por habernos ayudado en los momentos más difíciles y haber disfrutado en los momentos más felices. Gracias por formar parte de una de las etapas más importantes de mi vida.

A Ricardo Chacartegui, por haberme guiado durante el desarrollo de este trabajo. Sus indicaciones han sido fundamentales para alcanzar los objetivos propuestos.

Resumen

El amoníaco es uno de los productos químicos más transportados en el mundo, sus características le convierten en un vector energético de por sí y de generación hidrógeno. Aunque sus aplicaciones originales se encuentran en la industria química y la agricultura, su aplicación en diferentes campos, como en el de la energía, es campo actual de investigación. A pesar de que se caracteriza por ser tóxico y corrosivo, la amplia experiencia a gran escala industrial de su síntesis, transporte y utilización parecen reducir los riesgos de su uso a gran escala en nuevos sectores, como podría ser el de la energía.

Este trabajo está enfocado hacia la utilización del amoníaco como una fuente alternativa de combustible, libre de carbono, que no genera emisiones y que asistirá la transición para obtener una energía más limpia. Se repasarán algunas de las aplicaciones en las que ya se está utilizando, así como otras con prometedores resultados en etapas tempranas. Se ahonda en la idea del amoníaco en sistemas de generación, haciendo hincapié en la particularidad de su combustión, así como en la influencia de diferentes parámetros sobre la misma.

Se aborda el modelado y simulación de su proceso de síntesis Haber-Bosch, desde la obtención de los productos necesarios para el mismo hasta la obtención del producto final. Por último, se desarrolla estudio sobre la posible aplicación a un ciclo combinado, en el que elaboraremos un exhaustivo análisis sobre las ventajas y desventajas de su empleo. Todas estas simulaciones han sido ejecutadas con el programa Aspen Hysys.

Abstract

Ammonia is one of the most transported chemicals in the world, its characteristics make it an energy carrier and a hydrogen generator. Although its original applications are in the chemical industry and agriculture, its application in different fields, such as energy, is a current field of research. Although it is characterised by being toxic and corrosive, the extensive experience of its synthesis, transport and use on a large industrial scale seems to reduce the risks of its large-scale use in new sectors, such as energy.

This work focuses on the use of ammonia as an alternative, carbon-free, emission-free fuel source that will assist the transition to cleaner energy. It will review some of the applications in which it is already being used, as well as others with promising early-stage results. The idea of ammonia in generation systems is explored in depth, with emphasis on the particularity of its combustion, as well as the influence of different parameters on it.

The modelling and simulation of the Haber-Bosch synthesis process is addressed, from obtaining the necessary products to obtaining the final product. Finally, a study is carried out on the possible application to a combined cycle, in which an exhaustive analysis of the advantages and disadvantages of its use is carried out. All these simulations have been carried out with the Aspen Hysys programme.

Índice

Agradecimientos	VII
Resumen	VIII
Abstract	IX
Índice	X
Índice de tablas	XIII
Índice de figuras	XIV
Notación	XVI
1 Introducción	1
2 Estado del arte	4
2.1 <i>Fluido de trabajo</i>	4
2.2 <i>Pilas de combustible</i>	6
2.3 <i>Motores de combustión interna</i>	7
2.4 <i>Turbinas de gas</i>	9
3 Producción de amoníaco	12
3.1 <i>Generación de hidrógeno</i>	13
3.1.1 Proceso	13
3.1.2 Validación	16
3.1.3 Simulación	17
3.2 <i>Generación de nitrógeno</i>	19
3.2.1 Proceso	19
3.2.2 Validación	22
3.2.3 Simulación	23
3.3 <i>Haber-Bosch</i>	24
3.1.1 Proceso	24
3.1.2 Validación	27
3.1.3 Simulación	28
4 Combustión de amoníaco	31
4.1 <i>Combustión</i>	31
4.2 <i>Efecto de diferentes parámetros en la combustión</i>	35
5 Aplicación a un ciclo combinado	42
5.1 <i>Integración</i>	42
5.1.1 Producción de amoníaco	42
5.1.2 Ciclo combinado	45
5.2 <i>Proceso</i>	46

5.3	<i>Validación</i>	49
5.4	<i>Simulación</i>	50
6	Conclusiones	54
7	Bibliografía	55

Índice de Tablas

Tabla 1-1 Parámetros característicos del amoníaco	2
Tabla 2-1 Comparación de diferentes combustibles en motores de combustión interna	9
Tabla 3-1 Composiciones molares a la entrada y salida del reactor. Aspen Hysys	14
Tabla 3-2 Parámetros más importantes de las corrientes utilizadas para la generación de hidrógeno	15
Tabla 3-3 Composiciones de las corrientes utilizadas en la generación de hidrógeno	16
Tabla 3-4 Validación del proceso de generación de hidrógeno con (1). Aspen Hysys	16
Tabla 3-5 Parámetros más importantes de las corrientes utilizadas para la generación de nitrógeno	21
Tabla 3-6 Composiciones de las corrientes utilizadas en la generación de nitrógeno	22
Tabla 3-7 Validación del proceso de generación de nitrógeno (2)	22
Tabla 3-8 Comparación de la composición de la corriente de alimentación	23
Tabla 3-9 Composición molar de la corriente a la salida del reactor	25
Tabla 3-10 Parámetros más importantes de las corrientes utilizadas en el proceso Haber-Bosch.	26
Tabla 3-11 Composiciones de las corrientes utilizadas en el proceso Haber-Bosch.	27
Tabla 3-12 Validación del proceso Haber-Bosch con (3). Aspen Hysys	27
Tabla 4-1 Fracciones molares de los reactivos para relaciones de equivalencia de 0,7 a 1,2	36
Tabla 5-1 Condiciones de la corriente de mezcla de nitrógeno e hidrógeno	45
Tabla 5-2 Temperatura de entrada y salida de las corrientes en el intercambiador	48
Tabla 5-3 Parámetros más importantes de las corrientes utilizadas en el ciclo combinado	48
Tabla 5-4 Composiciones molares de las corrientes utilizadas en el ciclo combinado	49
Tabla 5-5 Validación del ciclo combinado con (16). Aspen Hysys	49
Tabla 5-6 Potencia de los diferentes equipos del ciclo combinado	50
Tabla 5-7 Rendimientos del ciclo Brayton, ciclo Rankine y ciclo combinado	52
Tabla 5-8 Propiedades más características del ciclo combinado	53

Índice de Figuras

Figura 1.1 Comparación de las densidades energéticas volumétrica y gravimétrica.	2
Figura 2.1 Uso del amoníaco en diferentes aplicaciones	4
Figura 2.2 Ciclo Kalina	5
Figura 2.3 Pila de combustible	7
Figura 2.4 Velocidad y potencia del motor con diferentes combustibles	8
Figura 2.5 AmVeh con motor basado en amoníaco	9
Figura 2.6 Test de turbina de gas utilizando amoníaco. SPG Advanced Propulsion and Energy	10
Figura 2.7 Microturbina de gas utilizando amoníaco	11
Figura 3.1 Esquema representativo del proceso Haber-Bosch	12
Figura 3.2 Reformado de vapor. WGSR. Aspen Hysys	13
Figura 3.3 Cambio de fase de hidrógeno de vapor a líquido. Aspen Hysys	14
Figura 3.4 Proceso de generación de hidrógeno mediante un WGSR. Aspen Hysys	15
Figura 3.5 Variación de la temperatura en el reactor variando la temperatura del vapor de entrada	17
Figura 3.6 Variación de la temperatura en el reactor variando la temperatura del CO de entrada	18
Figura 3.7 Variación de la composición de hidrógeno con la temperatura del separador	18
Figura 3.8 Variación del caudal molar de hidrógeno con la temperatura del separador	19
Figura 3.9 Separación y disminución de la temperatura de la corriente de gas natural. Aspen Hysys	20
Figura 3.10 Columna de destilación y posterior separación de las distintas corrientes. Aspen Hysys	20
Figura 3.11 Destilación criogénica de gas natural y obtención de nitrógeno líquido. Aspen Hysys	21
Figura 3.12 Comparación de la potencia intercambiadores previos a la torre de destilación.	24
Figura 3.13 Entrada al reactor. Haber-Bosch. Aspen Hysys	25
Figura 3.14 Proceso Haber-Bosch. Aspen Hysys	26
Figura 3.15 Composición de NH ₃ ante la variación del ratio de presión 2:1. Aspen Hysys	28
Figura 3.16 Caudal de NH ₃ ante la variación del ratio de presión 1:2. Aspen Hysys	29
Figura 3.17 Composición de NH ₃ ante la variación en la temperatura de salida. Aspen Hysys	30
Figura 3.18 Caudal de NH ₃ ante la variación en la temperatura de salida. Aspen Hysys	30
Figura 4.1 Densidad volumétrica y gravimétrica de hidrógeno	31
Figura 4.2 Emisiones NO _x y NH ₃ a la salida de la cámara de combustión	32
Figura 4.3 Velocidad de combustión laminar en función de la relación de equivalencia	33
Figura 4.4 Velocidad de combustión laminar en función de la fracción de hidrógeno presente en el Combustible	33
Figura 4.5 Velocidad de combustión laminar variando la concentración de NH ₃ en el combustible	34
Figura 4.6 Posibles caminos para la oxidación del NH ₃ . <i>Miller et al.</i>	35
Figura 4.7 Velocidad de combustión laminar en función del ratio de equivalencia	36

Figura 4.8 Fracciones molares de NO en función del ratio de equivalencia	37
Figura 4.9 Temperatura adiabática de la llama en función del ratio de equivalencia	37
Figura 4.10 Velocidad de combustión laminar en función de distintas relaciones de compresión	38
Figura 4.11 Temperatura adiabática de la llama en función de distintas relaciones de compresión	38
Figura 4.12 Fracciones molares de NO en función de distintas relaciones de compresión	39
Figura 4.13 Velocidad de combustión laminar en función de la presión y temperatura	40
Figura 4.14 Temperatura adiabática de la llama en función de la presión y la temperatura	40
Figura 4.15 Fracciones molares de NO en función de la presión y la temperatura	41
Figura 5.1 Potencia eléctrica instalada en la península en 2019	42
Figura 5.2 Mezcla de las corrientes de salida en los procesos de generación de hidrógeno y nitrógeno	44
Figura 5.3 Pretratamiento de la corriente de alimentación al proceso Haber-Bosch	45
Figura 5.4 Condiciones del amoníaco a la salida del proceso Haber-Bosch	46
Figura 5.5 Integración del proceso Haber-Bosch con el ciclo combinado	46
Figura 5.6 Ciclo combinado. Aspen Hysys	47
Figura 5.7 Intercambiador de calor. Ciclo Rankine. Ciclo combinado	47
Figura 5.8 Consumo de energía en los diferentes equipos de un ciclo combinado	51

Notación

MJ/kg	Unidad de densidad energética gravimétrica
MJ/l	Unidad de densidad energética volumétrica
MPa	Unidad de presión
NH ₃	Amoníaco
H ₂ O	Agua
H ₂	Hidrógeno
N ₂	Nitrógeno
NO _x	Óxido de nitrógeno
MCI	Motores de combustión interna
WGSR	Water gas shift reactor
CO	Monóxido de carbono
ϕ	Relación de equivalencia

1 INTRODUCCIÓN

El amplio uso de combustibles fósiles en diferentes sectores (transporte, industrial, residencial, comercial, etc), ha generado problemas importantes para el medio ambiente y el bienestar. Para reducir los efectos nocivos de los combustibles fósiles, es necesario desarrollar combustibles y soluciones sostenibles (4).

Entre las soluciones posibles, encontramos las fuentes renovables, como la energía eólica y la energía solar. Sin embargo, estas fuentes son intermitentes y es necesario almacenar la energía. Aunque las baterías pueden proporcionar un almacenamiento de hasta unos días, se necesitan sistemas de almacenamiento a gran escala y con capacidad estacional, como podrían ser los basados en energía química. En la actualidad, el mundo depende principalmente de los productos químicos basados en el carbono para la producción de electricidad, lo que se denomina la economía del carbono y cuya posible alternativa es la economía del hidrógeno (5).

El almacenamiento químico de energía puede considerarse a través del hidrógeno o derivados del hidrógeno neutros en carbono. Un ejemplo es el amoníaco, que se ha identificado como un combustible sostenible para aplicaciones móviles y remotas, además de su capacidad para almacenar hidrógeno de una forma segura y eficiente. Al igual que el hidrógeno sintetizado, el amoníaco es un producto que puede obtenerse a partir de combustibles fósiles, biomasa u otras fuentes renovables como la eólica y la fotovoltaica.

El amoníaco es considerado por muchos como una fuente alternativa de combustible libre de carbono que no genera emisiones de CO₂. Las ventajas medioambientales del amoníaco lo convierten en un candidato ideal para ser una alternativa de combustible prometedora en el futuro próximo, a pesar de algunas de sus limitaciones. El posible uso del amoníaco como fuente de combustible para los generadores requerirá algunos cambios de diseño y sustitución de materiales. Esta conversión conlleva algunos retos que, si se superan, harán viable el uso del amoníaco en un generador convencional. Los principales retos están relacionados con la alta temperatura de autoignición, la presión, la corrosión, la refrigeración y las emisiones de NO_x (6).

El amoníaco producido a partir de fuentes renovables tiene las siguientes propiedades (7):

1. Está libre de carbono, no tiene ningún efecto directo sobre los gases de efecto invernadero, y puede sintetizarse con un proceso totalmente libre de carbono a partir de fuentes de energía renovables.
2. Tiene una densidad energética alrededor de 20 MJ/kg, comparable a la de los combustibles fósiles en uso actualmente.

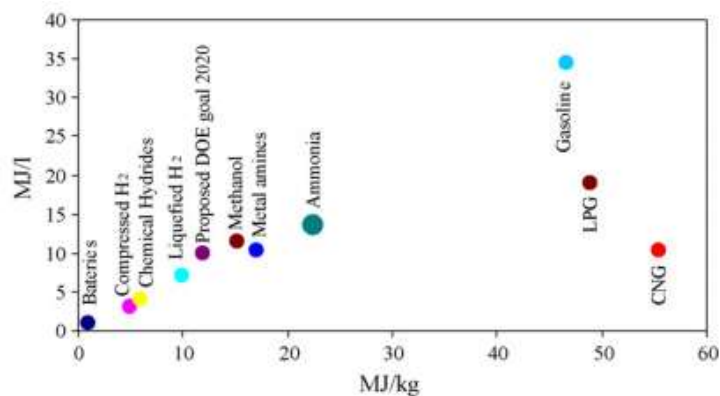


Figura 1.1 Comparación de las densidades energéticas volumétrica y gravimétrica.

Fuente: (4)

3. Se puede convertir fácilmente en líquido por compresión a 0,8 MPa y a temperatura ambiente.
4. Ya existe una infraestructura establecida y fiable para el almacenamiento y distribución de amoníaco (incluyendo oleoductos, ferrocarriles, carreteras, barcos...); en la actualidad se producen y transportan anualmente unos 180 millones de toneladas de NH₃.
5. Una ventaja importante del amoníaco sobre el hidrógeno es su menor coste por unidad de energía almacenada, es decir durante 182 días el almacenamiento de amoníaco costaría 0,54 \$/kg-H₂ frente a los 14,95 \$/kg-H₂ del almacenamiento de hidrógeno puro (7).

En la siguiente tabla se muestran los parámetros más característicos del amoníaco:

TEMPERATURA DE EBULLICIÓN A 1 ATM	-33,4 °C
PRESIÓN DE CONDENSACIÓN A 25 °C	9,9 atm
PODER CALORÍFICO INFERIOR	18,6 MJ/kg
LÍMITE DE INFLAMABILIDAD	0,63-1,4
TEMPERATURA DE LLAMA ADIABÁTICA	1800 °C
VELOCIDAD MÁX. DE COMBUSTIÓN LAMINAR	0,07 m/s
TEMPERATURA MÍNIMA DE AUTOIGNICIÓN	650 °C
TEMPERATURA DE CONGELACIÓN	-77,5 °C
CALOR DE VAPORIZACIÓN	1371 kJ/kg
DENSIDAD	0,73 kg/m ³
COEFICIENTE DE DILATACIÓN ADIABÁTICA	1,32
OCTANAJE	130
VISCOSIDAD DINÁMICA	9,9 x 10 ⁻⁵ P
MÍNIMA ENERGÍA DE IGNICIÓN	8 MJ

Tabla 1-1: Parámetros característicos del amoníaco

Observando las diferentes características que presenta el amoníaco, se entiende el interés en desarrollar sistemas que lo utilicen como fuente principal o secundaria. A continuación, se expondrán brevemente diferentes aproximaciones para el uso del amoníaco en la industria de la energía hasta día de hoy.

2 ESTADO DEL ARTE

Actualmente son muchos los estudios que se están realizando en torno a la idea de aplicar el amoníaco como fuel sostenible. Sus características le hacen ser uno de los principales candidatos para la transición hacia la generación de energía más limpia con el fin de cumplir los objetivos propuestos en diferentes tratados para el futuro cercano.

En este capítulo se profundiza sobre el estado del arte de las tecnologías más importantes en cuanto al uso de amoníaco. Cabe destacar que muchas de estas tecnologías no son más que modelos o experimentos sobre los que se está estudiando la aplicación del amoníaco para su uso futuro.

En la siguiente figura se observa como el amoníaco es utilizado en muchos campos de la industria para aplicaciones muy diversas como la generación de electricidad, el transporte, la refrigeración...

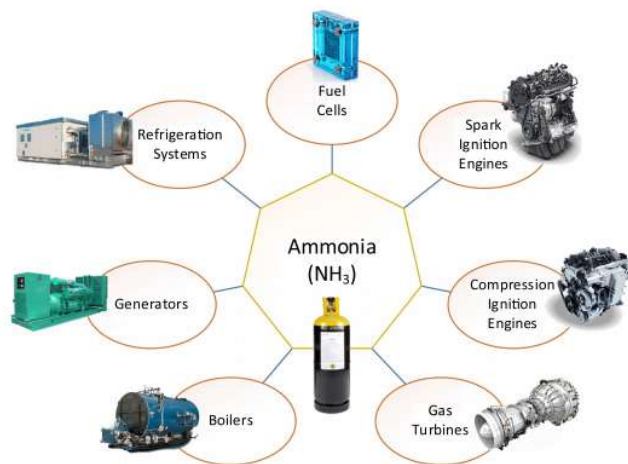


Figura 2.1: Uso del amoníaco en diferentes aplicaciones

Fuente: (6)

A continuación, se muestran algunas de las aplicaciones que se encuentran presentes o en desarrollo en la industria.

2.1 FLUIDO DE TRABAJO:

En 1984, Alexander Kalina desarrolló un ciclo para ser utilizado como ciclo de fondo en lugar del ciclo Rankine en centrales eléctricas de ciclo combinado y demostró que el ciclo puede alcanzar mayor eficiencia que el ciclo Rankine para la recuperación de calor. La esencia del ciclo es el uso de una mezcla de amoníaco y agua cuyo cambio de composición afecta a las propiedades termodinámicas y de transporte de la mezcla.

Dado que la temperatura de ebullición del amoníaco es inferior a la del agua, puede utilizarse para la recuperación de calor de bajo grado. Además, los diseños de las turbinas de vapor pueden seguir utilizándose con esta mezcla debido a la proximidad del peso molecular entre el agua y el amoníaco. El uso del ciclo Kalina con este fluido de trabajo amoníaco-agua puede aportar hasta un 20% de mejora en comparación con otros ciclos (6).

En la siguiente figura se puede observar el ciclo Kalina en el que se diferencian tres zonas de concentración de amoníaco: concentración baja, intermedia y alta (indicadas en la figura con los colores azul, verde y rojo respectivamente).

El vapor húmedo (1) que sale del absorbedor, a la concentración intermedia, se enfría en el condensador y se transforma en líquido saturado (2). Posteriormente, éste es llevado hasta la presión del evaporador solar (ES), por la bomba, y se transforma en líquido subenfriado (3). El líquido subenfriado es precalentado por el regenerador en donde absorbe calor sensible acercándose a la temperatura de saturación (4). El líquido subenfriado, precalentado en el regenerador, es enviado al ES donde se transforma en vapor húmedo (5). El vapor húmedo entra al separador, en donde se separa el vapor saturado (6) (concentración alta, rico en amoníaco) del líquido saturado (7) (concentración baja, pobre en amoníaco). El vapor saturado (6) pasa al sobrecalentador y se transforma en vapor sobrecalentado (10) mediante una fuente de calor externa. Luego, el vapor sobrecalentado se expande en la turbina para generar electricidad por medio de un generador eléctrico. Por otro lado, el líquido saturado (7) se enfría en el regenerador saliendo como líquido subenfriado (8). El líquido subenfriado (8) sufre una pérdida de carga en el difusor y sale como líquido subenfriado a la presión del condensador (9). Por último, el vapor húmedo (11) proveniente de la turbina es mezclado en el absorbedor con el líquido subenfriado que viene del difusor (9), produciéndose vapor húmedo (1), a la concentración intermedia de la mezcla. (8)

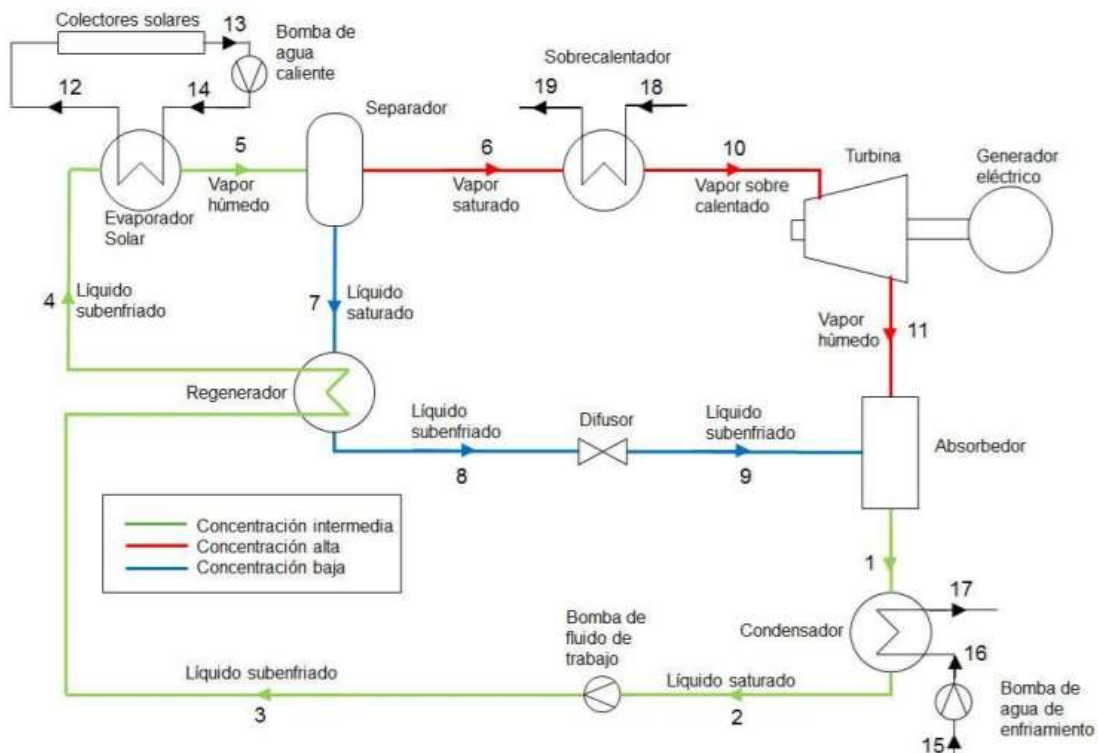


Figura 2.2: Ciclo Kalina

Fuente: (8)

Una vez conocido el funcionamiento y esquema del ciclo Kalina cabe destacar que la termodinámica necesaria para resolver este ciclo es más complicada que para un ciclo Rankine, porque el fluido de trabajo es una mezcla binaria en vez de una sustancia pura. A pesar de que el ciclo Kalina se inventó hace tres décadas, siguen siendo muy pocas plantas en el mundo las que lo han implementado. (8)

En 2009 se instaló, en Unterhaching (sur de Alemania), una planta que produce 3,4 MW de energía eléctrica y 38 MW de energía de calefacción para el municipio local (9).

2.2 PILAS DE COMBUSTIBLE:

La generación de electricidad mediante pilas de combustible se considera una fuente limpia de producción de energía. En la actualidad, el hidrógeno es el principal combustible para la tecnología de las pilas de combustible. Sin embargo, para superar los inconvenientes del hidrógeno, se puede utilizar el amoníaco como combustible alternativo. La incorporación del amoníaco como combustible para las pilas de combustible se ha considerado en varios estudios. En la utilización del amoníaco como combustible para las pilas de combustible, puede descomponerse en nitrógeno e hidrógeno de forma externa o puede introducirse directamente en la pila.

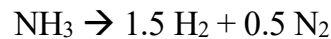
Las pilas de combustible (FC) que utilizan amoníaco también se han estudiado ampliamente para la generación de energía estacionaria y como fuentes de energía para el transporte. Aunque la mayoría de las pilas desarrolladas hasta la fecha se basan en el hidrógeno como combustible, se reconoce que el almacenamiento de hidrógeno para estos fines sigue siendo difícil y caro. Por ello, el almacenamiento químico del hidrógeno en otros combustibles líquidos podría ofrecer una solución para el almacenamiento de energía química de alta densidad. El metanol, el etanol, el n-octano, el amoníaco y el metano son candidatos potenciales para suministrar hidrógeno a estas pilas de combustible.

Las investigaciones realizadas con amoníaco, que se somete a un craqueo térmico dentro de una pila de combustible de alta temperatura para producir hidrógeno y nitrógeno en el ánodo, han demostrado que la cantidad máxima de trabajo que puede obtenerse del amoníaco es ~ 0.33 MJ/molNH₃, un valor que es similar al de otros combustibles más convencionales, es decir, metano, n-octano, metanol, etc (7).

En la siguiente figura se puede observar una representación del funcionamiento de una pila de combustible.

En el lado del cátodo de la pila de combustible se introduce oxígeno puro o aire. En la interfaz entre el cátodo y el electrolito, se produce la reducción del oxígeno a iones de oxígeno. Estos iones pasan a través del electrolito y se produce una reacción electroquímica con el hidrógeno en la interfaz del ánodo y el electrolito para producir vapor de agua. El hidrógeno se produce por descomposición térmica del combustible amoníaco. El amoníaco se introduce en la pila de

combustible por el lado del ánodo, donde sufre una descomposición térmica en presencia de un catalizador.



El hidrógeno gaseoso producido como resultado de esta descomposición se difunde hasta la interfaz entre el ánodo y el electrolito, donde reacciona electroquímicamente con los iones de oxígeno para formar vapor de agua. El vapor de agua producido, el gas nitrógeno, el combustible amoníaco sin reaccionar y el gas hidrógeno salen de la pila de combustible (10).

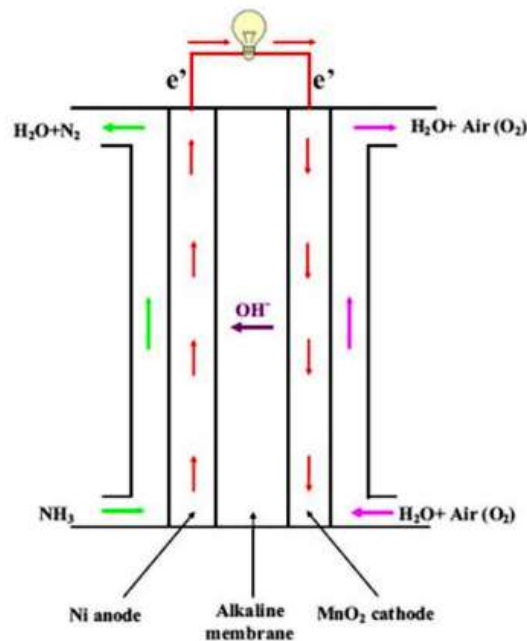


Figura 2.3: Pila de combustible

Fuente: (7)

2.3 MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA:

Como se ha descrito anteriormente, el amoníaco también puede utilizarse como combustible para motores de combustión interna (MCI). Con respecto a otros combustibles alternativos como el etanol, el metanol, el hidrógeno y las mezclas de gasolina y gasóleo, el alto octanaje del amoníaco (~130) puede mejorar las propiedades de combustión y reducir efectos indeseables. Sin embargo, hay que reconocer que, debido a la naturaleza corrosiva del amoníaco, los componentes de latón o cobre deben eliminarse del sistema para evitar problemas de operación.

Como se ha presentado anteriormente, la mezcla de amoníaco con otros combustibles se ha considerado una de las mejores soluciones para mejorar la combustión del amoníaco en los motores de combustión interna. Se ha demostrado que se puede conseguir un alto rendimiento utilizando la mezcla de amoníaco/gasolina, un convertidor catalítico de tres vías capaz de limpiar

las emisiones en condiciones estequiométricas y ricas en distancias cortas y largas. También se ha intentado sustituir el diésel por diésel/amoniaco, mostrando resultados prometedores con la modificación de los motores diésel actuales. Algunos de los resultados demostraron que se podía alcanzar el par máximo del motor utilizando diferentes combinaciones de diésel y amoniaco, con una reducción del CO₂ para la misma potencia de par para el aumento sistemático del NH₃.

En la siguiente figura se puede observar cómo varía la potencia al aumentar la velocidad del motor para diferentes combustibles. La curva azul corresponde a un motor utilizando diésel, la curva roja a uno utilizando dimetiléter y tanto la verde como la morada a uno utilizando una mezcla de amoniaco y dimetiléter (20% de amoniaco y 40% de amoniaco respectivamente).

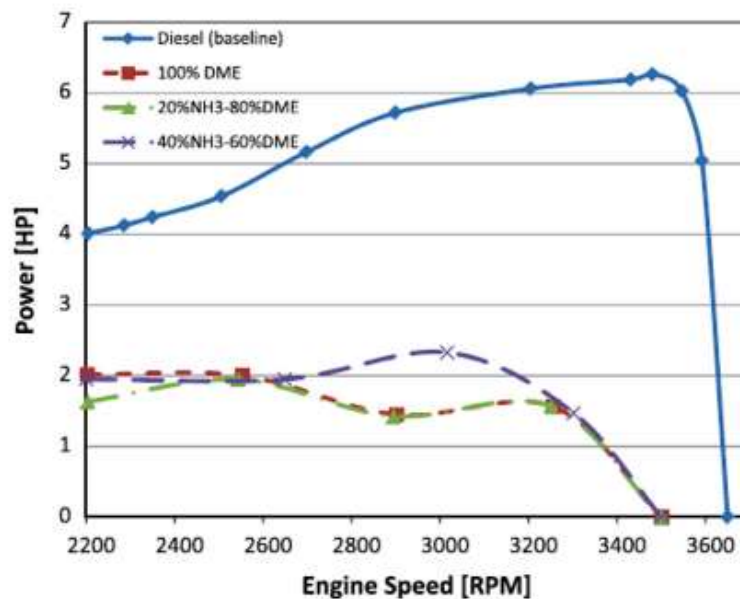


Figura 2.4: Velocidad y potencia del motor con diferentes combustibles

Fuente: (7)

Además, se generan menores emisiones de NO_x para mezclas de combustible con amoniaco que no superan el 60% de NH₃. También se han intentado combinaciones como gasolina/amoniaco y etanol/amoniaco, e incluso oxígeno puro utilizando 100% de amoniaco, demostrando que estas mezclas de combustible pueden proporcionar elevadas potencias en condiciones estables, aunque condicionadas principalmente por las emisiones de NO_x.

Uno de los conceptos nuevos más interesantes para la tecnología de motores alimentados con amoniaco es el AmVeh, Fig. 2.5, desarrollado por el Instituto Coreano de Investigación Energética (KIER), que consiste en convertir las flotas de vehículos existentes en vehículos con un 70% de NH₃ y un 30% de gasolina. Los desarrolladores han convertido una unidad de gasolina añadiendo un sistema de control y eliminando los metales corrosivos que contienen cobre, concretamente el llamado "metal amarillo" de alto contenido en zinc. Si el sistema se instalara en el 20% de las flotas actuales de Corea, el país podría reducir las emisiones de CO₂ en 10 millones de toneladas anuales, lo que contribuiría a sus futuros objetivos de mitigación del cambio climático (7).

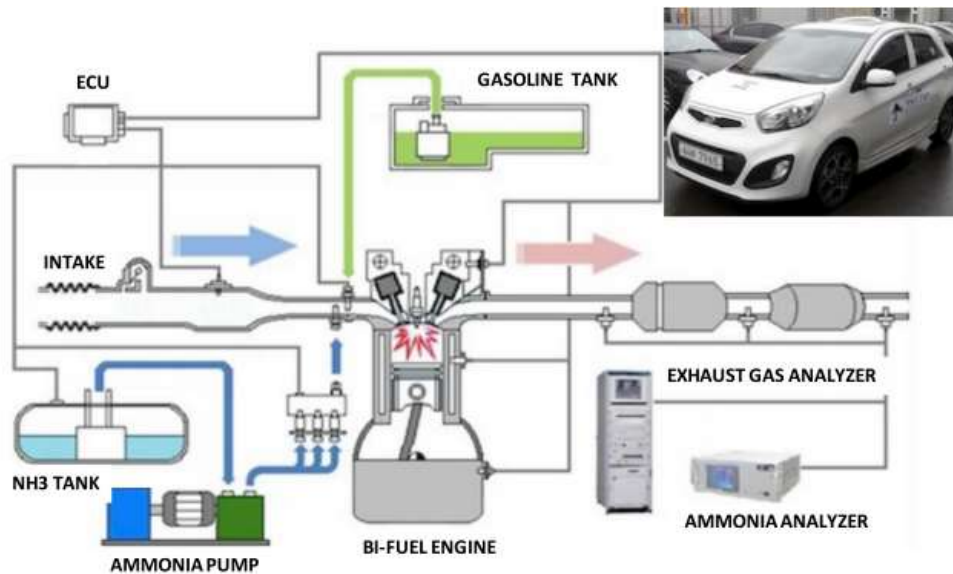


Figura 2.5: AmVeh con motor basado en amoníaco

Fuente: (7)

En la siguiente tabla se comparan diferentes combustibles en cuanto al porcentaje de efecto de refrigeración, el precio de este para cien kilómetros y el rango de distancia capaz de alcanzar.

<i>Fuel</i>	<i>Efecto de refrigeración (%)</i>	<i>\$/100km</i>	<i>Rango (km)</i>
Gasolina	24	6,06	825
Gas natural	28	6,84	292
Gas licuado del petróleo	28	5,10	531
Amoníaco	44	1,57	592

Tabla 2-1: Comparación de diferentes combustibles en motores de combustión interna

Fuente: (7)

Como se puede observar, el amoníaco es un candidato prometedor en cuanto al coste ya que su precio es menor que el de otros combustibles, así como el ahorro gracias al efecto de la refrigeración también habría que tenerlo en cuenta. Aun así, la gasolina sigue siendo el mejor combustible en cuanto al rango de distancia que es capaz de alcanzar.

2.4 TURBINAS DE GAS:

La turbina de gas es otro dispositivo de generación de energía que ofrece beneficios potenciales a través de la alimentación de amoníaco. Por lo tanto, una cámara de combustión de turbina de gas que quema una combinación de NH_3 y otros combustibles con emisiones y características de combustión controladas es muy deseable.

Las primeras investigaciones sobre el desarrollo de turbinas de gas alimentadas con amoníaco se llevaron a cabo durante los años sesenta. Esos estudios demostraron que la energía de ignición del amoníaco era considerablemente superior a la de los combustibles fósiles debido a la baja reactividad del amoníaco. Además, en condiciones estequiométricas, la distancia de apagado para el amoníaco-aire (6,7 mm) era 3,5 mayor que para el propano, y el amoníaco arde en rangos de relación de equivalencia más estrechos.

En 1991, el generador de energía italiano ENEL emprendió un programa de investigación que incluía el amoníaco para la generación de energía. Sus conclusiones condujeron a un rendimiento positivo en la producción de energía que se vio comprometida por la elevada emisión de NOx.

Más recientemente, se han llevado a cabo varios enfoques diferentes para utilizar el amoníaco como combustible flexible en las turbinas de gas, y la mayoría de ellos han constatado que las emisiones son la principal limitación de estas tecnologías. SPG Advanced Propulsion and Energy, es una de las pocas empresas que afirman estar cerca del desarrollo de sistemas comerciales como se observa en la Fig 2.6. Han presentado una serie de documentos que resumen los principales retos para el desarrollo de una tecnología fiable. Éstos son: a) temperaturas de llama más bajas y cinética más lenta del NH₃; b) combustión inestable; c) vaporización fiable del amoníaco para mejorar la eficiencia; d) pre-cracking de la molécula necesario para aumentar la velocidad de la llama y los ratios de combustión (7).

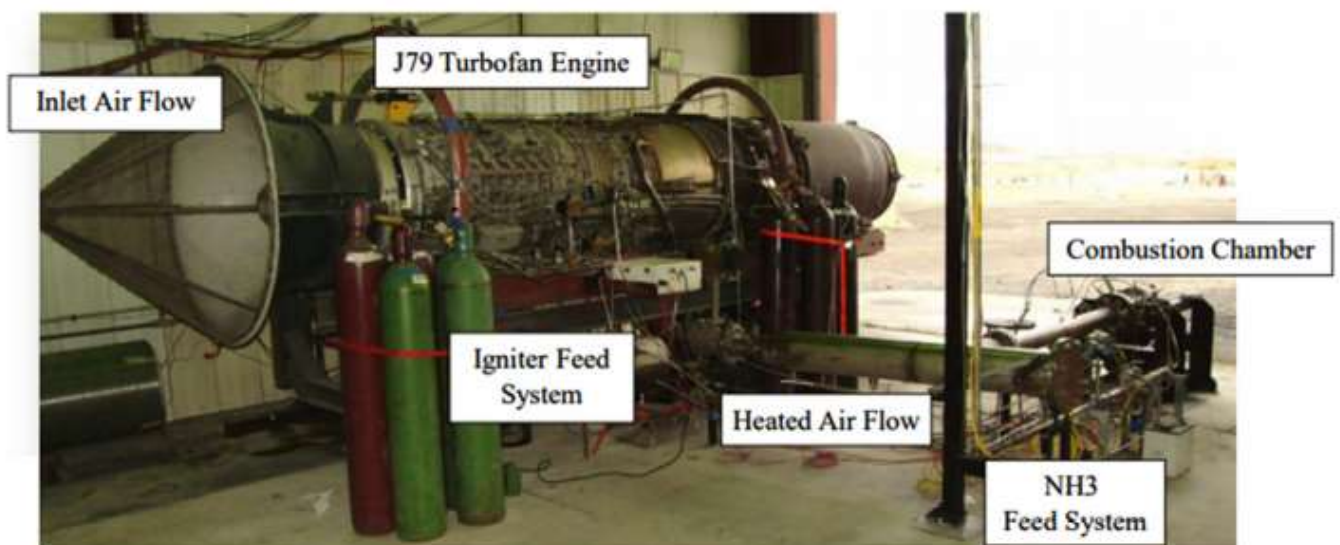


Figura 2.6: Test de turbina de gas utilizando amoníaco. SPG Advanced Propulsion and Energy

Fuente: (7)

El Instituto de Energías Renovables de Fukushima (FREA) ha desarrollado plataformas flexibles de combustible para quemar NH₃ líquido producido a partir de fuentes renovables, es decir, eólica y solar, en combinación con queroseno en una microturbina de gas de 50 kW, Fig. 2.7. Se ha empleado la combustión por difusión en la cámara de combustión debido a la estabilidad de la llama y se ha demostrado que el equipo puede funcionar con mezclas de amoníaco y queroseno a diferentes concentraciones (7).



Figura 2.7: Microturbina de gas utilizando amoníaco

Fuente: (7)

Siguiendo con otro ejemplo, en marzo de este mismo año, Mitsubishi Power, una subsidiaria de Mitsubishi Heavy Industries (MHI) Group, ha iniciado el desarrollo de una turbina de gas de 40 megavatios (MW) que funciona con un 100% de amoníaco (NH₃). Junto con la búsqueda del uso activo del amoníaco, la compañía también ha estado desarrollando un sistema en el que el calor residual de una turbina de gas reconvierte el amoníaco en hidrógeno y nitrógeno para su uso en turbinas de gas de hidrógeno. (11)

Las aplicaciones originales del amoníaco fueron en las industrias química y la agricultura, y todavía tiene su mayor aplicación como fertilizante para los cultivos intensivos, aunque como se ha visto anteriormente, son cada vez más y más las posibles aplicaciones que podría tener en un futuro cercano.

Es necesario saber que el amoníaco es uno de los productos químicos más transportados, ya que se produce en masa en todo el mundo desde hace más de un siglo y se cree que su fabricación representa aproximadamente el 2% de la producción mundial de energía.

Aunque el amoníaco es un gas tóxico y corrosivo, la amplia experiencia en la síntesis (Haber Bosch), el transporte y la utilización del amoníaco reducen considerablemente la preocupación por su explotación. De hecho, ya existen protocolos y reglamentos de seguridad y salud bien probados para todos los aspectos de su aplicación industrial, desde la síntesis hasta la combustión (7). En el siguiente capítulo profundizaremos sobre el proceso de síntesis, desde la obtención de los productos necesarios hasta la obtención del amoníaco.

3 PRODUCCIÓN DE AMONIACO

El amoníaco se produce mundialmente, en su mayoría, a través del proceso de Haber-Bosch (12). En este trabajo se ha simulado dicho proceso en Aspen Hysys, del que se han obtenido los diferentes resultados. Para el proceso Haber-Bosch se necesita tanto hidrógeno como nitrógeno, por lo que los procesos para la obtención de estos también se detallan a continuación.

Para cada uno de los procesos, dividiremos el apartado en tres subapartados: en el primero se explicará el proceso y sus características más importantes, en el segundo se validará el proceso con uno ya existente y en el tercero se simulará el proceso variando los parámetros más característicos.

El proceso Haber-Bosch, fue creado por Fritz Haber y Carl Bosch en 1913 para la producción de amoníaco a escala industrial. Se caracteriza por trabajar a presiones muy altas y temperaturas elevadas.

El ciclo de síntesis de amoníaco de Haber-Bosch para producir NH_3 consta de unidades de mezcla y compresión, un reactor de síntesis, intercambiadores de calor y refrigeradores, un separador, un bucle de reciclaje y una unidad de almacenamiento.

El diseño del reactor de síntesis de amoníaco supone un reto debido a los requisitos del reactor de tener una alta temperatura de entrada para lograr una alta velocidad de reacción y, al mismo tiempo, baja temperatura de salida para conseguir una alta conversión de equilibrio.

Además, debe lograrse una alta conversión del reactivo a pesar de las limitaciones debidas a la conversión de equilibrio (12).

A continuación, se puede ver un esquema típico del proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco.

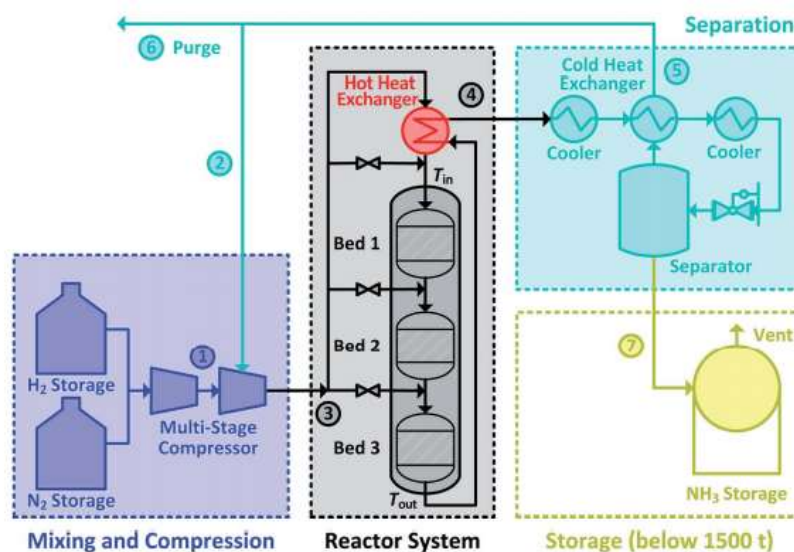


Figura 3.1: Esquema representativo del proceso Haber-Bosch.

Fuente: (12)

En el esquema se observan los dos tanques que almacenan los productos necesarios para la síntesis (nitrógeno e hidrógeno), los cuales en nuestro caso han sido generados en los procesos descritos anteriormente. Posteriormente se observa el reactor, que en este caso tiene 3 camas, seguido de una serie de intercambiadores y el separador para obtener el producto final. En este caso existe un tanque para almacenar el amoníaco.

3.1 GENERACIÓN DE HIDRÓGENO

3.1.1 PROCESO

Para la generación de hidrógeno hemos utilizado un proceso que consta de dos fases, la primera es el reformado de vapor, que convierte el vapor y un hidrocarburo (CO) en un gas de síntesis como se puede observar en la Fig. 3.1. Para ello hemos utilizado un reactor (ERV-100) conocido como water gas shift reactor (WGSR) en el que tiene lugar la siguiente reacción:

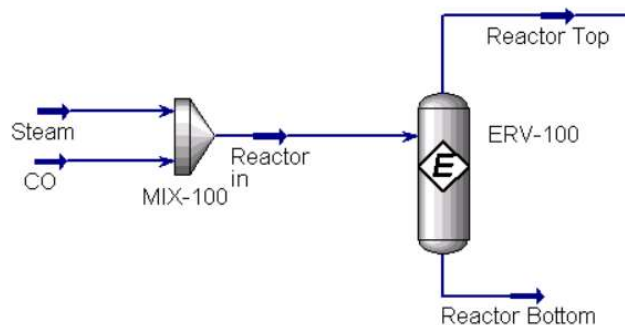
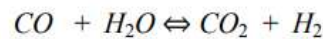


Figura 3.2: Reformado de vapor. WGSR. Aspen Hysys

La corriente de CO entra en el mezclador a una temperatura y una presión de 25°C y 101,3 kPa; respectivamente y con un caudal de 55 kgmol/hr. La corriente de vapor (Steam) entra en el mezclador a una temperatura y una presión de 100°C y 101,3 kPa; respectivamente y con un caudal de 70 kgmol/hr.

El objetivo principal del WGSR (cuyo nivel de líquido es del 50%) es reducir la fracción de CO para aumentar la cantidad de hidrógeno. En la siguiente tabla se muestran las composiciones a la entrada (Reactor in) y salida (Reactor Top) del reactor:

	<i>Reactor in</i>	<i>Reactor Top</i>
Composición molar H ₂ O	83,95	84,20
Composición molar CO	-271,08	-269
Composición molar H ₂	-271,08	-269
Composición molar CO ₂	1	1

Tabla 3-1: Composiciones molares a la entrada y salida del reactor. Aspen Hysys

Prestando atención a la tabla y teniendo en cuenta la reacción antes descrita, se puede observar un fuerte descenso en la composición de CO y un incremento en la composición del hidrógeno. También hay una disminución en la composición de H₂O y un aumento en la de CO₂.

La segunda fase del proceso, Fig. 3.2, consiste en hacer pasar la corriente que sale por la parte alta del reactor, por un intercambiador de calor (E-100) de manera que el vapor pueda cambiar a fase líquida antes de entrar en el separador (V-100) manteniendo la presión de 101,3 kPa.

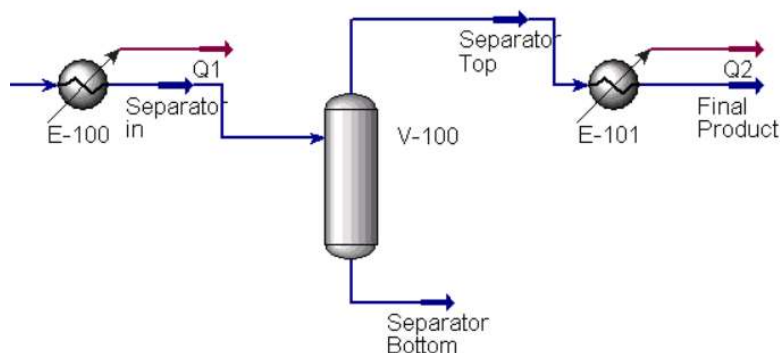


Figura 3.3: Cambio de fase de hidrógeno de vapor a líquido. Aspen Hysys

Finalmente, la corriente que sale por la parte baja del separador no tiene hidrógeno, mientras que la que sale por la parte alta, se condensa en un intercambiador de calor (E-101) reduciendo su fracción de vapor a cero.

La figura 3.3, representa las dos fases anteriormente descritas y que componen el ciclo completo:

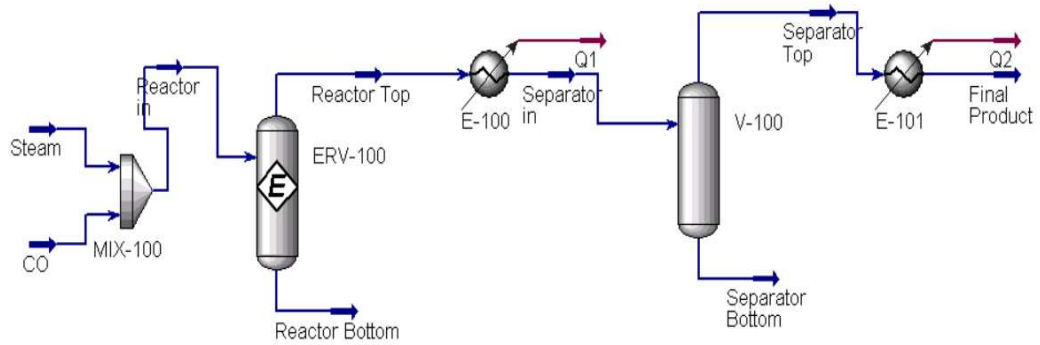


Figura 3.4: Proceso de generación de hidrógeno mediante un WGS. Aspen Hysys.

En la siguiente tabla podemos observar los parámetros más característicos de todas las corrientes que participan en el proceso y que se pueden ver en el esquema del ciclo completo:

Material Streams						
		Steam	CO	Reactor in	Reactor Top	Reactor Bottom
Vapour Fraction		1,0000	1,0000	0,9890	1,0000	0,0000
Temperature	C	100,0	25,00	84,20	469,6	469,6
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	70,00	55,00	125,0	125,0	0,0000
Mass Flow	kg/h	1261	1541	2802	2802	0,0000
Liquid Volume Flow	m3/h	1,264	1,927	3,191	4,472	0,0000
Heat Flow	kJ/h	-1,675e+007	-6,083e+006	-2,284e+007	-2,284e+007	0,0000
		Separator in	Separator Top	Separator Bottom	Final Product	
Vapour Fraction		0,3523	1,0000	0,0000	0,0000	
Temperature	C	-269,0	-269,0	-269,0	-254,5	
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	
Molar Flow	kgmole/h	125,0	44,04	80,96	44,04	
Mass Flow	kg/h	2802	88,78	2713	88,78	
Liquid Volume Flow	m3/h	4,472	1,271	3,201	1,271	
Heat Flow	kJ/h	-2,886e+007	-3,665e+005	-2,849e+007	-3,878e+005	

Tabla 3-2: Parámetros más importantes de las corrientes utilizadas en la generación de hidrógeno. Aspen Hysys.

Principalmente, todo el proceso tiene lugar a presión atmosférica, mientras que la temperatura varía en gran medida. La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del reactor es de 385,4°C por lo que la energía consumida en enfriar dicha corriente hasta la temperatura de entrada al separador, -269°C, es elevada e igual a 1,67 MW.

Finalmente se obtiene hidrógeno líquido a -254,5°C y presión atmosférica. Por otro lado, las composiciones de las diferentes corrientes se pueden ver en la siguiente tabla:

Compositions					
	Steam	CO	Reactor in	Reactor Top	Reactor Bottom
Comp Mole Frac (H2O)	1,0000	0,0000	0,5600	0,2077	0,2077
Comp Mole Frac (CO)	0,0000	1,0000	0,4400	0,0877	0,0877
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,0000	0,0000	0,0000	0,3523	0,3523
Comp Mole Frac (CO2)	0,0000	0,0000	0,0000	0,3523	0,3523
	Separator in	Separator Top	Separator Bottom	Final Product	
Comp Mole Frac (H2O)	0,2077	0,0000	0,3207	0,0000	
Comp Mole Frac (CO)	0,0877	0,0000	0,1354	0,0000	
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,3523	1,0000	0,0000	1,0000	
Comp Mole Frac (CO2)	0,3523	0,0000	0,5440	0,0000	

Tabla 3-3: Composiciones molares de las corrientes utilizadas en la generación de hidrógeno. Aspen Hysys.

Podemos observar las fracciones molares de las especies en las distintas corrientes. Cabe destacar que la corriente final (Final Product) tiene una composición con un 100% de hidrógeno, que es el resultado buscado.

3.1.2 VALIDACIÓN

En la siguiente tabla se comparan algunos de los parámetros más importantes del modelo generado en Aspen Hysys (*Modelo*) con el modelo descrito en el artículo (1) (*Real*). También se muestra el error relativo existente entre dichos parámetros:

	<i>Real</i>	<i>Modelo</i>	<i>Error (%)</i>
Reactor in (T [°C])	83,95	84,20	0,3
Separator in (T [°C])	-271,08	-269	0,8
Separator Top (T [°C])	-271,08	-269	0,8
Separator Top (Composition H ₂)	1	1	0
Separator Bottom (T [°C])	-271,08	-269	0,8
Separator Bottom (Composition H ₂)	0	0	0
Final Product (T [°C])	-251,9	-254,5	1
Final Product (Composition H ₂)	1	1	0
Final Product (Mass Flow [kg/h])	88,78	88,78	0

Tabla 3-4: Validación del proceso de generación de hidrógeno con (1). Aspen Hysys

Observando los errores vemos que ambos modelos se asemejan mucho, aunque existen algunas diferencias en las variables que se deben en parte al empleo de equipos con características que no son idénticas.

3.1.3 SIMULACIÓN

Una vez validado el modelo vamos a realizar un estudio paramétrico para ver como varían los resultados ante cambios en las diferentes condiciones:

VARIACIÓN TEMPERATURAS DE ENTRADA:

En la figura 3.4 vemos como varía la temperatura del reactor cuando variamos la temperatura del vapor de entrada desde los 100 hasta los 200 °C, dejando la temperatura del CO constante en 25°C.

En la figura 3.5 vemos como varía la temperatura del reactor cuando variamos la temperatura de entrada del CO desde los 0 hasta los 50 °C, dejando la temperatura del vapor de entrada constante en 100°C.

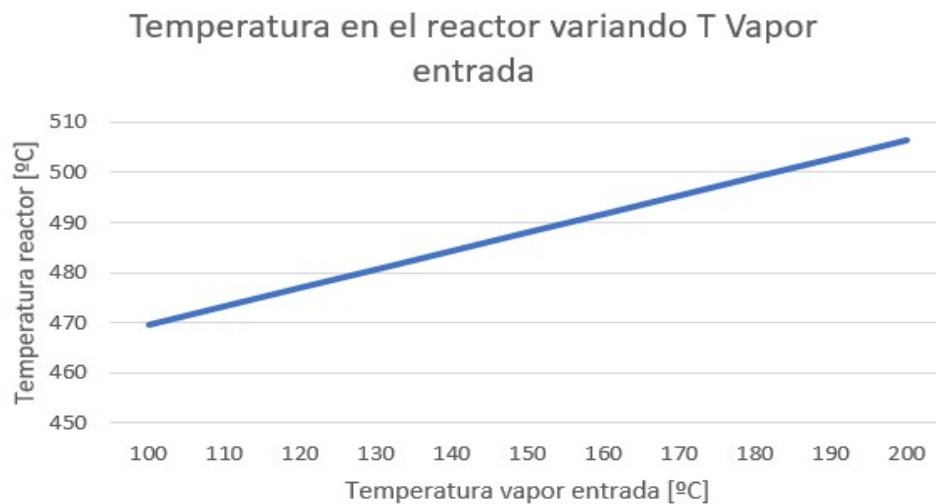


Figura 3.5: Variación de la temperatura en el reactor variando la temperatura del vapor de entrada.

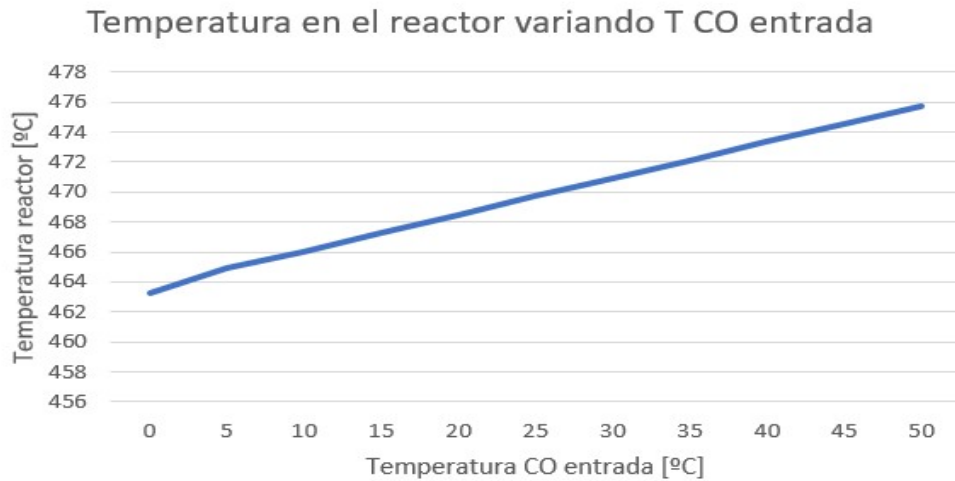


Figura 3.6: Variación de la temperatura en el reactor variando la temperatura del CO de entrada

Se observa que a medida que aumentamos la temperatura de entrada tanto del vapor como del CO la temperatura del reactor aumenta de manera lineal. Cuanto mayor sea la temperatura del reactor, mayor será la energía que tendrá que utilizar el enfriador para disminuir la temperatura de la corriente que va al separador.

VARIACIÓN TEMPERATURA DEL SEPARADOR:

A continuación, se muestran dos figuras en las que variamos la temperatura del separador para ver cómo cambia tanto la composición como el caudal molar de hidrógeno:

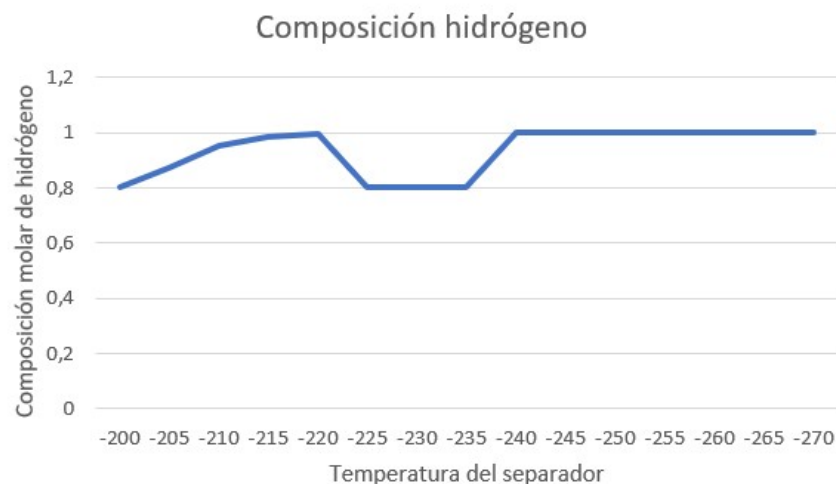


Figura 3.7: Variación de la composición de hidrógeno con la temperatura del separador.

Podemos observar que a medida que disminuye la temperatura del separador, la composición de hidrógeno alcanza un máximo (composición de hidrógeno al 100%) a -220°C . Luego vuelve a descender a un 80% y más tarde vuelve a alcanzar una composición del 100% (en -240°C) que se mantiene constante, aunque sigamos disminuyendo la temperatura del separador.

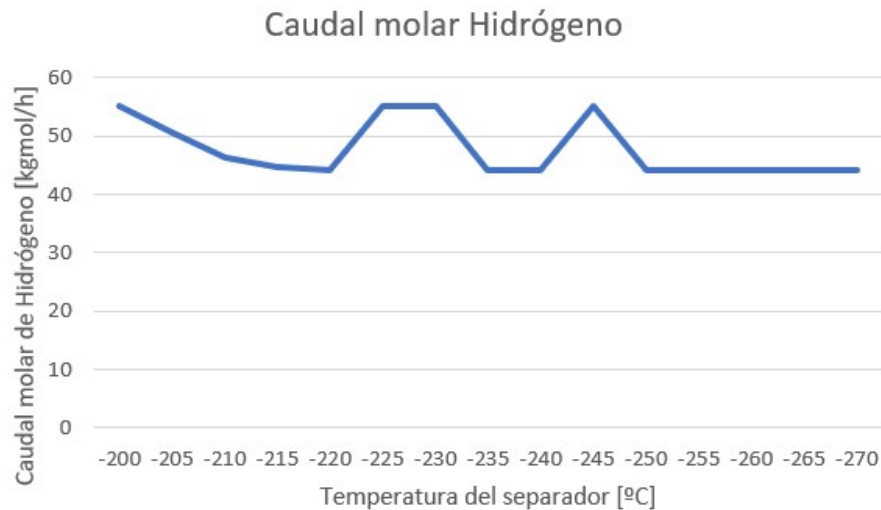


Figura 3.8: Variación del caudal molar de hidrógeno con la temperatura del separador.

Variando la temperatura del separador se observan dos máximos en el caudal molar de hidrógeno generado. Ambos máximos son 55 kgmol/h de hidrógeno y se encuentran a temperaturas entre los -225 y -230°C , mientras que también tenemos otro máximo a -245°C .

3.2 GENERACIÓN DE NITRÓGENO:

3.2.1 PROCESO

El nitrógeno necesario para la generación de amoníaco se ha obtenido a partir de la destilación criogénica de gas natural.

En la primera parte del proceso, Fig. 3.8, se alimenta una corriente de gas natural a 48°C y $25,5 \text{ bar}$; que rápidamente entra en un separador (V-100). La corriente que abandona el separador por la parte superior (vapor), se enfría en un enfriador (E-100) y más adelante en un intercambiador de calor (LNG-100) con una corriente de refrigerante.

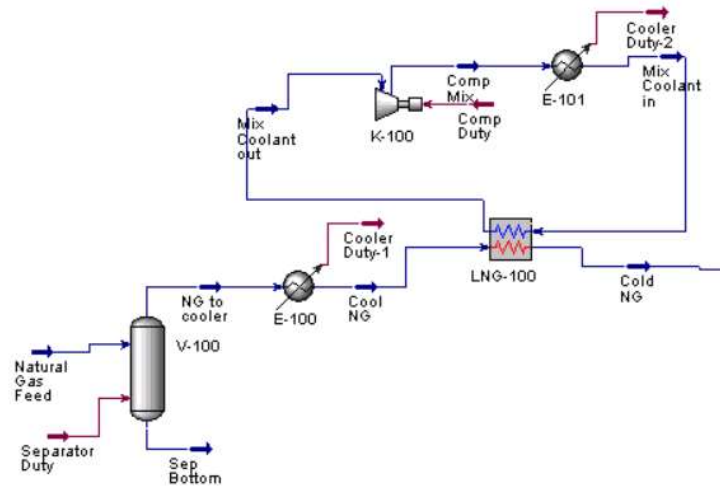


Figura 3.9: Separación y disminución de la temperatura de la corriente de gas natural. Aspen Hysys.

En la segunda parte del proceso, Fig. 3.9, una bomba lleva la corriente de gas natural a -120°C y 25,5 bar a la columna de destilación para que esta, tras dicho proceso, separe las corrientes en vapor, nitrógeno líquido y gas natural líquido.

La columna de destilación criogénica se caracteriza por tener 24 platos de manera que la corriente de gas natural a la entrada se introduce en el plato 12. La presión en el condensador es de 24,4 bar y en el recalentador de 25,10 bar. La altura y el diámetro de la columna es de 1,789 y 1,193 metros respectivamente.

Las condiciones de salida del nitrógeno líquido son $-153,7^{\circ}\text{C}$ y 24,4 bar; mientras que las del gas natural líquido son $-94,37^{\circ}\text{C}$ y 25,10 bar. El gas natural se pasa por un calentador que eleva la temperatura de salida a 25 grados.

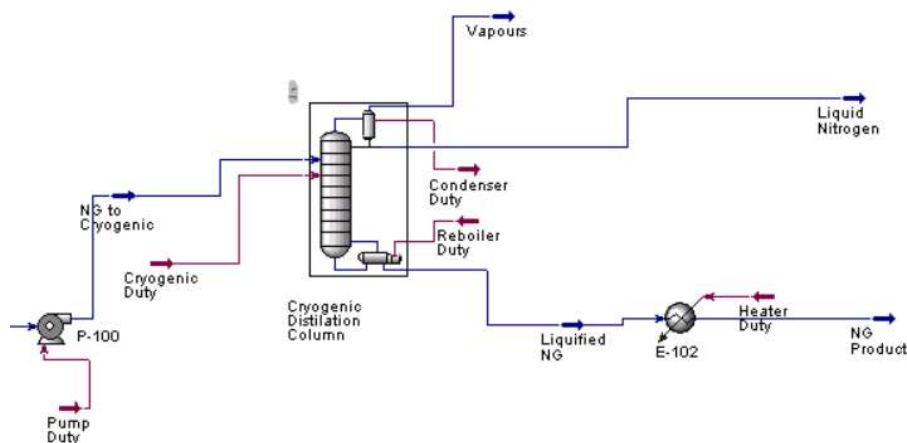


Figura 3.10: Columna de destilación y posterior separación de las distintas corrientes. Aspen Hysys.

La figura 3.10, representa las dos fases anteriormente descritas y que componen el esquema del ciclo completo:

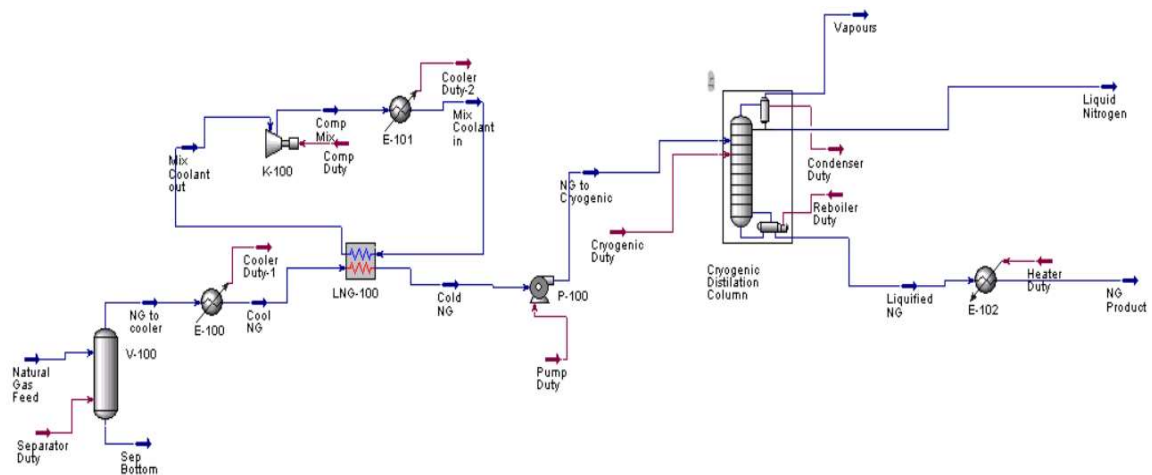


Figura 3.11: Obtención de nitrógeno líquido a partir de la destilación criogénica de gas natural. Aspen Hysys.

En la siguiente tabla podemos observar los parámetros más característicos de todas las corrientes que participan en el proceso y que se pueden ver en el esquema del ciclo completo:

Material Streams								
		Natural Gas Feed	NG to cooler	Sep Bottom	Cool NG	Mix Coolant in	Cold NG	Mix Coolant out
Vapour Fraction		1,0000	1,0000	0,0000	0,9959	1,0000	0,0000	1,0000
Temperature	C	48,00	48,00	48,00	-48,00	-130,0	-120,0	-57,45
Pressure	kPa	2550	2550	2550	2475	610,0	2475	490,0
Molar Flow	kgmole/h	1750	1750	0,0000	1750	7167	1750	7167
Mass Flow	kg/h	3,348e+004	3,348e+004	0,0000	3,348e+004	1,492e+005	3,348e+004	1,492e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	101,1	101,1	0,0000	101,1	330,1	101,1	330,1
Heat Flow	kJ/h	-1,273e+008	-1,273e+008	-0,0000	-1,345e+008	-3,597e+008	-1,518e+008	-3,423e+008
		Comp Mix	NG to Cryogenic	Vapours	Liquid Nitrogen	Liquified NG	NG Product	
Vapour Fraction		1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	
Temperature	C	-40,45	-120,0	-153,7	-153,7	-94,37	25,00	
Pressure	kPa	610,0	2550	2440	2440	2510	2620	
Molar Flow	kgmole/h	7167	1750	1,750e-005	87,66	1662	1662	
Mass Flow	kg/h	1,492e+005	3,348e+004	4,899e-004	2450	3,103e+004	3,103e+004	
Liquid Volume Flow	m3/h	330,1	101,1	6,088e-007	3,054	98,03	98,03	
Heat Flow	kJ/h	-3,385e+008	-1,518e+008	-0,1152	-8,209e+005	-1,482e+008	-1,290e+008	

Tabla 3-5: Parámetros más importantes de las corrientes utilizadas en la generación de nitrógeno. Aspen Hysys.

Se puede observar la variación en las condiciones del ciclo cerrado de refrigeración que se encarga de enfriar la corriente de gas natural. La temperatura del refrigerante va desde los -130°C (Mix coolant in) al entrar en el intercambiador, hasta los -40°C (Comp Mix) después de ser comprimido de nuevo.

Compositions							
	Natural Gas Feed	NG to cooler	Sep Bottom	Cool NG	Mix Coolant in	Cold NG	Mix Coolant out
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,3994	0,0500	0,3994
Comp Mole Frac (CO2)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000
Comp Mole Frac (Methane)	0,7878	0,7878	0,7878	0,7878	0,6006	0,7878	0,6006
Comp Mole Frac (Ethane)	0,1518	0,1518	0,1518	0,1518	0,0000	0,1518	0,0000
Comp Mole Frac (Propane)	0,0058	0,0058	0,0058	0,0058	0,0000	0,0058	0,0000
Comp Mole Frac (i-Butane)	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	0,0000	0,0035	0,0000
Comp Mole Frac (n-Butane)	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0000	0,0005	0,0000
Comp Mole Frac (i-Pentane)	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0000
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000
Comp Mole Frac (H2O)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	Comp Mix	NG to Cryogenic	Vapours	Liquid Nitrogen	Liquified NG	NG Product	
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0,3994	0,0500	0,9979	0,9950	0,0002	0,0002	
Comp Mole Frac (CO2)	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	
Comp Mole Frac (Methane)	0,6006	0,7878	0,0021	0,0050	0,8291	0,8291	
Comp Mole Frac (Ethane)	0,0000	0,1518	0,0000	0,0000	0,1598	0,1598	
Comp Mole Frac (Propane)	0,0000	0,0058	0,0000	0,0000	0,0061	0,0061	
Comp Mole Frac (i-Butane)	0,0000	0,0035	0,0000	0,0000	0,0037	0,0037	
Comp Mole Frac (n-Butane)	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000	0,0005	0,0005	
Comp Mole Frac (i-Pentane)	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	
Comp Mole Frac (H2O)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	

Tabla 3-6: Composiciones molares de las corrientes utilizadas en la generación de nitrógeno. Aspen Hysys.

Cabe destacar el buen funcionamiento de la torre de destilación ya que si observamos la composición a la entrada (NG to Cryogenic) y a la salida vemos el aumento en la composición de nitrógeno que sale del proceso con una composición del 99,5%.

3.2.2 VALIDACIÓN

En la siguiente tabla se comparan algunos de los parámetros más importantes del modelo generado en Aspen Hysys (*Modelo*) con el modelo descrito en el artículo (2) (*Real*). También se muestra el error relativo existente entre dichos parámetros:

	<i>Real</i>	<i>Modelo</i>	<i>Error (%)</i>
Natural Gas Feed (T [°C])	37	37	0
Natural Gas Feed (P [bar])	63	63	0
Natural Gas Feed (Composition N ₂ [%])	5,45	5	8,26
NG Product (T [°C])	26	25	3,8
NG Product (P [bar])	25	26,2	4,8
Liquid Nitrogen (T [°C])	-164	-153,7	6,3
Liquid Nitrogen (P [bar])	14	24,4	74,3

Tabla 3-7: Validación del proceso de generación de nitrógeno con (2). Aspen Hysys

Como se puede observar, existen diferencias importantes en algunos parámetros del proceso. Aunque los valores del modelo y los del artículo de referencia no sean exactamente iguales, la simulación que se ha llevado a cabo tiene resultados que se ajustan en gran medida a la realidad.

Estas diferencias pueden ser causadas por los caudales de las distintas corrientes, así como por la composición de la corriente de alimentación. En la siguiente tabla se compara la composición de la corriente de alimentación del artículo (*Real*) con la del modelo desarrollado en Aspen Hysys (*Modelo*), en la cual se puede apreciar las distintas especies que se utilizan.

<i>Composición</i>	<i>Real</i>	<i>Modelo</i>
N ₂	0,0545	0,05
CO ₂	0,002	0,001
CH ₄	0,8491	0,7878
C ₂ H ₆	0,0579	0,1518
C ₃ H ₈	0,0365	0,0058
i-C ₄ H ₁₀	-	0,0035
n-C ₄ H ₁₀	-	0,0005
i-C ₅ H ₁₂	-	0,0003
n-C ₅ H ₁₂	-	0,0002

Tabla 3-8: Comparación de la composición de la corriente de alimentación. Aspen Hysys.

3.2.3 SIMULACIÓN

En la primera parte del proceso, al variar diferentes parámetros lo que hay que tener en cuenta es la energía que estamos utilizando en el enfriador para alcanzar la temperatura que buscamos a la entrada de la torre de destilación.

Para ello vamos a comparar la energía que consumen los dos enfriadores, tanto el de gas natural como el del refrigerante (Cooler duty 1 y 2 respectivamente), variando la temperatura a la que entra el gas natural en el intercambiador de calor (Cool NG) desde 0 hasta -100°C.

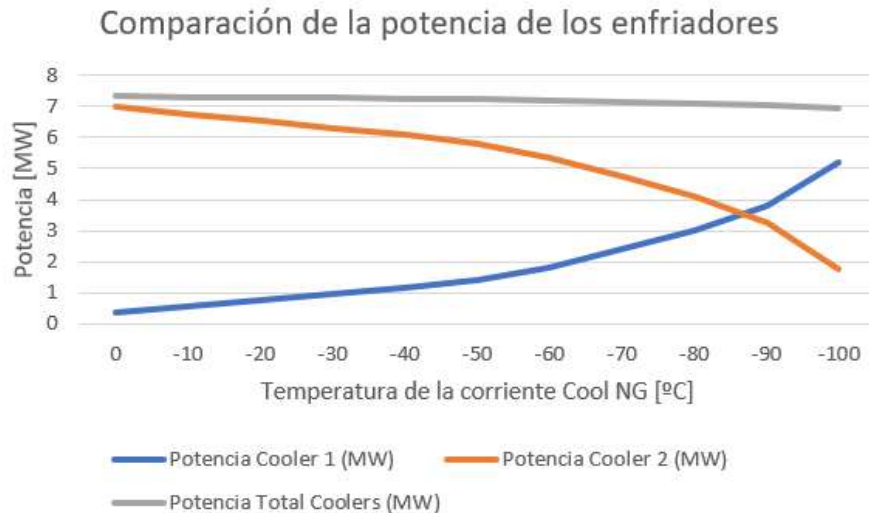


Figura 3.12: Comparación de la potencia utilizada por los enfriadores utilizados antes de la torre de destilación. Aspen Hysys.

Se observa que la potencia total de ambos enfriadores se mantiene constante sea cual sea la temperatura que busquemos en la corriente de gas natural, aunque experimenta un leve descenso a temperaturas en torno a los -90°C .

3.3 HABER-BOSCH

3.3.1 PROCESO

La alimentación está formada principalmente por nitrógeno e hidrógeno, aunque también están presentes otras especies, en nuestro modelo la corriente de entrada está compuesta también por Argón, Metano y Monóxido de carbono. Esta corriente es comprimida desde sus condiciones iniciales (270°C y 27 bar) hasta los 270 bar, alcanzando una temperatura aproximada de 900°C .

La corriente que alimenta el reactor (CRV-100) es la combinación de la corriente de alimentación ya comprimida y una corriente de recirculación a la misma presión que describiremos más adelante. Al mezclar ambas corrientes, la temperatura disminuye por lo que hay que incluir un calentador (E-100) que lleve la corriente a las condiciones de entrada al reactor que son 480°C y 270 bar.

Lo descrito anteriormente se puede ver en la siguiente figura:

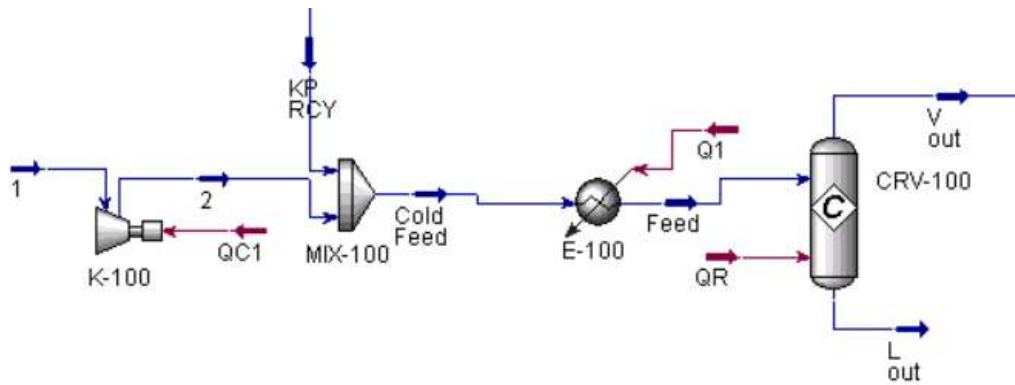
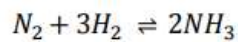


Figura 3.13: Entrada al reactor. Haber-Bosch. Aspen Hysys

En nuestro caso, el reactor es de conversión, tiene un nivel de líquido del 50% y la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Cabe destacar que la conversión fraccional del reactante es del 40%.

La corriente de vapor que abandona el reactor por la parte superior tiene la siguiente composición:

	<i>V out</i>
Composición molar N ₂	0,5301
Composición molar CO	0,2011
Composición molar H ₂	0
Composición molar NH ₃	0,2063
Composición molar Ar	0
Composición molar CH ₄	0,0625

Tabla 3-9: Composición molar de la corriente a la salida del reactor. Aspen Hysys.

Esta corriente que a la salida del reactor se encuentra a 482°C se enfría hasta temperatura ambiente (26°C) en un intercambiador (E-101) y se introduce en un separador, de tal manera que la corriente líquida que sale por la parte baja del separador tiene una composición de aproximadamente el 96% de amoníaco mientras que la corriente de vapor que sale por la parte alta se recircula.

La corriente de recirculación pasa por un divisor de corrientes (TEE-100) para reducir la cantidad de inerte (nitrógeno). Finalmente, esta corriente se comprime para alcanzar la presión de la corriente de alimentación con la que se mezcla y que se encuentra a 270 bar.

La figura 3.14, representa las dos fases anteriormente descritas y que componen el esquema del ciclo completo:

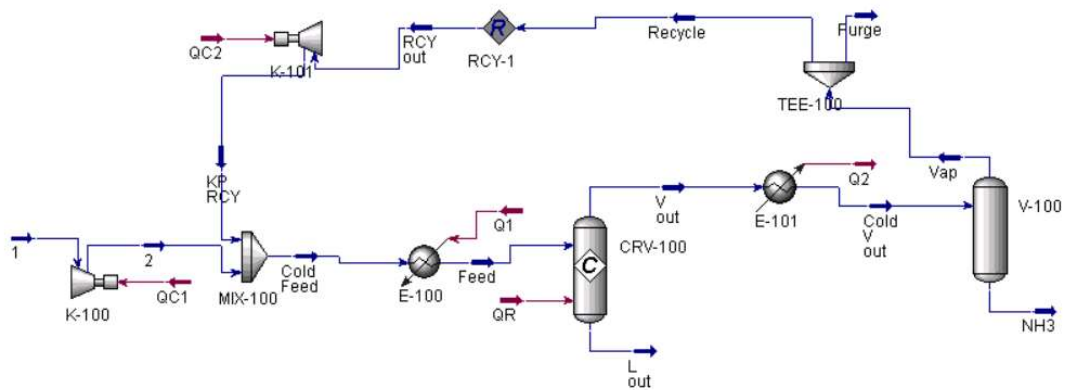


Figura 3.14: Proceso Haber-Bosch. Aspen Hysys.

En la siguiente tabla podemos observar los parámetros más característicos de todas las corrientes que participan en el proceso y que se pueden ver en el esquema del ciclo completo:

Material Streams								
		1	2	Cold Feed	Feed	V out	L out	Vap
Vapour Fraction		1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000
Temperature	C	270,0	898,8	151,8	480,0	482,0	482,0	26,00
Pressure	kPa	2700	2,700e+004	2,700e+004	2,700e+004	2,700e+004	2,700e+004	2,700e+004
Molar Flow	kgmole/h	7000	7000	3,890e+004	3,890e+004	3,567e+004	0,0000	3,235e+004
Mass Flow	kg/h	6,914e+004	6,914e+004	8,917e+005	8,917e+005	8,917e+005	0,0000	8,342e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	216,0	216,0	1338	1338	1231	0,0000	1138
Heat Flow	kJ/h	2,959e+007	1,687e+008	-1,024e+009	-5,685e+008	-7,446e+008	0,0000	-1,209e+009
		NH3	Cold V out	Purge	Recycle	RCY out	KP RCY	
Vapour Fraction		0,0000	0,9070	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	
Temperature	C	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	
Pressure	kPa	2,700e+004	2,700e+004	2,700e+004	2,700e+004	2,700e+004	2,700e+004	
Molar Flow	kgmole/h	3318	3,567e+004	323,5	3,203e+004	3,190e+004	3,190e+004	
Mass Flow	kg/h	5,754e+004	8,917e+005	8342	8,258e+005	8,226e+005	8,226e+005	
Liquid Volume Flow	m3/h	93,56	1231	11,38	1126	1122	1122	
Heat Flow	kJ/h	-2,182e+008	-1,427e+009	-1,209e+007	-1,197e+009	-1,193e+009	-1,193e+009	

Tabla 3-10: Parámetros más importantes de las corrientes utilizadas en el proceso Haber-Bosch. Aspen Hysys.

Se pueden observar las altas temperaturas y presiones con las que trabaja este proceso y que permiten la síntesis de amoníaco. Cabe destacar que para una entrada de 7000 kmol/h, se obtienen a la salida 3318 kmol/h de amoníaco, lo que supone casi la mitad del total de la alimentación. Además, por cada ciclo que realiza el proceso, se purgan 323,5 kmol/h de inerte.

Compositions							
	1	2	Cold Feed	Feed	V out	L out	Vap
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,6931	0,6931	0,1247	0,1247	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0,2772	0,2772	0,5276	0,5276	0,5301	0,5318	0,5828
Comp Mole Frac (Ammonia)	0,0000	0,0000	0,1060	0,1060	0,2063	0,2043	0,1293
Comp Mole Frac (Argon)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (Methane)	0,0099	0,0099	0,0573	0,0573	0,0625	0,0623	0,0675
Comp Mole Frac (CO)	0,0198	0,0198	0,1844	0,1844	0,2011	0,2017	0,2204
	NH3	Cold V out	Purge	Recycle	RCY out	KP RCY	
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0,0167	0,5301	0,5828	0,5828	0,5825	0,5825	
Comp Mole Frac (Ammonia)	0,9575	0,2063	0,1293	0,1293	0,1293	0,1293	
Comp Mole Frac (Argon)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Comp Mole Frac (Methane)	0,0131	0,0625	0,0675	0,0675	0,0677	0,0677	
Comp Mole Frac (CO)	0,0127	0,2011	0,2204	0,2204	0,2205	0,2205	

Tabla 3-11: Composiciones molares de las corrientes utilizadas en el proceso Haber-Bosch. Aspen Hysys

En cuanto a las composiciones, se observa que el ciclo de Haber-Bosch obtiene un rendimiento muy alto ya que la síntesis genera amoníaco con una composición cercana al 96%. También confirmamos la idea de que la purga elimina en su gran mayoría inerte, en este caso nitrógeno.

3.3.2 VALIDACIÓN

En la siguiente tabla se comparan algunos de los parámetros más importantes del modelo generado en Aspen Hysys (*Modelo*) con el modelo descrito en el artículo (3) (*Real*). También se muestra el error relativo existente entre dichos parámetros:

	<i>Real</i>	<i>Modelo</i>	<i>Error (%)</i>
1 (P [bar])	26,5	27	1,9
1 (T [°C])	280	270	3,57
2 (P [bar])	270	270	0
2 (T [°C])	967	899	7
Cold Feed (P [bar])	271,4	270	0,5
Cold Feed (T [°C])	482	480	0,4
Cold V Out (P [bar])	270	270	0
Cold V Out (T [°C])	27	26	3,7
NH ₃ (P [bar])	270	270	0
NH ₃ (T [°C])	27	26	3,7
NH ₃ (Composition NH ₃)	0,976	0,9571	1,9

Tabla 3-12: Validación del proceso Haber-Bosch con (3). Aspen Hysys.

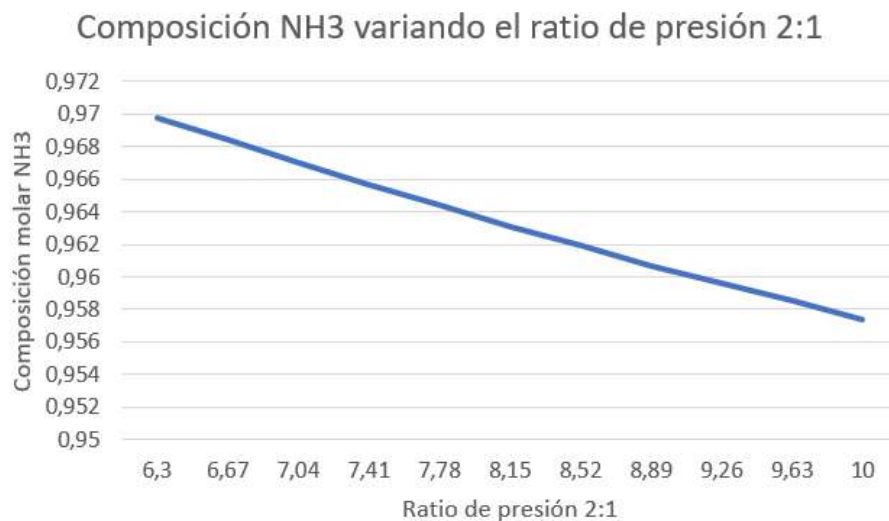
Observando los errores vemos que ambos modelos se asemejan mucho, aunque existen algunas diferencias en las variables que se deben en parte al empleo de equipos con características que no son idénticas. Por otro lado, observamos que la composición de amoníaco a la salida es mayor en el modelo del artículo, esto se puede deber, si observamos los demás parámetros, a las pequeñas variaciones de temperatura que se observan en diferentes puntos del proceso.

3.3.3 SIMULACIÓN

Una vez validado el modelo vamos a realizar un estudio paramétrico para ver como varían los resultados ante cambios en diferentes condiciones:

VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN Y CAUDAL DE SALIDA DE NH₃ VARIANDO EL RATIO DE PRESIÓN ENTRE 1 Y 2:

En las dos próximas figuras vemos como varía la composición y el caudal molar de amoníaco ante variaciones en el ratio de presión del compresor a la entrada del proceso.



*Figura 3.15: Composición de NH₃ ante la variación del ratio de presión 1:2.
Aspen Hysys*

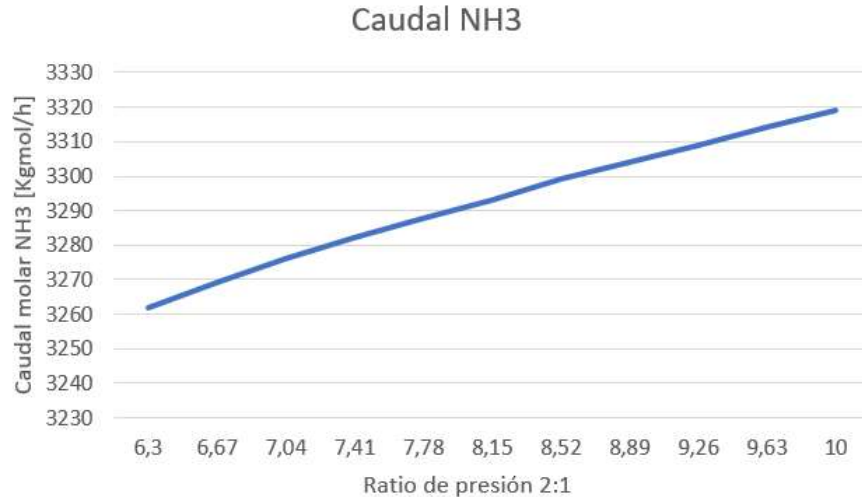


Figura 3.16: Caudal de NH_3 ante la variación del ratio de presión 1:2. Aspen Hysys

Podemos observar que a medida que aumentamos la relación de compresión (siendo la presión en 1 igual a 27 bar) a la entrada del proceso, la composición molar de NH_3 a la salida disminuye mientras que el caudal molar de NH_3 aumenta con un caudal de entrada igual a 7000 Kg/mol/h.

También cabe destacar que a medida que aumentamos la relación de compresión la temperatura de la corriente comprimida será mayor. Al ser mayor dicha temperatura, la temperatura de mezcla de dicha corriente con la de recirculación también será mayor y con ello un menor consumo de energía se generará en el calentador previo al reactor.

VARIACIÓN DEL CAUDAL Y COMPOSICIÓN DE NH_3 VARIANDO LA TEMPERATURA DE SALIDA:

En las próximas dos figuras vemos como varía la composición y el caudal molar de amoníaco ante la variación de temperatura a la salida desde los 0 hasta los 40 °C.

La temperatura de entrada es de 270°C y la relación de presión 2:1 es igual a 10.

La temperatura de salida viene dada por el grado de enfriamiento del enfriador a la salida del reactor cuya temperatura está fijada en 482°C.

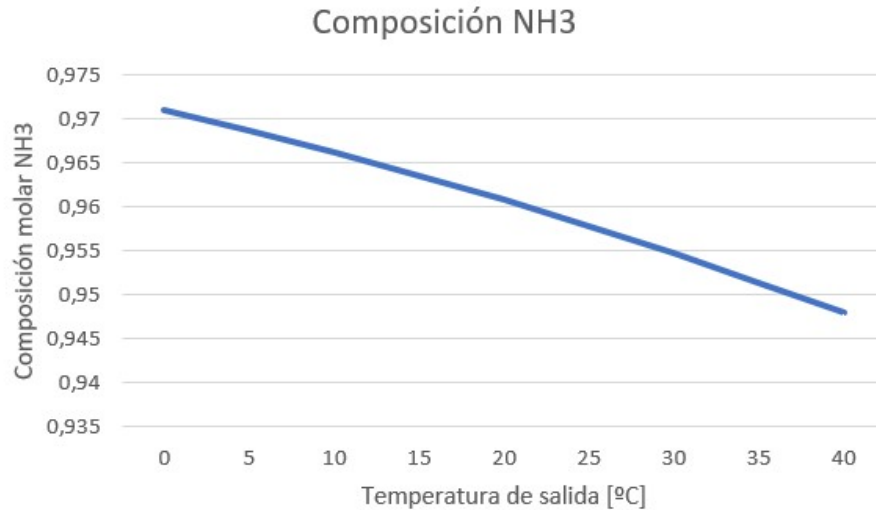


Figura 3.17: Composición de NH₃ ante la variación en la temperatura de salida. Aspen Hysys

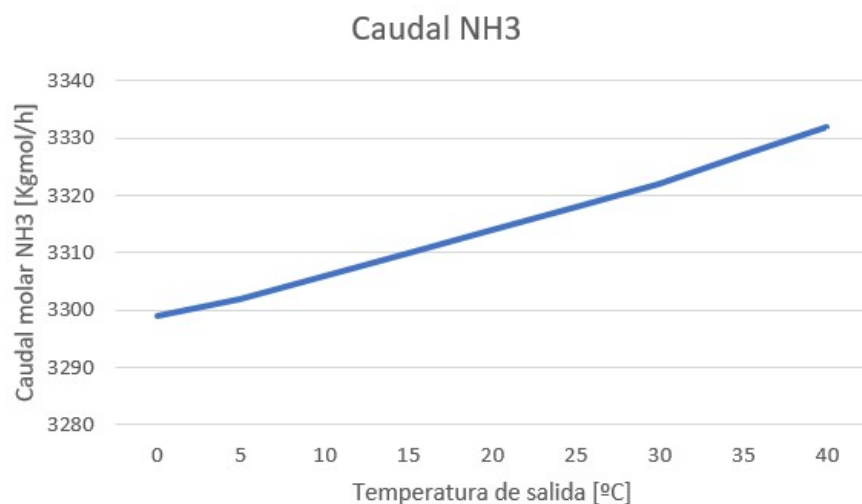


Figura 3.18: Caudal de NH₃ ante la variación en la temperatura de salida. Aspen Hysys

Observamos que el caudal de NH₃ a la salida aumenta proporcionalmente al incrementar la temperatura de salida, mientras que la composición de NH₃ a la salida disminuye con el aumento de la temperatura a la salida.

Una vez desarrollado el modelo de producción del amoníaco, vamos a estudiar cuales son los factores y las características más importantes de la combustión de este para más tarde elaborar un modelo en el que lo apliquemos como combustible a un ciclo combinado.

4 COMBUSTIÓN DEL AMONIACO

En el capítulo anterior se analizó la generación de amoníaco a partir de procesos de generación de hidrógeno y nitrógeno. En este capítulo vamos a profundizar sobre los aspectos más importantes relacionados con el proceso de combustión del amoníaco, ya que es de suma importancia para la posible aplicación de este a las aplicaciones antes mencionadas. No obstante, veremos cuáles son los retos y problemas más comunes que se generan con el uso del amoníaco.

4.1 COMBUSTIÓN:

El amoníaco tiene una densidad de hidrógeno muy alta y puede utilizarse como combustible para sistemas de combustión sin necesidad de un proceso de extracción de hidrógeno. En la siguiente figura se compara la densidad volumétrica y gravimétrica de hidrógeno para diferentes compuestos.

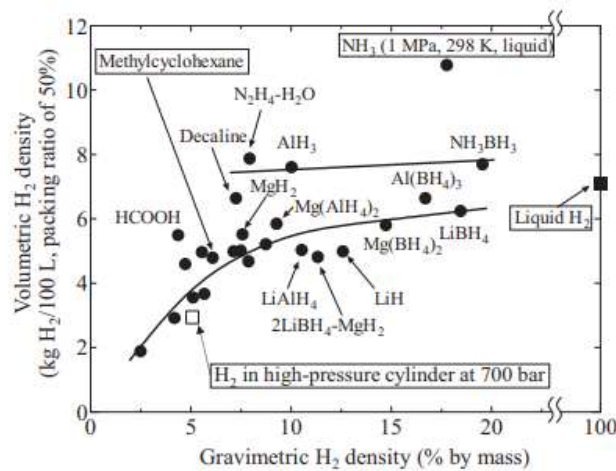


Figura 4.1: Densidad volumétrica y gravimétrica de hidrógeno

Fuente: (13)

Con los compuestos que en dicha gráfica se comparan, se puede observar que el amoníaco es uno de los que tiene mayor densidad tanto volumétrica como gravimétrica de hidrógeno.

Por otro lado, el calor de combustión del amoníaco y la velocidad máxima de combustión laminar de una llama de NH₃/aire son aproximadamente el 40% y el 20%, respectivamente, de los de los combustibles de hidrocarburos típicos (H₂, CH₄, C₃H₈). Además, el rango de inflamabilidad de la mezcla NH₃/aire es más estrecho y la temperatura de ignición es mayor, lo que indica que el amoníaco tiene una baja inflamabilidad. Un reto adicional de la combustión NH₃/aire está relacionado con la elevada emisión de NO_x del combustible.

Sin embargo, cabe señalar que el NOx no es un producto final de la combustión del amoníaco porque la reacción global del amoníaco es $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ si se considera la energía libre de Gibbs de los productos de la combustión.

En la siguiente figura se puede observar la variación de las emisiones de NOx y NH₃ a la salida de la cámara de combustión con la temperatura de entrada a la misma para una microturbina de gas alimentada con amoníaco (13).

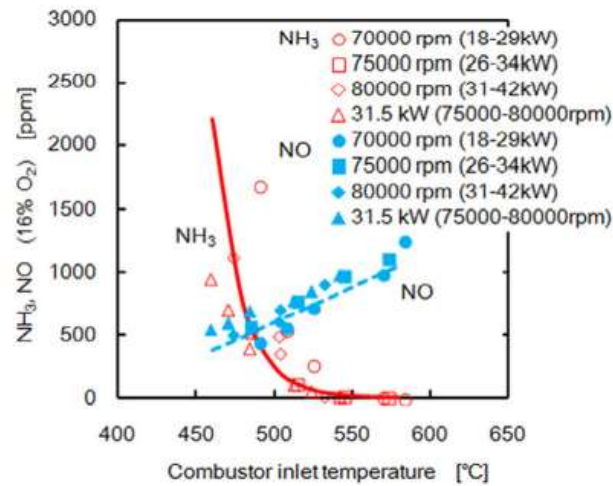


Figura 4.2: Emisiones NOx y NH₃ a la salida de la cámara de combustión

Fuente:(13)

En esta figura, observamos unos de los problemas más importantes que existen en la combustión de amoníaco. A medida que aumentamos la temperatura en la cámara de combustión, también aumentan las emisiones de NOx las cuales son muy perjudiciales. Sobre este tema se están desarrollando muchas investigaciones, para hacer de la combustión de amoníaco un proceso más limpio.

Por otro lado, la velocidad de combustión laminar, SL, de las llamas premezcladas de NH₃/aire en función de la relación de equivalencia, ϕ , se pueden observar en la siguiente figura.

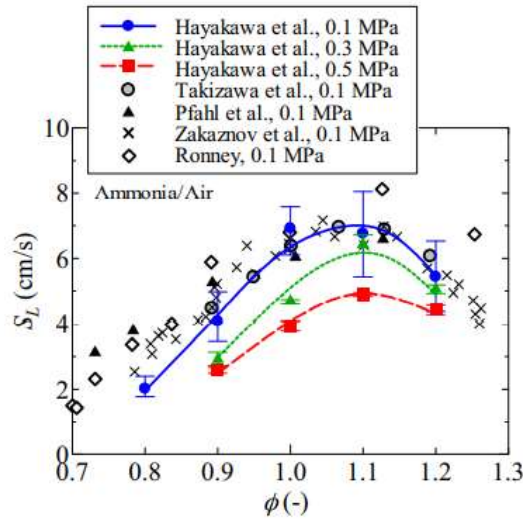


Figura 4.3: Velocidad de combustión laminar en función de la relación de equivalencia

Fuente: (13)

El valor de S_L es máximo alrededor de $\phi = 1,1$. El valor máximo de la velocidad de combustión laminar de una llama premezclada de NH_3/aire es de unos 7 cm/s, que es aproximadamente 1/5 de la de una llama de CH_4/aire . También se observa que la velocidad de combustión laminar disminuye con la presión (13).

Se puede mejorar la velocidad de la llama añadiendo hidrógeno a la mezcla de amoníaco y aire, en la siguiente figura podemos observar su influencia:

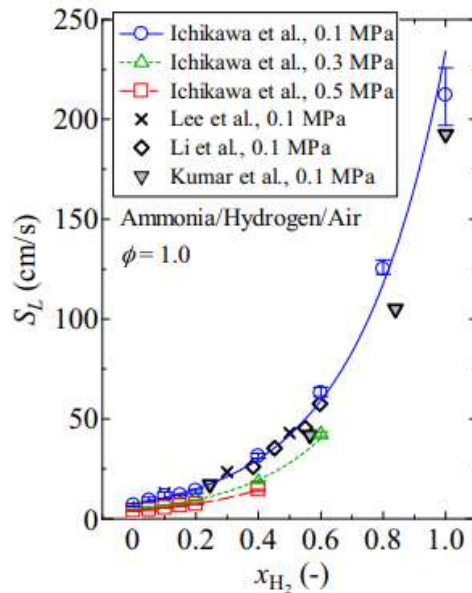


Figura 4.4: Velocidad de combustión laminar en función de la fracción de hidrógeno presente en el combustible

Fuente: (13)

La baja velocidad de combustión de las llamas de NH_3/aire hace que la mejora de la llama sea importante para el éxito de la aplicación del amoníaco como combustible. La adición de hidrógeno es un enfoque razonable para conseguir simultáneamente una combustión sin carbono y una mejora de la llama. La figura 4.4, muestra el cambio en la velocidad de combustión laminar con la adición de hidrógeno. Aquí, la abscisa, $x\text{H}_2$, representa la fracción volumétrica de hidrógeno en el combustible binario que comprende amoníaco e hidrógeno (13).

La siguiente figura muestra la disminución de las velocidades de combustión laminar de las llamas de CH_4/aire con un aumento de la concentración de NH_3 , medida como E_{NH_3} que representa la fracción térmica de NH_3 en el combustible binario CH_4/NH_3 (13).

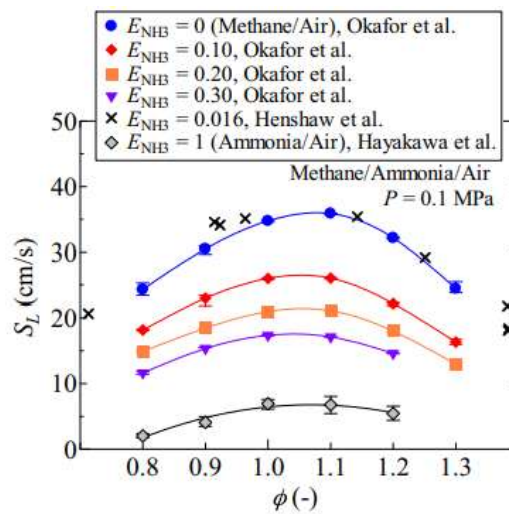


Figura 4.5: Velocidad de combustión laminar variando la concentración de NH_3 en el combustible

Fuente: (13)

Podemos observar que a medida que aumenta la concentración de amoníaco en la mezcla, menores son las velocidades de combustión de la llama. Esto es un hándicap que hay que afrontar a la hora de quemar amoníaco y que se puede mejorar añadiendo otros elementos a la mezcla, como anteriormente se estudió la posibilidad de añadir hidrógeno.

También cabe destacar que son muchos los caminos que el amoníaco puede tomar durante su combustión. En la siguiente figura se aprecian algunas de las vías de combustión posibles:

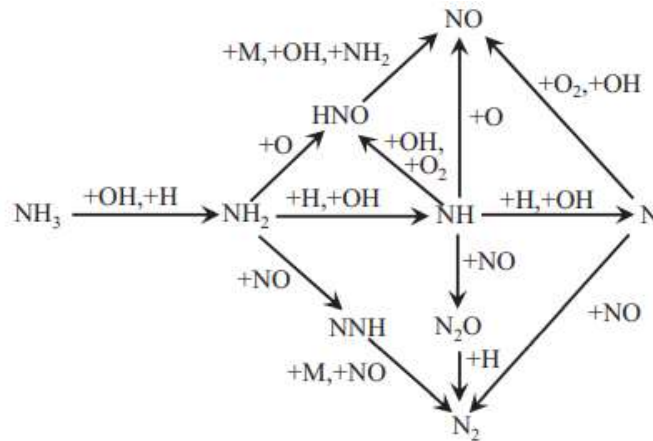


Figura 4.6: Posibles caminos para la oxidación del NH_3 . Miller et al.

Fuente: (13)

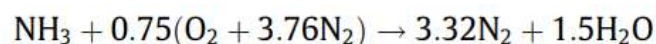
No obstante, cabe destacar que la comprensión en la oxidación del amoníaco ha mejorado desde los trabajos pioneros de Miller y sus colaboradores, y los modelos cinéticos han mejorado en amplitud y precisión a lo largo de los años. Sin embargo, la vía de reacción propuesta por Miller et al., como se muestra en la siguiente figura, sigue siendo relevante para entender la química de la oxidación del NH_3 , y la formación de NO (13).

4.2 EFECTOS DE DIFERENTES PARÁMETROS EN LA COMBUSTIÓN

En este subapartado veremos cómo afecta la variación de diferentes parámetros, ratio de equivalencia, relación de compresión y la temperatura y presión inicial a la combustión de amoníaco.

EFECTO DEL RATIO DE EQUIVALENCIA:

La relación de equivalencia amoníaco-aire (φ) se determinó según la ecuación siguiente y las fracciones molares de cada reactivo se enumeran en la siguiente tabla para valores de relación de equivalencia de 0,7 a 1,2.



ϕ	NH_3	O_2	N_2
0,70	0,1639	0,1757	0,6604
0,80	0,1831	0,1716	0,6453
0,90	0,2013	0,1678	0,6309
0,95	0,2101	0,1659	0,6239
1,00	0,2188	0,1641	0,6171
1,05	0,2273	0,1623	0,6104
1,10	0,2356	0,1606	0,6038
1,15	0,2436	0,1589	0,5975
1,20	0,2516	0,1572	0,5912

Tabla 4-1: Fracciones molares de los reactivos para relaciones de equivalencia de 0,7 a 1,2

Fuente: (14)

Las tres figuras siguientes muestran las velocidades de combustión laminar, las temperaturas adiabáticas de la llama y las fracciones molares de NO para las mezclas de gas fresco para relaciones de equivalencia que van de 0,7 a 1,2.

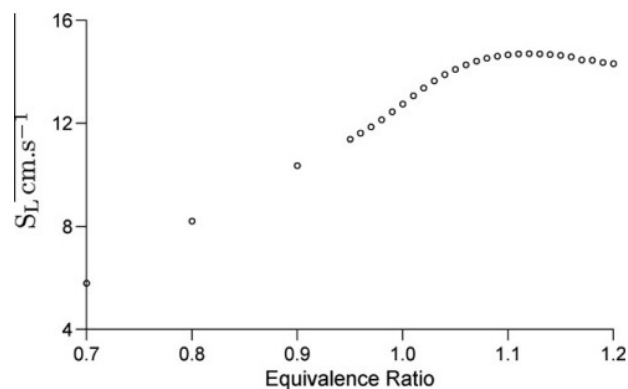


Figura 4.7: Velocidad de combustión laminar en función del ratio de equivalencia

Fuente: (14)

La máxima velocidad de combustión laminar se alcanza en el lado rico con una relación de equivalencia de 1,12 y es igual a 15 cm/s (14).

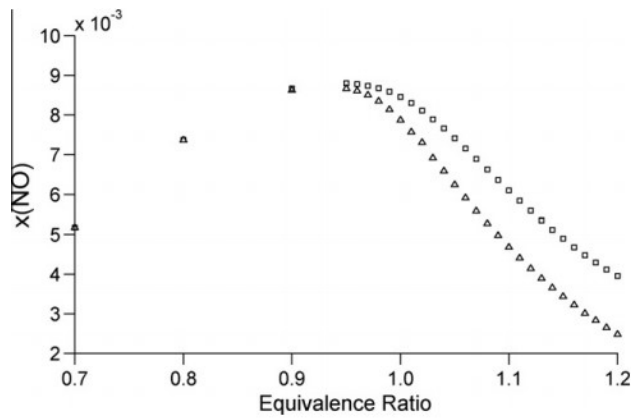


Figura 4.8: Fracciones molares de NO en función del ratio de equivalencia

Fuente: (14)

Para una relación de equivalencia inferior a 0,95, ambos valores disminuyen y se solapan, y para ϕ superior a 0,95, también disminuyen, pero el $x(\text{NO})$ en la región de los gases quemados cae con más fuerza. Esto implica que la relación de equivalencia es un parámetro muy importante que debe controlarse bien en el funcionamiento del motor de encendido por chispa para minimizar la formación de monóxido de nitrógeno (14).

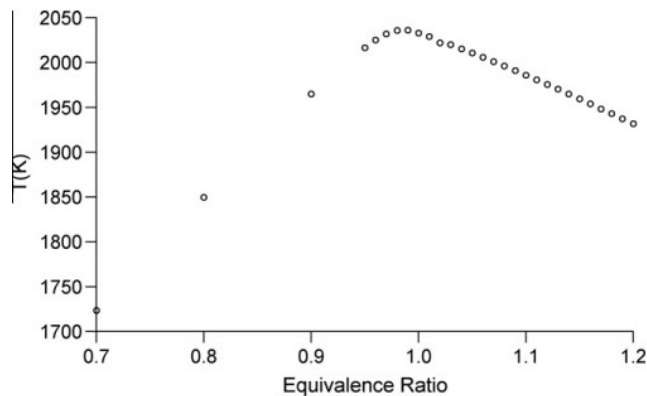


Figura 4.9: Temperatura adiabática de la llama en función del ratio de equivalencia

Fuente: (14)

Este gráfico muestra un pico en una relación de equivalencia igual a 0,99 en lugar de en $\phi = 1,12$ como la velocidad de combustión laminar. Esto se debe probablemente a la máxima liberación de energía y a la disociación del amoníaco sobrante en nitrógeno e hidrógeno en esa relación de equivalencia.

EFFECTO DE LA RELACIÓN DE COMPRESIÓN:

En las tres figuras siguientes, se muestra la influencia de la relación de compresión en las velocidades de combustión laminar, la temperatura adiabática de la llama y la formación de NO para varias relaciones de equivalencia. □: C.R. = 12; Δ: C.R. = 14; ○: C.R. = 16; +: C.R. = 18; ●: C.R. = 20.

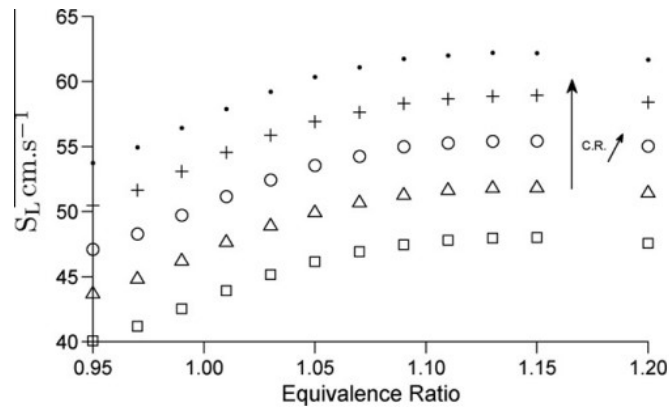


Figura 4.10: Velocidad de combustión laminar en función de distintas relaciones de compresión

Fuente: (14)

Como se puede comprobar, la variación de la relación de compresión tiene un efecto significativo en el aumento de la velocidad de combustión laminar. Un aumento de la relación de compresión de 12:1 a 20:1 conduce a un aumento del 130% de la velocidad de combustión laminar (14).

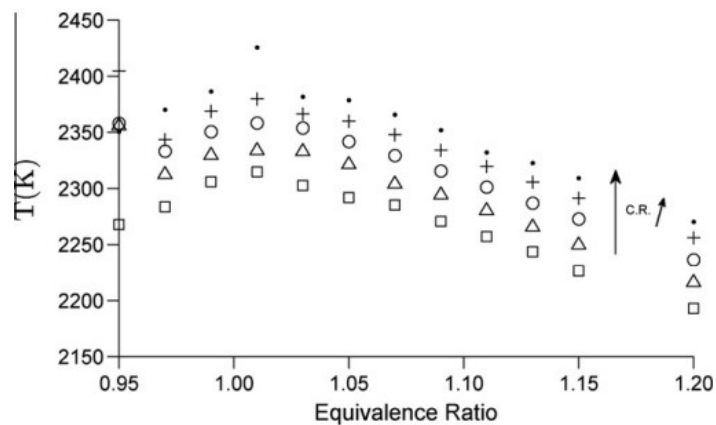


Figura 4.11: Temperatura adiabática de la llama en función de distintas relaciones de compresión

Fuente: (14)

Se ha comprobado que la temperatura de la llama adiabática aumenta ligeramente con la relación de compresión. Sin embargo, también en este caso, un cambio en la relación de compresión no repercute en la posición del valor máximo de la temperatura adiabática de la llama, que se encuentra sistemáticamente en una relación de equivalencia de 1,01. La temperatura máxima de la llama adiabática varía entre 2390 K a 50 bares y 732 K (CR = 20) para una relación de equivalencia de 1,01 (14).

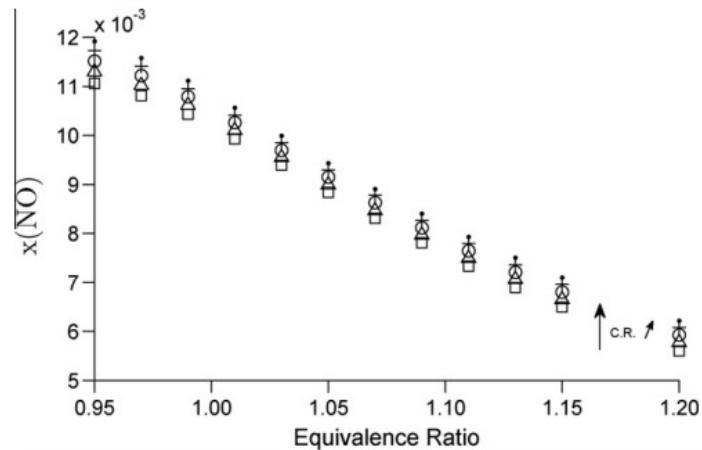


Figura 4.12: Fracciones molares de NO en función de distintas relaciones de compresión

Fuente: (14)

Se observa también una enorme disminución de la concentración de NO para las mezclas ricas ($\phi = 1,2$), con una fracción molar máxima de NO de sólo 0,005. Esto es un 50% menos que la cantidad de NO encontrada para una relación de equivalencia de 0,95. Esta característica muestra la ventaja de utilizar mezclas ligeramente ricas como combustible práctico para reducir la producción de NO en los motores de encendido por chispa (14).

EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN INICIAL:

Para determinar el impacto de la presión y la temperatura iniciales sobre la velocidad de combustión laminar, la temperatura adiabática de la llama y la formación de monóxido de nitrógeno, se han variado por separado la presión y la temperatura iniciales.

La llama considerada tenía una relación de equivalencia de 1 y los efectos separados de temperatura (\circ) y presión (Δ) serían:

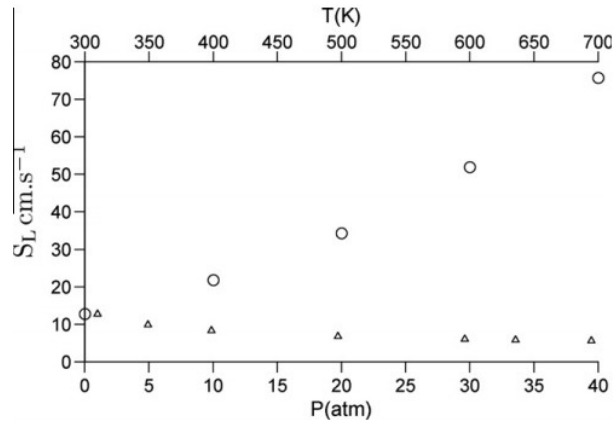


Figura 4.13: Velocidad de combustión laminar en función de la presión y temperatura

Fuente: (14)

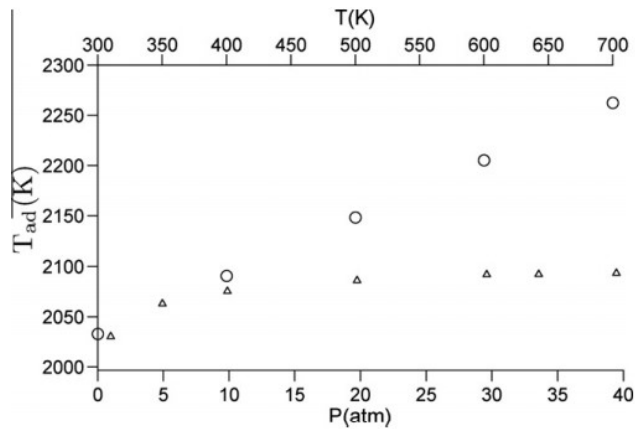


Figura 4.14: Temperatura adiabática de la llama en función de la presión y temperatura

Fuente: (14)

El aumento de la temperatura de la mezcla no quemada para una presión constante tiene un efecto positivo en la velocidad de combustión laminar y en la temperatura de la llama adiabática. Sin embargo, el aumento de la presión para una temperatura inicial constante tiene más bien un efecto ligeramente negativo en la velocidad de combustión laminar y casi ningún efecto en la temperatura de la llama adiabática (14).

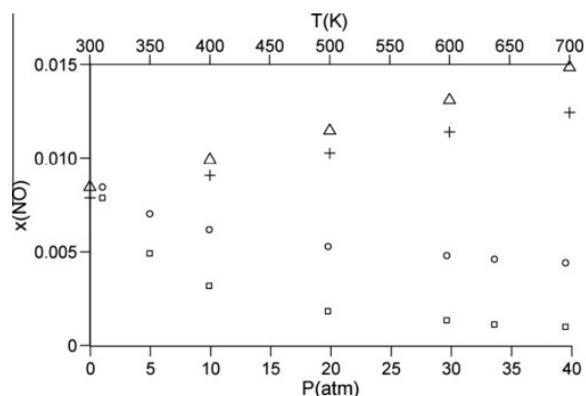


Figura 4.15: Fracciones molares de NO en función de la presión y temperatura

Fuente: (14)

Para un aumento de la temperatura inicial a una presión inicial constante, la temperatura final de la llama aumenta y, por tanto, la formación del NO. Sin embargo, para un aumento de la presión inicial a una temperatura inicial constante, la temperatura final de la llama no varía, por lo que la formación de NO es la misma. Sin embargo, la formación de monóxido de nitrógeno disminuye con este aumento de la presión, por lo que parece que la presión influye en las reacciones cinéticas de las vías de formación de NO del combustible y, por lo tanto, estas influencias deben investigarse para comprender la formación de NO en llamas de amoníaco en condiciones de presión y temperatura elevadas (14).

Una vez discutidos algunos de los aspectos más importantes en la combustión del amoníaco, vamos a aplicar dicho compuesto como combustible a un ciclo combinado. Veremos las diferencias principales con los ciclos combinados convencionales y estudiaremos propuestas de mejora para el uso de amoníaco.

5 APLICACIÓN A UN CICLO COMBINADO

En este trabajo se desarrolla el modelo de un ciclo combinado que utiliza como combustible el amoníaco. A continuación, se desarrollará y discutirá el modelo, así como su integración al proceso de producción correspondiente al capítulo 3.

Son muchos los esfuerzos que hoy en día se están realizando para generar electricidad de una manera limpia, verde y eficiente. Es por ello por lo que las centrales de ciclo combinado prometen ser parte del cambio debido a sus altas eficiencias y bajas emisiones de CO₂.

Como se puede ver en la siguiente figura, en el año 2019, en España, las centrales de ciclo combinado representaron el 23,4% de la potencia eléctrica instalada en la península. También cabe destacar el aumento notable de las energías renovables.



Figura 5.1: Potencia eléctrica instalada en la península en 2019

Fuente: (15)

Actualmente, las centrales de ciclo combinado funcionan casi en su totalidad con gas natural, alcanzando unas eficiencias en torno al 60% mientras que las centrales térmicas convencionales rondan el 30%.

Dividiremos el capítulo en cuatro subapartados: la integración del proceso de producción, así como la del ciclo combinado, análisis de los parámetros más importantes, validación del proceso, y simulación del mismo donde se realizará un análisis de las características más importantes del ciclo combinado.

5.1 INTEGRACIÓN:

5.1.1 PRODUCCIÓN DE AMONIACO:

En primer lugar, integraremos la parte del proceso encargada de la producción de amoníaco que consta de la generación de hidrógeno y nitrógeno descritas en el capítulo 3, así como el proceso Haber-Bosch. Para ello se ha utilizado un mezclador que combina la corriente de nitrógeno e hidrógeno a la salida de ambos procesos como se puede observar en la figura 5.2:

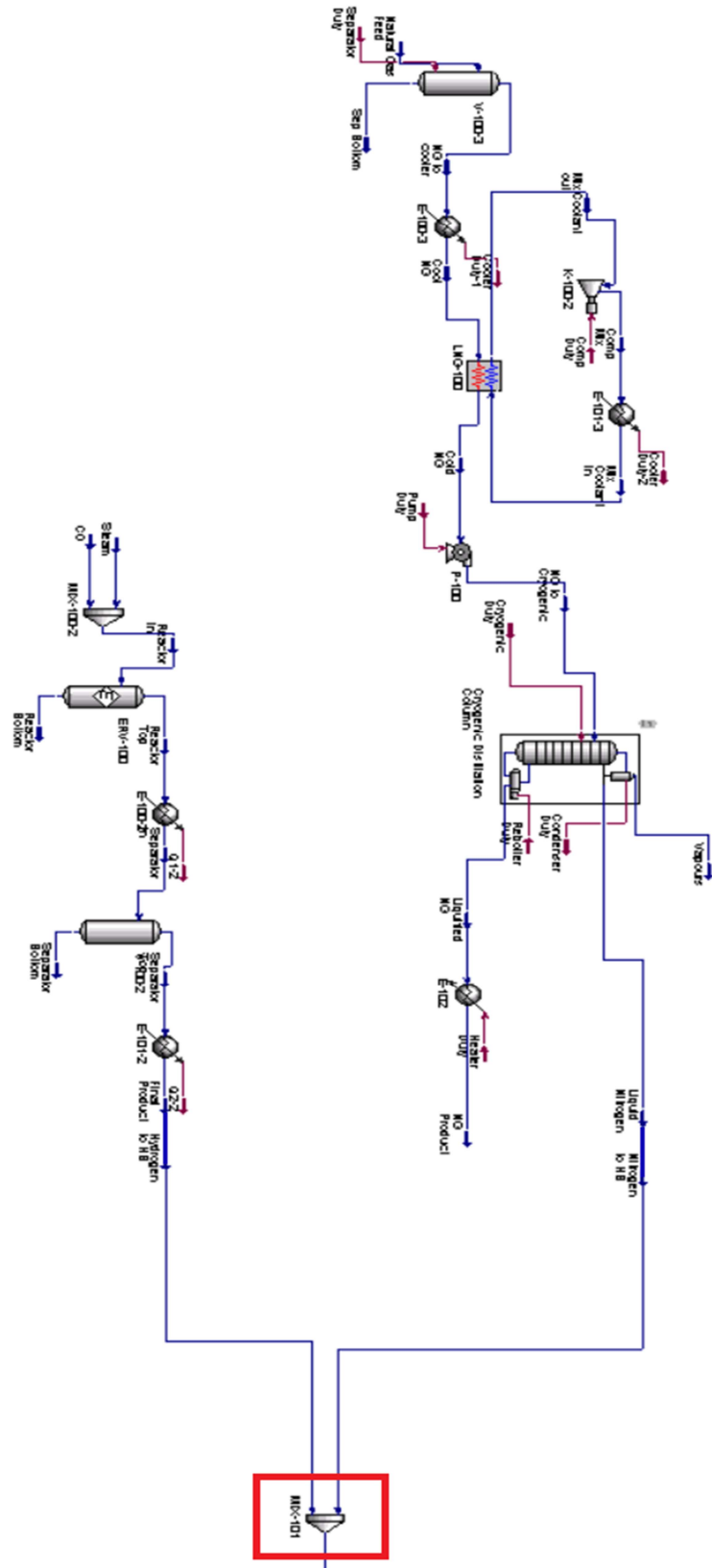


Figura 5.2: Mezcla de las corrientes de salida en los procesos de generación de hidrógeno y nitrógeno

La corriente de nitrógeno sale a $-153,7^{\circ}\text{C}$ y 24,4 bar, mientras que la corriente de hidrógeno se encuentra a $-254,5^{\circ}\text{C}$ y 1,013 bar. Como resultado obtenemos una corriente (Nit+Hyd) con las siguientes características:

	<i>Nit+Hyd</i>
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	-202,6
Presión [bar]	101,3
Composición H_2	0,337
Composición N_2	0,663

Tabla 5-1: Condiciones de la corriente de mezcla de nitrógeno e hidrógeno

Esta corriente es la que alimenta el proceso de Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco, por lo que deberá alcanzar las condiciones de alimentación de este. Para ello se deberá precalentar (E-103) dicha corriente y más tarde comprimirla (K-102) hasta las condiciones de entrada, como se muestra en la siguiente figura:

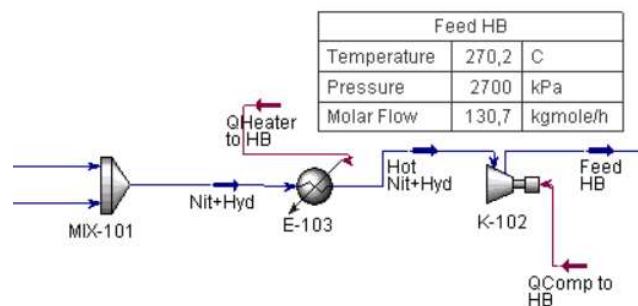


Figura 5.3: Pretratamiento de la corriente de alimentación al proceso Haber-Bosch

Finalmente, la corriente Feed HB tiene las condiciones necesarias para alimentar el proceso Haber-Bosch, que son aquellas que aparecen en la tabla de la figura superior.

5.1.2 CICLO COMBINADO:

Tras la síntesis en el proceso Haber-Bosch, obtenemos amoníaco, con las características que se pueden observar en la siguiente figura:

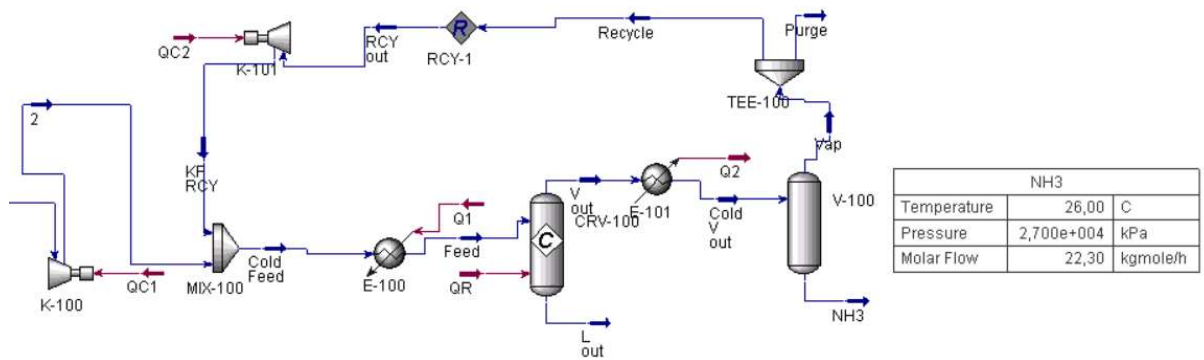


Figura 5.4: Condiciones del amoníaco a la salida del proceso Haber-Bosch

Las condiciones de la corriente de salida del proceso Haber-Bosch son 26°C y 270 bar. Para integrar dicha corriente en el ciclo combinado, Fig. 5.5, aumentamos la temperatura hasta los 190°C con un calentador (E-104) que consume una potencia de 93kW.

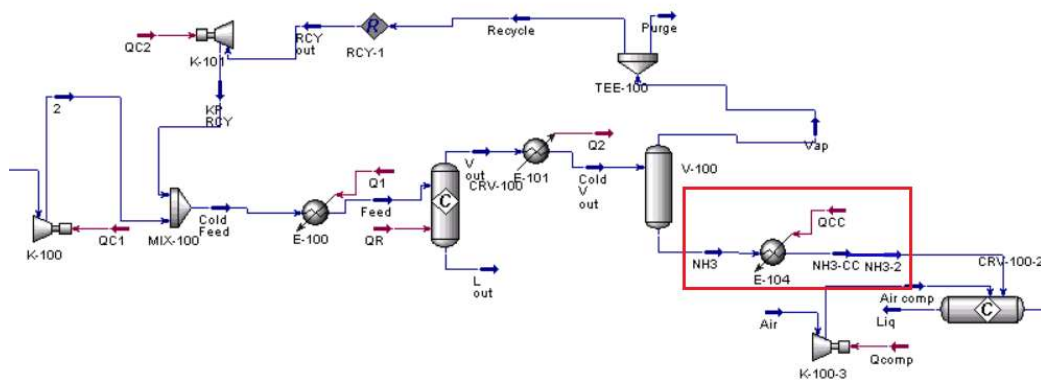


Figura 5.5: Integración del proceso Haber-Bosch con el ciclo combinado

5.2 PROCESO:

Las centrales de ciclo combinado transforman la energía térmica de un gas, en nuestro caso el amoníaco, en electricidad mediante la combinación de un ciclo Brayton y un ciclo Rankine. Se caracterizan por su alto coste económico ya que combina el trabajo de dos turbinas (de gas y de vapor) pero que se ve correspondido con un alto rendimiento global.

En la siguiente figura se puede observar el modelo del ciclo combinado desarrollado en Aspen Hysys:

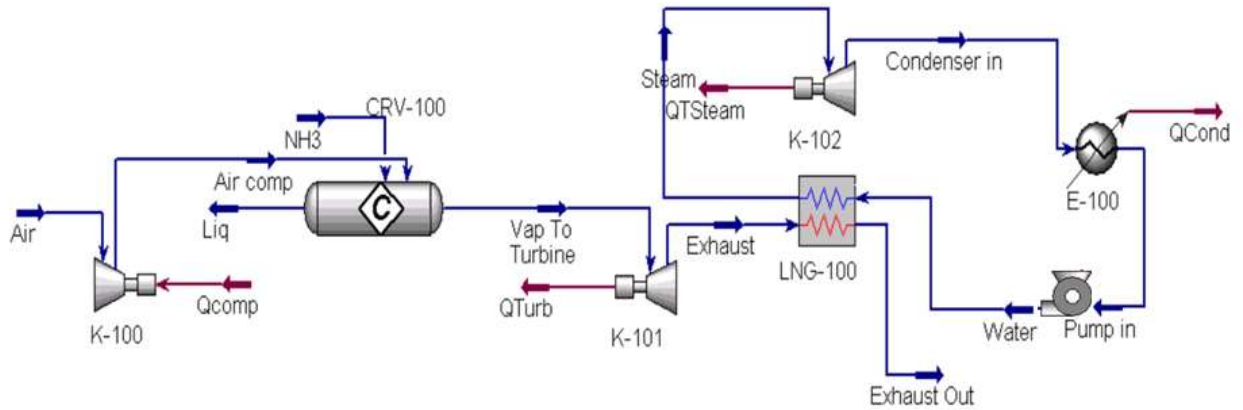


Figura 5.6: Ciclo combinado. Aspen Hysys

En la parte izquierda de la figura encontramos el ciclo Brayton. En este ciclo se comprime aire, que en nuestro caso será con las especificaciones ISO de diseño, a 15°C y 1,013 bar. La corriente de salida del compresor que se encuentra a 452°C y 14 bar, será mezclada con la corriente de amoníaco (con un ratio de combustible/aire de 1,2), a 190°C y 270 bar, en la cámara de combustión.

Las condiciones de entrada a la turbina de gas serán 1001°C y 14 bar. El trabajo generado por la turbina de gas, cuyo rendimiento dependerá del calor aportado por el amoníaco al ciclo, se utilizará para mover el compresor y lo restante para accionar uno de los dos generadores del ciclo combinado. Los gases de escape de la turbina cuyas condiciones son 653,4°C y 101,3 bar, serán empleados en el generador de vapor.

En la parte derecha de la figura podemos observar el ciclo Rankine. En este caso el fluido de trabajo que utilizaremos será agua, la cual será evaporada y transformada en vapor en un intercambiador de calor, mediante el uso de los gases de escape de la turbina de gas. La siguiente figura representa la variación de temperatura entre las distintas corrientes en función del flujo de calor intercambiado.

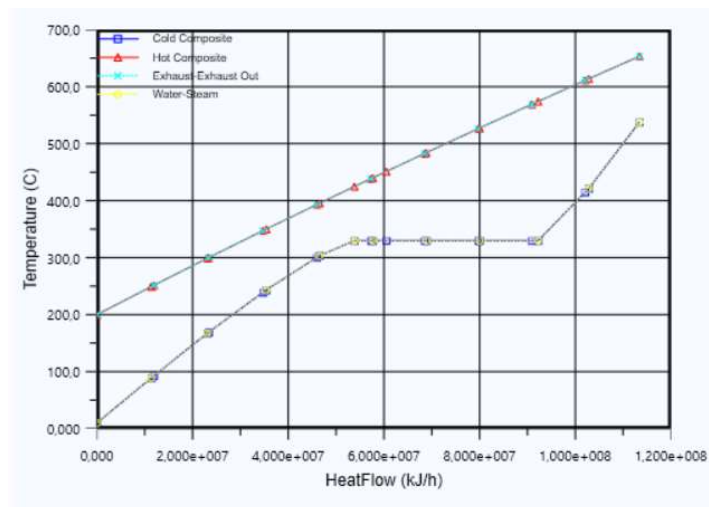


Figura 5.7: Intercambiador de calor. Ciclo Rankine. Ciclo combinado

Cabe destacar que el intercambiador es a contracorriente para mejorar la transferencia de calor. En la curva inferior, la del agua, se observan 3 zonas diferenciadas por las pendientes que son: el economizador (la primera pendiente), el evaporador (la línea recta) y el sobrecalentador (la segunda pendiente).

En la curva superior, la de los gases de escape de la turbina de gas, se observa un claro descenso de la temperatura debido al intercambio de calor con la corriente de vapor. La siguiente tabla muestra las temperaturas de entrada y salida de ambas corrientes en el intercambiador.

	<i>Gases</i>	<i>Vapor</i>
T in [°C]	653,4	20
T out [°C]	200	538

Tabla 5-2: Temperatura de entrada y salida de las corrientes en el intercambiador.

Cabe destacar que la corriente de gases se encuentra a presión atmosférica, mientras que la corriente de vapor se encuentra a 130 bar.

A continuación, el vapor generado en el intercambiador que se encuentra a 538°C y 130 bar, se expande en una turbina de vapor hasta unas condiciones de presión y temperatura iguales a 3,386 kPa y 61,94°C respectivamente. Esta corriente cuya composición es vapor al 100%, pasa por un condensador que reduce su temperatura a 20°C, a presión constante.

Finalmente, una bomba se encarga de enviar de nuevo dicha corriente, que ahora tiene una composición líquida al 100%, al intercambiador de calor para repetir de nuevo el proceso.

En la siguiente tabla podemos observar los parámetros más característicos de todas las corrientes que participan en el proceso y que han sido desarrolladas en los párrafos anteriores. Todas las corrientes se pueden localizar en el esquema del ciclo completo:

Material Streams							
		Air	Air comp	NH3	Vap To Turbine	Liq	Exhaust
Vapour Fraction		1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000
Temperature	C	15,00	452,0	190,0	1001	1001	653,4
Pressure	kPa	101,3	1400	2,700e+004	1400	1400	101,3
Molar Flow	kgmole/h	2765	2765	3318	6664	0,0000	6664
Mass Flow	kg/h	7,977e+004	7,977e+004	5,651e+004	1,363e+005	0,0000	1,363e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	92,22	92,22	91,72	193,4	0,0000	193,4
Heat Flow	kJ/h	-8,292e+005	3,596e+007	-1,649e+008	-1,290e+008	0,0000	-2,275e+008
		Exhaust Out	Water	Steam	Condenser in	Pump in	
Vapour Fraction		1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	
Temperature	C	200,0	20,00	538,0	38,46	20,00	
Pressure	kPa	101,3	1,300e+004	1,300e+004	3,386	3,386	
Molar Flow	kgmole/h	6664	1880	1880	1880	1880	
Mass Flow	kg/h	1,363e+005	3,386e+004	3,386e+004	3,386e+004	3,386e+004	
Liquid Volume Flow	m3/h	193,4	33,93	33,93	33,93	33,93	
Heat Flow	kJ/h	-3,410e+008	-5,383e+008	-4,249e+008	-4,537e+008	-5,387e+008	

Tabla 5-3: Parámetros más importantes de las corrientes utilizadas en el ciclo combinado.

Compositions						
	Air	Air comp	NH3	Vap To Turbine	Liq	Exhaust
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0871	0,0871	0,0871
Comp Mole Frac (H2O)	0,0000	0,0000	0,0000	0,1743	0,1743	0,1743
Comp Mole Frac (Ammonia)	0,0000	0,0000	1,0000	0,3237	0,3237	0,3237
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0,7900	0,7900	0,0000	0,4149	0,4149	0,4149
Comp Mole Frac (Oxygen)	0,2100	0,2100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	Exhaust Out	Water	Steam	Condenser in	Pump in	
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,0871	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Comp Mole Frac (H2O)	0,1743	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	
Comp Mole Frac (Ammonia)	0,3237	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0,4149	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Comp Mole Frac (Oxygen)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	

Tabla 5-4: Composiciones molares de las corrientes utilizadas en el ciclo combinado

Con respecto a las composiciones, cabe destacar que la composición con la que se añade amoníaco al proceso es del 100%, factor que será clave a la hora de evaluar los resultados de la simulación. También, el ciclo de Rankine trabaja con una composición de agua (H₂O) al 100%.

5.3 VALIDACIÓN:

En la siguiente tabla se comparan algunos de los parámetros más importantes del modelo generado en Aspen Hysys (*Modelo*) con el modelo descrito en el artículo (16) (*Real*). También se muestra el error relativo existente entre dichos parámetros:

	<i>Real</i>	<i>Modelo</i>	<i>Error (%)</i>
Air (P [bar])	1	1	0
Air (T [°C])	15	15	0
Air Comp (P [bar])	14	14	0
Vap To Turbine (P [bar])	14	14	0
Vap To Turbine (T [°C])	1260	1001	20,5
Exhaust (P [bar])	1	1	0
Steam (P [bar])	101	101	0
Steam (T [°C])	538	538	0
Condenser in (P [bar])	0,034	0,034	0
Condenser in (T [°C])	30	38,46	28,2
Water (P [bar])	101	101	0
Water (T [°C])	20	20	0

Tabla 5-5: Validación del ciclo combinado con (16). Aspen Hysys

Observando los errores vemos que ambos modelos se asemejan mucho, aunque existen algunas diferencias importantes tanto en la turbina de gas como en el condensador.

Estas diferencias se deben en gran medida a que el ciclo combinado que se desarrolla en este trabajo utiliza amoníaco, mientras que el modelo con el que lo hemos validado emplea gas natural. Las diferencias existentes en las principales características de ambos combustibles hacen que las condiciones a las que llega uno y otro no sean similares.

Si observamos la expansión de la turbina de gas en los dos modelos, en ambos es de 14:1 mientras que las temperaturas de salida son distintas. Las diferencias en sus densidades energéticas hacen imposible que se alcancen las mismas temperaturas.

Otro factor influyente es el equipo, ya que existe actualmente una gran variedad de turbinas que difieren en muchos aspectos, pero principalmente en la temperatura de entrada a la misma. Si revisamos la evolución de las turbinas, vemos que han ido aumentando su capacidad de soportar temperaturas cada vez más elevadas aunque las primeras rondaban valores cercanos a los 1000°C (17).

En el siguiente apartado estudiaremos con más detalle las diferencias principales, tanto de potencia como de rendimiento, entre los ciclos combinados ya existentes y el modelo desarrollado en este trabajo.

5.4 SIMULACIÓN:

Una vez explicado y validado el proceso, se mostrarán a continuación los resultados de la simulación y se compararán con ciclos ya existentes.

En la siguiente tabla sacada de Aspen Hysys se puede ver la potencia generada o consumida por cada uno de los equipos presentes en el ciclo:

Energy Streams				
		Qcomp	QTurb	QTSteam
Heat Flow	kJ/h	3,679e+007	9,858e+007	2,879e+007

Aspen Hysys da los resultados en kJ/h, de manera que en la siguiente tabla presentaré los resultados en megavatios (MW) para que se lean de una forma más clara. Para ello pasaré los kJ/h a kJ/s (kW) dividiendo entre 3600 y a su vez por 1000 para obtener los MW buscados.

	<i>Compresor</i>	<i>Turbina gas</i>	<i>Turbina vapor</i>
Potencia [MW]	10,22	27,38	8

Tabla 5-6: Potencia de los diferentes equipos del ciclo combinado

Cabe destacar que nuestro modelo de ciclo combinado corresponde a una planta de ciclo combinado con una turbina de gas de 17MW, teniendo en cuenta la potencia consumida por el compresor, relativamente pequeña. Se ha seleccionado esta escala, con caudales pequeños, para ver los diferentes rendimientos que se podían obtener utilizando un combustible nuevo y ante distintos cambios en los parámetros. Los caudales que hemos utilizado rondan los 25 kg/s mientras que en centrales de 250MW rondan los 600 kg/s.

En cuanto a la potencia de los equipos, el compresor y la turbina de gas tienen un comportamiento muy parecido a los ciclos combinados existentes ya que el compresor consume un 37% de la potencia generada por la turbina, mientras que en los ciclos reales este consumo es del 33% aproximadamente.

Por otro lado, se observa que la potencia generada por la turbina de vapor se asemeja a la de un ciclo combinado real, ya que la potencia generada por la turbina de gas teniendo en cuenta el trabajo del compresor suele ser aproximadamente el doble que en la turbina de vapor, característica que se puede ver reflejada en los resultados.

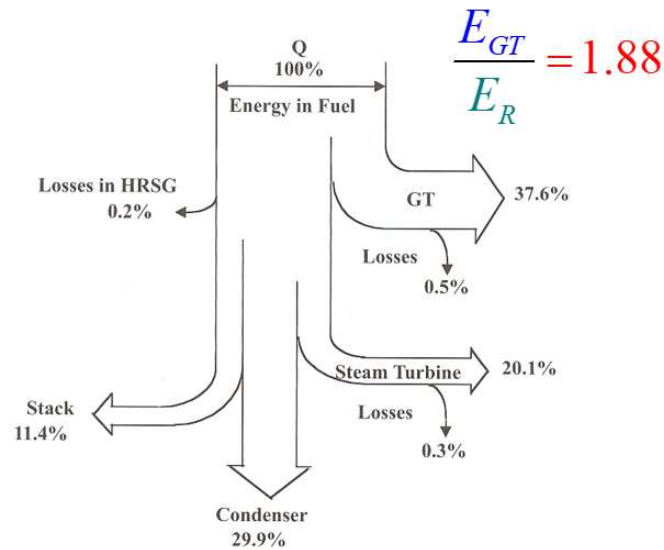


Figura 5.8: Consumo de energía en los diferentes equipos de un ciclo combinado

Fuente:(18)

Estas potencias se deben en gran parte a que el caudal de agua, al igual que el de aire y combustible, utilizado en el ciclo Rankine es también bastante menor al que se utiliza en un ciclo real. Debido a la escala de la planta, no se han incluido varias turbinas a diferentes presiones con recalentamiento intermedio u otras técnicas para aumentar la potencia.

A continuación, se muestran los rendimientos obtenidos en los diferentes ciclos por separado, así como el del ciclo completo:

	<i>Turbina de gas</i>	<i>Turbina de vapor</i>	<i>Ciclo combinado</i>
Rendimiento teórico (%)	44,5	39,7	65,25

Tabla 5-7: Rendimientos del ciclo Brayton, ciclo Rankine y ciclo combinado

Estos valores teóricos de rendimiento no incluyen irreversibilidades externas como las pérdidas mecánicas o el accionamiento de equipos auxiliares, y han sido calculados de la siguiente manera:

TURBINA DE GAS:

El rendimiento es igual a la diferencia entre la potencia generada por la turbina de gas y la potencia consumida por el compresor (Tabla 5-6), dividido entre el calor aportado por el combustible, en este caso amoníaco.

El calor aportado por el amoníaco se ha calculado a través de la fórmula:

$$Q = \dot{m} * C_p * (T_{in} - T_{out})$$

Siendo: \dot{m} caudal molar de amoníaco [kmol/h]

C_p Calor específico medio entre la temperatura de salida y la de entrada [J/molK]

Los valores han sido obtenidos de la referencia (19)

T_{out} Temperatura del amoníaco a la salida de la cámara de combustión

T_{in} Temperatura del amoníaco a la entrada de la cámara de combustión

TURBINA DE VAPOR:

El rendimiento es igual a la potencia generada por la turbina de vapor dividido entre el calor aportado por el vapor durante la expansión.

El calor aportado por el vapor se ha calculado a través de la fórmula:

$$Q = \dot{m} * C_p * (T_{in} - T_{out})$$

Siendo: \dot{m} caudal másico de vapor [kg/h]

C_p Calor específico medio entre la temperatura de salida y la de entrada [J/molK]

Los valores han sido obtenidos de la referencia (19)

T_{out} Temperatura del vapor a la salida de la turbina de gas

T_{in} Temperatura del vapor a la entrada de la turbina de gas

CICLO COMBINADO:

El rendimiento total del ciclo combinado se ha calculado a través de la siguiente fórmula:

$$\eta_{TOT} = (P_{TG} + P_{TV}) / Q_{NH3}$$

Siendo: η_{TOT} El rendimiento total del ciclo combinado

P_{GT} Potencia generada por la turbina de gas incluyendo el compresor

P_{TV} Potencia generada por la turbina de vapor

Q_{NH3} Calor aportado por el combustible

En cuanto a los rendimientos obtenidos en la simulación cabe destacar que difieren de aquellos que se obtienen en los ciclos combinados ya existentes.

El valor obtenido para la turbina de gas es elevado, aunque hay turbinas que alcanzan esos rendimientos actualmente.

Por otro lado, el rendimiento del ciclo combinado es del 65,25%, valor que era de esperar al ver los resultados elevados en los rendimientos de las turbinas. Estos valores se deben en parte a que no se han tenido en cuenta las pérdidas de carga en los diferentes equipos, así como los caudales del ciclo que han sido adaptados a las condiciones de un modelo de ciclo combinado que utiliza amoníaco al 100% como combustible.

En la siguiente tabla se pueden ver los parámetros más característicos de las distintas corrientes de la simulación, las que pueden verse en la figura 5.6:

	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Presión [bar]</i>	<i>Caudal másico [kg/s]</i>	<i>Entalpía [kJ/kg]</i>
Air	15	1,013	22,16	10,39
Air Comp	452	14	22,16	450,8
NH ₃	190	270	15,7	2919
Vap To Turbine	1001	14	37,86	1670
Exhaust	653,4	1,013	37,86	946,3
Exhaust out	200	1,013	37,86	1944
Steam	538	130	9,27	3640
Condenser in	38,46	0,03386	9,27	2772
Water	20	130	9,27	296,1
Pump in	20	0,03386	9,27	284

Tabla 5-8: Propiedades más características de las corrientes del ciclo combinado

6 CONCLUSIONES

- En este trabajo se han explorado diferentes aplicaciones que puede tener el amoníaco en la generación eléctrica. Su singularidad a la hora de almacenar hidrógeno y la posibilidad de establecerse como un combustible libre de carbono, lo convierten en un candidato ideal para la industria del futuro. Se ha visto que son muchas las aplicaciones en las que ya se encuentra presente: como fluido de trabajo en el ciclo Kalina o como sustituto del hidrógeno en pilas de combustible. Pero también en otras muchas aplicaciones donde se sitúa como una opción real de cambio: en turbinas de gas (Ej. turbina de 40MW de Mitsubishi Power) o en motores de combustión interna (Ej. AmVeh desarrollado por el KIER).
- El desarrollo del modelo de síntesis de amoníaco (Haber-Bosch) permite observar las presiones y temperaturas tan elevadas a las que se trabaja y que rondan los 270 bar y 480°C respectivamente. Se aprecia su carácter corrosivo que se ve influenciado por estas condiciones. Cabe destacar también la alta eficiencia en la composición final de amoníaco que suele ser aproximadamente un 97% así como, las diferentes opciones que existen para obtener el nitrógeno e hidrógeno necesarios para su producción.
- Por otro lado, se ha podido comprobar las ventajas y desventajas de su proceso de combustión. Las temperaturas elevadas en la cámara de combustión, que aumentan el rendimiento de las turbinas al incrementar la temperatura a su entrada, provocan un aumento considerable en las emisiones de NOx que son perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

A su vez, la velocidad de combustión laminar de una mezcla NH₃/aire, se ha visto muy influenciada por la relación de equivalencia (ϕ) alcanzando su valor máximo para un valor de esta igual a 1,1. Aunque se ha podido observar que dicha velocidad de combustión laminar se puede incrementar añadiendo hidrógeno a la mezcla, la velocidad máxima que alcanza la mezcla NH₃/aire es cinco veces menor que la que alcanza la mezcla de CH₄/aire para la misma relación de equivalencia.

- Finalmente se ha desarrollado un modelo de ciclo combinado a menor escala que uno real para medir los efectos de la aplicación de amoníaco como combustible. Se han observado diferencias en las temperaturas a la cual es capaz de llegar el amoníaco y el gas natural, obteniendo una temperatura alrededor de los 1000°C en nuestro caso.

La reducción de los caudales en nuestro modelo ha provocado una disminución en las potencias obtenidas, sobre todo en la turbina de vapor. La potencia de una turbina de gas suele duplicar la de la turbina de vapor, al igual que lo obtenido en nuestro caso. En cuanto al ciclo Brayton, el compresor ha utilizado prácticamente un tercio de la potencia generada por la turbina, lo que entra dentro de las condiciones de un ciclo real.

Para finalizar, el rendimiento obtenido ha sido alrededor de un 8% mayor que el de un ciclo combinado de gas natural. Esto se debe en gran parte a que no se han tenido en cuenta las pérdidas de presión en los diferentes equipos así como, las reducciones efectuadas en los caudales y la aplicación de amoníaco al 100% para un modelo nuevo.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. Olateju II, Gibson-Dick C, Egede SCO, Giwa A. Process development for hydrogen production via water-gas shift reaction using aspen HYSYS. *Int J Eng Res Africa*. 2017;30(May):144–53.
2. Ghorbani B, Hamed MH, Amidpour M, Mehrpooya M. Cascade refrigeration systems in integrated cryogenic natural gas process (natural gas liquids (NGL), liquefied natural gas (LNG) and nitrogen rejection unit (NRU)). *Energy* [Internet]. 2016;115:88–106. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.005>
3. Objectives L. Ammonia Synthesis with Aspen HYSYS® V8 . 0 Part 1 Open Loop Simulation of Ammonia Synthesis. 2012;1–18.
4. Zamfirescu C, Dincer I. Using ammonia as a sustainable fuel. *J Power Sources*. 2008;185(1):459–65.
5. Rouwenhorst KHR, Van der Ham AGJ, Mul G, Kersten SRA. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. *Renew Sustain Energy Rev*. 2019;114(July 2019).
6. Yapicioglu A, Dincer I. A review on clean ammonia as a potential fuel for power generators. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2019;103(December 2018):96–108. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.023>
7. Valera-Medina A, Xiao H, Owen-Jones M, David WIF, Bowen PJ. Ammonia for power. *Prog Energy Combust Sci* [Internet]. 2018;69:63–102. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>
8. [6].Ciclo-kalina-para-generacion-electrica-de-pequena-escala-con-fuentes-solares.pdf.
9. Kalina_cycle @ wikies.wiki [Internet]. Available from: https://wikies.wiki/wiki/en/Kalina_cycle
10. Siddiqui O, Dincer I. A review and comparative assessment of direct ammonia fuel cells. *Therm Sci Eng Prog* [Internet]. 2018;5(October 2017):568–78. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.02.011>
11. d2fd1315c6d3a3654dd84fab116dfcf5df153e4a @ elperiodicodelaenergia.com [Internet]. Available from: <https://elperiodicodelaenergia.com/mitsubishi-power-crea-la-primera-turbina-de-gas-del-mundo-que-funciona-100-con-amoniaco/>
12. Cheema II, Krewer U. Operating envelope of Haber-Bosch process design for power-to-ammonia. *RSC Adv*. 2018;8(61):34926–36.
13. Kobayashi H, Hayakawa A, Somarathne KDKA, Okafor EC. Science and technology of ammonia combustion. *Proc Combust Inst* [Internet]. 2019;37(1):109–33. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>
14. Duynslaegher C, Jeanmart H, Vandooren J. Ammonia combustion at elevated pressure and

temperature conditions. Fuel [Internet]. 2010;89(11):3540–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.008>

15. REE. Avance del Informe del Sistema Eléctrico Español. Red Eléctrica España [Internet]. 2020;(Enero):36. Available from: https://www.ree.es/sites/default/files/11_PUBLICACIONES/Documentos/InformesSistemaElectrico/2020/Avance_ISE_2019.pdf
16. Alfred ong'iro, V. Ismet Ugursal, A. M. Al Taweel GL. Simulation of Combined Cycle Power Plants. Response. 1995;15(2):105–13.
17. MAEKAWA A. Evolution and Future Trend of Large Frame Gas Turbine for Power Generation. J Power Energy Syst. 2011;5(2):161–70.
18. Kehlhofer R, Rukes B, Hannemann F, Stirnimann F. Combined-cycle gas & steam turbine power plants. Choice Rev Online. 1991;29(04):29-2125-29–2125.
19. Gómez A. Termodinámica: Cuaderno de Tablas y Diagramas. 2010;39–41. Available from: <https://dadun.unav.edu/bitstream/10171/5184/4/CuadernoTablas-2010-web.pdf>