

Proyecto Fin de Master

Análisis de nuevas tecnologías para la obtención de materias primas para amoniaco

Autor: José Manuel Guisado Falante.

Tutores:

Ricardo Chacartegui Ramírez.

José Antonio Becerra Villanueva

**Dep. Ingeniería Energética. Grupo de energías
Renovables.**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería.
Universidad de Sevilla.**

Sevilla, 2022



Análisis de nuevas tecnologías para la obtención de materias primas para amoniaco

Trabajo de Fin de Master

Autor:

José Manuel Guisado Falante

Tutores:

Dr. Ricardo Chacartegui Ramírez

Dr. José Antonio Becerra Villanueva

Dep. de Ingeniería Energética.
Grupo de Energías Renovables
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Trabajo Fin de Master: Análisis de nuevas tecnologías para la obtención de materias primas para amoniaco

.

Autor: José Manuel Guisado Falante

Tutores: Dr. Ricardo Chacartegui Ramírez; Dr. José Antonio Becerra Villanueva

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2022

El secretario tribunal

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a los profesores Dr. Ricardo Chacartegui y José Antonio Becerra por guiarme a lo largo de todo este trabajo con sus conocimientos y experiencias y en general a todas las personas que están a mi lado.

Mil gracias.

José Manuel Guisado Falante.

Sevilla, 2022.

La situación energética actual es insostenible tanto desde un punto de vista ecológico, ya que actualmente la mayoría de la energía producida proviene de la combustión de hidrocarburos con la contaminación inherente que conlleva y el otro punto de vista es que es un recurso finito y cuyo fin no parece tan lejano.

Actualmente el mundo necesita combustibles nuevos, estos deben cumplir una serie de condiciones para que puedan ser considerados el combustible definitivo, en primer lugar deben ser abundante en cualquier parte del mundo y por otra parte deben ser respetuoso con el medio ambiente, de estas dos premisas aparecen los "Solar Fuel" que son obtenido de la energía solar, además usan otros recursos abundantes y respetuosos con el medio ambiente como pueden ser el agua, el aire, el CO_2 , etc.

El problema de la obtención de estos combustibles suelen estar asociados a problemas de distinta índole: Limitaciones de la tecnología actual, obtención posible pero económicamente inviable, etc.

En este trabajo se desea analizar concretamente la obtención de amoníaco mediante el uso de recursos naturales: aire y agua además de analizar las distintas variables con el fin de obtener conclusiones sobre las distintas configuraciones y tecnologías disponibles para obtener conclusiones sobre la obtención del NH_3 de la manera mas responsable.

ÍNDICE

Agradecimientos	7
Resumen	8
Índice	9
Tabla de contenidos	11
i) Tablas	12
ii) Graficas	12
iii) Figuras	12
Capítulo 1: Introducción	16
1.1 Comparación del amoniaco con respecto a otros combustibles	16
1.2 Proceso tradicional para la obtención del amoniaco	17
1.3 Análisis de flujos proceso Haber-Bosch	19
1.4 Estado del arte para la obtención de hidrógeno	21
Capítulo 2: Configuraciones para la producción de amoniaco	28

2.1 Comparativa de sistemas existentes	28
2.1.1 Electrolizador de óxido sólido y una ASU	29
2.1.2 Electrolizador de óxido solido sin una ASU	30
2.1.3 Integración de biomasa con una ASU	32
2.2 Comparativa tecno económica	32
2.3 Teoría general para la obtención de las materias primas (N_2 y H_2)	37
Capítulo 3: Modelos para la obtención de materias primas y optimización	41
3.1 Modelo obtención de nitrógeno	41
3.1.1 Optimización ASU	51
3.2 Modelo obtención de nitrógeno (modelo con y sin ASU)	55
Capítulo 4: Análisis y validación de modelos	66
4.1 Resultados sistema con ASU trabajando a alta T	66
4.2 Resultados sistema tradicional con una ASU a baja T	67
4.3 Resultados sistema sin ASU	68
4.4 Validación de resultados y conclusiones obtenidos	69
Capítulo 5: Conclusiones	70
Bibliografía	71

Tabla de contenidos

a. Tabla

Tabla 1: Información combustibles más usados	17
Tabla 2: Información de tecnologías disponibles para la obtención NH_3	22
Tabla 3: $\frac{kg_{H_2}}{h}$ vs tanto por uno desviado a turbina	52

b. Graficas

Grafica 1: eficiencia energética vs costes/tn para distintas tecnologías	36
Grafica 2: Consumo de energía térmica ($T \Delta S$), eléctrica (ΔG) y total (ΔH) para la electrólisis de vapor en función de la temperatura.	40
Graficas 3: Diagrama de equilibrio para P=5 bar	44
Grafica 4: Coeficientes Soulder y Brown	46
Grafica 5: tanto por uno desviado a turbina vs energía neta (kWh) (baja presión)	51
Grafica 6: Numero de platos vs concentración del producto de salida	52
Grafica 7: Curva de equilibrio para 5 bar y varias rectas de rectificación con distintas concentraciones de producto final	53
Grafica 8: curva verde: Curva de equilibrio, recta de rectificación $x_{DAP} = 0,88$, aplicación método McCabe Thiele	53
Grafica 9: Etapas de equilibrio McCabe-thiele (columna de alta presión)	54

Graficas 10: Etapas de equilibrio McCabe-thiele (columna de baja presión)	55
Graficas 11: Temperatura vs Entalpia para YZS	57
Grafica 12: Variación de entalpia por electrón (eV) vs Temperatura (K)	59
Grafica 13: Variación de entalpia kJ/mol vs Temperatura (K)	59
Grafica 14: Consumo de energía eléctrica (kJ/mol) vs T (k)	60
Grafica 15: Consumo generación H2 vs T	62
Grafica 16: ganancia, neto y consumo	63
Grafica 17: Rendimiento vs T[K]	64
Grafica 18: $\Delta G \left[\frac{kJ}{mol} \right] vs T[K]$	64
Grafica 19: Energía neta [kWh] vs T[K]	65

c. Figuras

Figura 1: Esquema Häber-Bosch	18
Figura: 2: Diagrama de flujos proceso Haber-Bosch	19
Figura 3: Diagrama de Sankey en procesos convencionales de Haber Bosch	21
Figura 4: Esquema de un electrolizador alcalino	23

Figura 5: Esquema de proceso de integración HB y SOE	30
Figura 6: Esquema simplificado de producción de amoniaco con una SOEC	31
Figura 7: Esquema simplificado de producción de amoniaco mediante biomasa	33
Figura 8: Esquema de Haldor Topsoe	55
Figura 9: Esquemas oxidación electroquímica	58
Figura 10: Esquema con ASU a alta T (Resultados finales)	66
Figura 11: Esquema con ASU a baja T (Resultados finales)	67
Figura 12: Esquema sin ASU (Resultados finales)	68

Capítulo 1: Introducción

El amoníaco podría ser uno de los combustibles del futuro, los combustibles fósiles y su uso extensivo en varios sectores, por ejemplo el transporte, industrial, residencial, comercial, etc. Han causado algunos problemas importantes para la salud y el bienestar humano. Para reducir los efectos nocivos de los combustibles fósiles hay muchas líneas de investigación en busca de combustibles alternativos amigables con el medio ambiente. Uno de las más importantes propiedades de las fuentes sostenibles es su compatibilidad ambiental. Esta característica lleva a muchos a creer que los combustibles renovables se convertirán en las fuentes de energía más atractivas a corto y largo plazo, el hidrógeno se reconoce como un combustible prometedor pero implementar una economía global basada en el hidrógeno es en la actualidad un enfoque no factible a menos que exista un medio de almacenamiento adecuado. Además, se necesitan inversiones prohibitivas para desarrollar una infraestructura de distribución de hidrógeno, ya que implica problemas de seguridad complicados porque el hidrógeno es volátil y tiene un bajo punto de inflamación, presenta peligro de explosión en el aire y su llama es invisible. Además, el hidrógeno tiene una densidad energética volumétrica muy baja con respecto a los combustibles tradicionales o el amoníaco. El coste del amoníaco por volumen de energía almacenada es tres veces menor. Al igual que el hidrógeno, el amoníaco se puede utilizar como medio de almacenamiento y portador de energía limpia, el amoníaco puede potencialmente quemarse produciendo exclusivamente agua y nitrógeno.

El amoníaco se almacena de la misma forma que el propano, a 8 bares de presión a temperatura ambiente. Además, el contenido de energía del amoníaco por unidad de volumen es comparable al de la gasolina que lo convierte en un combustible atractivo para aplicaciones de transporte (Zamfirescu and Dincer, 2008).

Comparación del amoníaco con respecto a otros combustibles

1) Gasolina

La gasolina es obtenida por destilación de petróleo crudo en refinerías, que es un proceso relativamente caro destinado a eliminar diversas sustancias tóxicas Componentes como plomo, azufre, etc. El coste de obtención por unidad de energía es de 29 \$ / GJ , contiene una gran cantidad de energía por unidad de volumen. Aparte la emite al ambiente tras su combustión Sox, Nox y grandes cantidades de CO₂ y otros contaminantes.

2) Gas natural comprimido (CNG)

Es una alternativa más limpia que la gasolina tiene la ventaja de menores emisiones de CO₂; sin Sox Normalmente, el GNC se almacena a una presión de 250 bar, complicando notablemente su viabilidad como combustible definitivo, debido a su fase gaseosa, la densidad de energía almacenada es muy pequeña y

esto encare el coste por unidad de energía (38 \$/ GJ) Sin embargo un motor de GNC funciona de manera más eficiente que un motor de gasolina.

3) Hidrógeno

El hidrógeno tiene muchas ventajas con respecto a otros combustibles: amplio rango de inflamabilidad, baja energía de ignición, permite altas presiones de trabajo y además es atractivo por su alto poder calorífico y su combustión limpia que solo produce agua. Sin embargo, es difícil de almacenar. El hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles o de fuentes renovables mediante (electrólisis, gasificación, etc.) el coste del hidrógeno es relativamente alto unos 35 \$ /GJ principalmente debido al coste de Compresión y separación (especialmente cuando se produce a partir de syngas).

4) Gas licuado de petróleo

El GLP se almacena en recipientes presurizados a 14 bar en equilibrio termodinámico de vapor tiene un valor energético parecido al de la gasolina El valor del GLP es aproximadamente el mismo que el de la gasolina, pero tiene una menor densidad energética. La ventaja del GLP consiste en sus menores emisiones y la mayor y mejores eficiencia en motor.

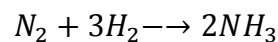
A continuación se muestra una tabla comparativa con información de algunos combustibles:

Fuel/storage	P (bar)	Density (kg m ⁻³)	HHV (MJ kg ⁻¹)	Energy density (GJ m ⁻³)	Specific volumetric cost (\$ m ⁻³)	Specific energetic cost (\$GJ ⁻¹)
Gasoline, C ₈ H ₁₈ /liquid tank	1	736	46.7	34.4	1000	29.1
CNG, CH ₄ /integrated storage system	250	188	55.5	10.4	400	38.3
LPG, C ₃ H ₈ /presurized tank	14	388	48.9	19.0	542	28.5
Methanol, CH ₃ OH/liquid tank	1	749	15.2	11.4	693	60.9
Hydrogen, H ₂ /metal hydrides	14	25	142	3.6	125	35.2
Ammonia/presurized tank	10	603	22.5	13.6	181	13.3
Ammonia, NH ₃ /metal amines	1	610	17.1	10.4	183	17.5

Tabla 1: Información combustibles más usados

Proceso tradicional para la obtención de amoniaco

La síntesis de amoniaco industrial se basa en el proceso Haber-Bosch, el cual consiste en la reacción directa entre el nitrógeno e hidrógeno gaseosos:



Una reacción que se caracteriza por ser reversible y exotérmica. Características que marcarán en gran medida las condiciones de operación para llevar a cabo su producción. Estas características, influyen notablemente en el proceso debido a que el equilibrio limitará el mismo.

Algo a tener muy en cuenta también, es que esta reacción ocurre con una gran lentitud dado que necesita una gran energía de activación. Hecho que se debe a la gran

estabilidad química del nitrógeno. Es por esto que para llevar a cabo el proceso se necesita el uso de un catalizador, normalmente de hierro, óxidos de aluminio y potasio. Aunque cualquier proceso de síntesis de amoníaco base su producción en la reacción directa entre el hidrógeno y el nitrógeno, se pueden encontrar diferencias en el punto de partida del proceso. Existiendo diferentes fuentes de obtención del hidrógeno como, por ejemplo: Gas natural o petróleo, Coque-vapor o mediante electrólisis.

El proceso de Häber-Bosch (Figura 1) utiliza como materia prima el Gas Natural y el vapor de agua como fuente de Hidrógeno, y el aire atmosférico como fuente de Nitrógeno, para obtener Amoníaco.

El proceso más industrializado y práctico para la producción de amoníaco es el proceso Häber-Bosch, donde el amoníaco se produce directamente a partir de sus elementos constituyentes, como el hidrógeno y el nitrógeno. Convencionalmente, esta síntesis se realiza a presiones comprendidas entre 150–250 atm y 400–500 C°, cuando el gas pasa sobre el reactor. Eventualmente, la conversión es de alrededor de un 15%, es por ello que a la salida del reactor se separa el amoníaco del hidrógeno y el nitrógeno y se vuelve a introducir al reactor, obteniéndose una conversión global de hasta un 97%. La fuente primaria del H₂ es el metano, se estima que alrededor del 5% de la producción mundial de gas natural se utiliza en el proceso Haber-Bosch (HB).

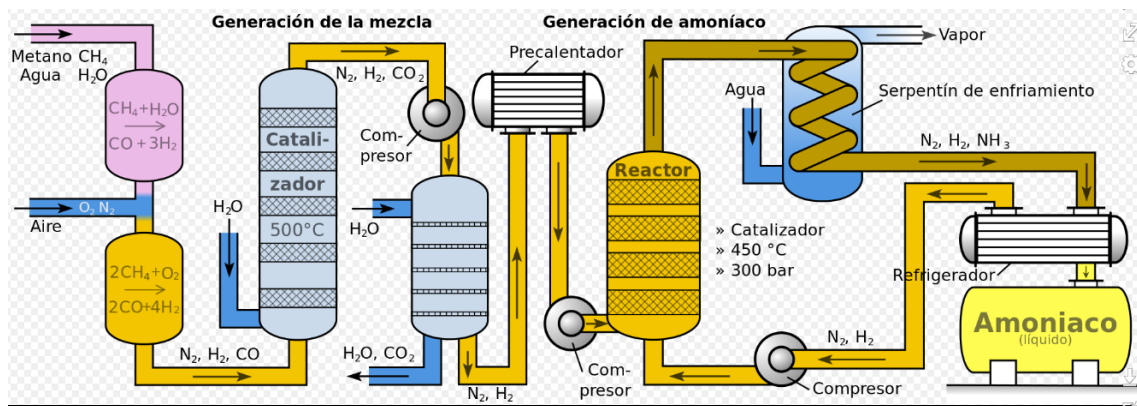
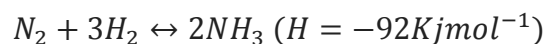


Figura 1: Esquema Häber-Bosch

En el proceso de Haber-Bosch, la reacción de formación de NH₃ es reversible y la reacción directa es exotérmica:



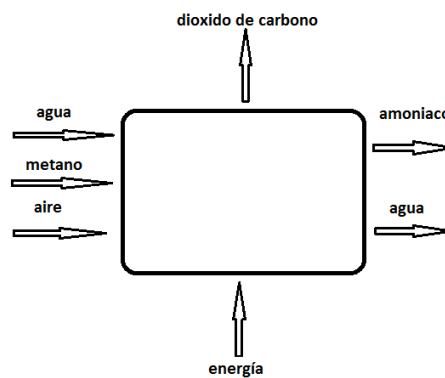
Según el principio de Le Chatelier, esta reacción se mantendrá a temperaturas más bajas. En este proceso, la temperatura debe ser lo más baja posible para obtener la mayor cantidad posible de amoníaco en la condición de equilibrio. Sin embargo, en

esta condición, la reacción no avanza a una velocidad eficaz por tanto La temperatura viable para este proceso es de 400 a 450 ° C, que seguramente producirá una cantidad razonable de NH_3 en la mezcla de equilibrio (15%).

El catalizador más común del proceso Haber-Bosch se basa en un catalizador de hierro promovido por K_2O o Al_2O_3 . (Vu, Sakar and Do, 2018).

Análisis de flujos en el proceso Häber Bosch

Si realizamos un análisis de las corrientes, tomando como volumen de control la instalación tradicional completa, las corrientes que entran y salen son:



El proceso se ha simplificado mucho ya que se ha supuesto una única entrada de agua y de energía cuando en realidad habría distintas entradas de agua y energía en diferentes etapas del proceso, pero eso lo veremos con más profundidad en el capítulo 2, en este capítulo nos interesa solo los componentes y analizar su viabilidad desde un punto de vista ecológico.

1) H_2O

El consumo de agua aparece en más de un subproceso tanto en forma de vapor como en forma líquida, en principio su uso como materia prima se puede considerar como un recurso limpio e ilimitado.

2) CH_4

El consumo de metano puede ser de dos tipos:

- i) El hidrógeno necesario para el proceso Haber Bosch es producido por reactores de reformado de vapor de metano (SMR) primario y secundario, seguidos de un reactor de desplazamiento de agua-gas de dos etapas. El primer reactor SMR opera en condiciones alrededor de 850–900 ° C y 25–35 bar y la energía requerida para la reacción endotérmica es proporcionada por la combustión externa de combustible.

- ii) El combustible necesario para la obtención de energía térmica, podría ser metano , es el combustible más amigable con el medio ambiente debido a que es el que contiene la menor proporción $\frac{\text{carbono}(g)}{\text{hidrogeno}(g)}$.
- 3) Aire
El aire es la fuente para obtener el nitrógeno necesario para el proceso de Haber Bosch.
- 4) Energía
El consumo de energía puede ser térmico o eléctrico, como hemos mencionado anteriormente existen subprocesos que por motivos termodinámicos necesitan de aportación de calor y además pueden necesitar elevadas presiones necesitando compresores e incluso bombas para el transporte de las corrientes líquidas.
- 5) CO_2
El dióxido puede producirse de dos formas:
 - i) Producto de la combustión en generadores de energía térmica mediante combustión, también llamado indirecto
 - ii) Procedente del propio proceso, también llamados directo.
- 6) NH_3
Es el producto deseado y se estima que su producción anual es de 150 millones de toneladas métricas al año con una subida anual de un 2,3%.(Smith, Hill and Torrente-murciano, 2020)

¿Puede el proceso de Haber-Bosch permitir una producción de amoníaco libre de carbono?

Un proceso moderno, optimizado y altamente eficiente de Haber Bosch alimentado con metano emite entre $1,5 - 1,6 \left(\frac{tnCO_2}{tnNH_3} \right)$, la fabricación global de amoníaco representa el 1.2% de las emisiones antropogénicas de CO_2 . Este valor aumentaría aún más si se incluyeran las emisiones equivalentes del CO_2 asociado a la extracción y transporte del gas natural. La gran mayoría de las emisiones directas de CO_2 del proceso Haber Bosch alimentado con metano son un resultado directo del uso de metano como materia prima en lugar de su uso como combustible. Esto es acorde con los estudios de ciclo de vida de Bicer. quien demostró que cambiar el método de producción de hidrógeno del metano a la hidro-electrólisis reduce las emisiones de CO_2 de 1,5 a $0,38 \left(\frac{tnCO_2}{tnNH_3} \right)$, se estima que el 76% del metano consumido en el

proceso está asociado a la producción de hidrógeno a través de la reacción SMR y produce una cantidad estequiométrica de CO_2 de $1,22 \left(\frac{tnCO_2}{tnNH_3} \right)$. El 24% restante del metano se consume como combustible para proporcionar calor de reacción para la reacción de reformado endotérmico y para generar el vapor de proceso necesario. (Smith, Hill and Torrente-murciano, 2020)

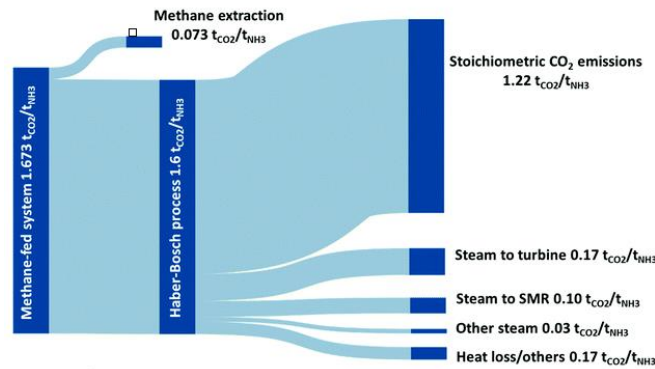


Figura 3: Diagrama de Sankey de las emisiones de CO₂ en procesos convencionales de Haber Bosch

En el diagrama se pone de manifiesto como el 74% del CO_2 volcado al ambiente proviene de usar CH_4 como materia prima debido a la relación estequiométrica del proceso, poniéndose de manifiesto que el uso de otras materias primas libres de carbono como el agua podría reducir drásticamente el CO_2 , si además fuera posible obtener la energía entrante al sistema mediante energía renovables esto reduciría las emisiones de CO_2 prácticamente a cero.

Estado del arte en la obtención de hidrógeno

Durante el último siglo, el proceso Haber-Bosch se ha optimizado continuamente, reduciéndose notablemente el consumo de energía. se ha pasado de más de $60 \left(\frac{Gj}{tnNH_3} \right)$ a mediados de la década de 1950 a requisitos energéticos de $30 \left(\frac{Gj}{tnNH_3} \right)$, estos desarrollos representan un aumento en la eficiencia energética de un 30% hasta los 60% actuales. La mayor ganancia de eficiencia se logró mediante la sustitución de la materia prima de carbón por metano para producir hidrógeno mediante reformado de metano con vapor de agua en lugar de la gasificación. Los importantes avances tecnológicos, como la introducción de grandes compresores centrífugos, impulsaron aún más la eficiencia y permitieron un mejor aprovechamiento del calor. Una serie de ganancias notables pero menores fueron posibles gracias a una combinación de innovaciones tecnológicas (como la eliminación mejorada de CO_2 a través del proceso Selexol y una mayor presión del reformado), desarrollos de catálisis (p. Ej. Reactores de desplazamiento de gas de agua de baja temperatura) y estrategias significativas de integración energética.

Las mejoras en la eficiencia energética se han ralentizado significativamente desde 1990. De hecho, un proceso alimentado con metano de 1995 sería comparable en eficiencia con los sistemas actuales que usan metano como materia prima.

En este trabajo nos centramos particularmente en la obtención de las materias primas para la producción de amoniaco de la manera más limpia posible y como anteriormente se ha puesto de manifiesto la mayor reducción de dióxido de carbono para la obtención de amoniaco se obtiene evitando el metano como materia prima.

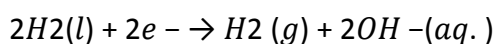
La siguiente tabla muestra algunas de las principales tecnologías para la obtención de hidrógeno renovable.

Tecnologías de producción de hidrógeno	Materia prima
Electrólisis alcalina	H ₂ O + electricidad
Electrólisis PEM	H ₂ O + electricidad
Electrólisis de óxido sólido	H ₂ O + electricidad + calor
Gasificación de biomasa	Biomasa + calor
Biológico	Biomasa + microbios (+ luz)
Fotoelectroquímica	H ₂ O + luz
Termoquímica	H ₂ O + calor

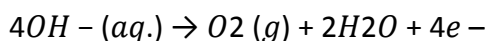
Tabla 2: Información de tecnologías para la obtención de amoniaco

1) Electrolisis alcalina

Una celda de electrólisis alcalina consiste en dos electrodos separados por un diafragma inmerso en un electrolito líquido que, por lo general, se trata de una solución acuosa de KOH, aunque otras opciones pueden ser NaOH o NaCl. Las concentraciones de KOH suelen variar entre el 25 y el 30% en peso con el objetivo de incrementar la conductividad iónica, y las temperaturas de operación van de 65 a 100 °, consiste en la reducción de la molécula de agua en el cátodo para dar paso a la evolución de hidrógeno. Esto puede describirse mediante la siguiente ecuación:



Los iones hidroxilo se transportan a través del diafragma desde el cátodo hacia el ánodo cerrando el circuito y produciendo la reacción de evolución de oxígeno:



De entre los electrolizadores que existen en la actualidad, los electrolizadores alcalinos resultan los más adecuados para una producción a gran escala, y la pureza del hidrógeno y del oxígeno obtenidos mediante este proceso puede alcanzar niveles de hasta 99.9% y 99.7%, respectivamente, sin la necesidad de posteriores procedimientos de purificación.

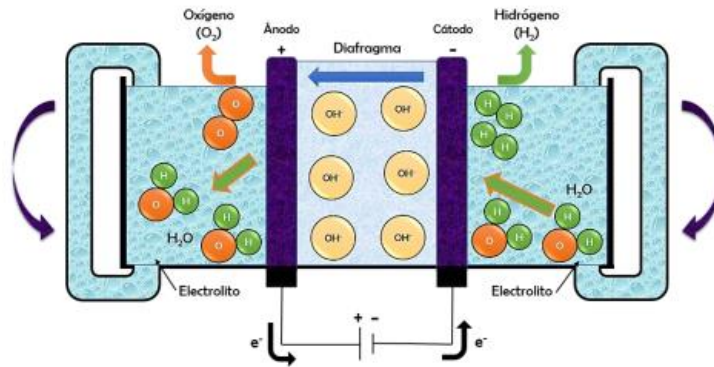
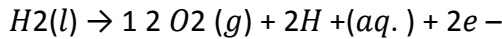


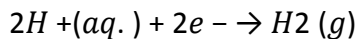
Figura 4: Esquema de un electrolizador alcalino

2) Electrolisis PEM

A diferencia de los electrolizadores alcalinos, los electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés) utilizan como electrolito una delgada membrana polimérica con una estructura entrecruzada (aproximadamente 0.2 mm de espesor). El material de membrana más comúnmente utilizado es el Nafión, producto desarrollado por [®]DuPont. La membrana contiene grupos funcionales de ácido sulfónico (-SO₃H) que se encargan del transporte de los iones H⁺ por medio de un mecanismo de intercambio iónico y comienza con la oxidación de la molécula de agua en el ánodo para producir oxígeno, electrones y protones de acuerdo con la siguiente reacción:



Los protones se transportan a través de la membrana hacia el cátodo donde ocurre la reacción de evolución de hidrógeno:



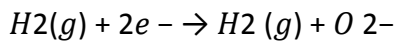
Este proceso permite obtener hidrógeno con una pureza ligeramente mayor que en el caso de los electrolizadores alcalinos (de 99.99% hasta 99.999% en algunos casos) [28]. Sin embargo, este tipo de electrolizadores son menos utilizados que los electrolizadores alcalinos, debido al mayor riesgo de formación de compuestos inflamables causado por la baja permeabilidad de las membranas, así como el menor tiempo de vida que poseen.

3) Electrolisis de óxido sólido

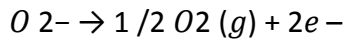
Los electrolizadores de óxido sólido operan a temperaturas entre 600 y 900 °C, por lo que la electrólisis del agua se produce en su estado de vapor, lo que les permite obtener mayores eficiencias comparadas con las de los electrolizadores en los que el agua se encuentra en estado líquido. Su nombre se debe a que utilizan un óxido en estado sólido como electrolito, que por lo general se trata de una circonia (ZrO₂) estabilizada con itria. Este material

proporciona una buena conductividad iónica en el intervalo de temperaturas que utiliza el proceso.

El principio de funcionamiento se basa en la reducción del vapor de agua en el cátodo para producir hidrógeno:



Los iones O_2^{2-} se transportan hacia el ánodo a través del electrolito sólido y se combinan para formar oxígeno de acuerdo con la reacción:



A pesar del enorme potencial en términos de eficiencia y economía que este método posee, todavía se enfrenta a problemas de estabilidad a largo plazo, por lo que su uso aún resulta menos viable que los electrolizadores alcalinos. (Orta, 2020)

4) Gasificación de biomasa

Se denomina gasificación de biomasa a un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en un ambiente pobre en oxígeno la transformación de un sólido en una serie de gases susceptibles de ser utilizados en una caldera, en una turbina o en un motor, tras ser debidamente acondicionados.

En el proceso de gasificación, sólido se transforma en hidrocarburos más ligeros, incluso en monóxido de carbono e hidrógeno. Esta mezcla de gases llamada gas de síntesis o "syngas", tiene un poder calorífico inferior (PCI) equivalente a la sexta parte del poder calorífico inferior del gas natural, cuando se emplea aire como agente gasificante.

5) Foto electrolisis

Es una imitación tecnológica de la fotosíntesis que realizan las plantas, Los sistemas fotosintéticos aprovechan la luz del sol para proveer energía, mediante la síntesis de carbohidratos, en las etapas iniciales de captación de luz dichos sistemas absorben la energía lumínica para transformarla en energía química, produciendo moléculas ricas en energía las cuales posteriormente participan en la fijación del dióxido de carbono.

Actualmente se está investigando sobre emplear materiales semiconductores con el fin de imitar el proceso de fotosíntesis natural, se puede lograr la realización simultánea de dos reacciones principales: la ruptura (oxidación) de la molécula de H_2O para generar O_2 y H^+ (y, más adelante, H_2) y la reducción de CO_2 a metano o metanol. El empleo de materiales semiconductores y luz para realizar distintas reacciones de oxidación y reducción simultáneas entran dentro del campo de la fotocatalisis heterogénea, la cual satisface los requerimientos necesarios para llevar a cabo la fotosíntesis artificial. La diferencia entre la fotolisis heterogénea con respecto a la convencional radica

en que en la primera la energía necesaria para activar el catalizador es de carácter térmico y en la segunda es mediante luz que proviene del sol.

La fotosíntesis artificial idealmente involucra dos reacciones simultáneas la ruptura del H_2O y la reducción del CO_2 , es común encontrar en la literatura trabajos donde sólo se estudie alguna de estas reacciones, el proceso de separación del CO_2 es más difícil termodinámicamente hablando que el de la molécula de H_2O para ello solo hay que analizar la energía libre Gibbs de ambas $\Delta G^0 = 237.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el agua y en el caso del dióxido de carbono es de $\Delta G^0 = 394.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La ruptura de la molécula de agua para la obtención de hidrógeno requiere como mínimo de dos pasos la oxidación del agua ($2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2$) y la reducción de los protones ($4H^+ \rightarrow 2H_2$) además del potencial redox necesario que hay que superar (-1.23 eV) existen otras limitaciones de carácter termodinámico por ejemplo que la diferencia de energía entre la banda conductora y la visible se encuentre en el rango para que la reacción se realice esta es la energía mínima que hay que aportar para que se produzca la reacción (EBP), un semiconductor muy utilizado es el TiO_2 que no tiene una gran eficiencia ya que tiene una gran tendencia a la recombinación de los pares electrón-hueco disminuyendo el número de portadores además la banda energética que hay que superar (EBP) es muy elevada y solo puede ser activada con la luz ultravioleta que corresponde con aproximadamente un 4% de la radiación solar, la luz visible corresponde con un 43% por ello actualmente se buscan materiales fotocatalíticos que sean capaces de activarse con la luz visible, ganando así eficiencia en el sistema y que además sean materiales abundantes y no costosos. Otras técnicas que se están investigando están basadas en el uso de co-catalizadores para aumentar la eficiencia en la separación de H_2O para obtener H_2 que está aumentando la producción en varios ordenes de magnitud.

6) Termoquímicos

En este tipo de procesos básicamente consisten en aumentar la temperatura de una cámara cerrada a temperaturas lo suficientemente altas como para que se produzca la separación de agua en moléculas de hidrógeno y oxígeno, el fenómeno es parecido al que se realiza en la energía termosolar de alta temperatura mediante la concentración de la energía solar a través de concentradores solares pero a diferencias de estos no calienta un fluido o se produce vapor, se calienta la cámara en la que tendrá lugar la reacción.

Aunque esta tecnología es aparentemente muy sencilla, presenta dos graves inconvenientes que dificultan su desarrollo. Por un lado, las elevadas temperaturas que se precisan para conseguir un grado de disociación razonable (superiores a 2500K), dan lugar a problemas de materiales y a un aumento de

las pérdidas por re-radiación, disminuyendo la eficiencia de absorción. Por otro, la necesidad de una técnica efectiva de separación del hidrógeno y el oxígeno, para evitar una mezcla explosiva. Estos dos inconvenientes son la causa de que no exista de momento ninguna planta piloto en la que se realice la descomposición directa del agua (Aguilar Muñoz and Durán Torres, 2011) .

Como hemos visto tecnológicamente es viable obtener hidrógeno más “verde” para posteriormente usarlo en el proceso de Haber-Bosch de manera alternativa a como se hace tradicionalmente evitando así el vertido de CO_2 directo o asociado a la estequiometría de las reacciones.

La otra corriente de entrada o reactivo es el N_2 , existen varios métodos para la obtención de nitrógeno.

Las unidades de separación de aire también conocidas como ASU (Air Unit Separation), aunque existen distintas tecnologías todas tienen el mismo fin, separar del aire los distintos componentes, en este caso concreto el componente interesante es el nitrógeno que se puede encontrar en el aire con un 79% molar.

Estado del arte en la obtención de nitrógeno

Para la separación se podrían decir que normalmente se usan dos métodos o tecnologías distintas:

1) Separación por destilación

En un proceso típico de separación criogénica del nitrógeno el aire se comprime, se enfría para quitar el exceso de vapor de agua y se filtra para eliminar el dióxido de carbono y otros contaminantes que se congelan en el proceso.

El aire comprimido de entrada se enfría en los intercambiadores de calor por cambio de calor a contracorriente del gas residual frío enriquecido en oxígeno y el nitrógeno producto que sale del proceso. Los contaminantes residuales del aire se congelan en la superficie del intercambiador de calor, por lo que, en intervalos periódicos, se revierte el flujo a través de los intercambiadores de calor para eliminar los contaminantes.

Para la filtración se utiliza la adsorción por cambio de presión en un tamiz molecular. Se usan dos lechos de alúmina activada y carbón activo para eliminar los contaminantes por adsorción y la operación se alterna entre ambos para permitir la regeneración del lecho cuando está saturado. La mayoría de las plantas de nitrógeno usan el proceso del tamiz molecular debido a su fiabilidad y bajo coste. El aire limpio comprimido se enfría adicionalmente hasta cerca del punto de rocío (aprox. $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 450 kPa) por medio del intercambio de calor a contracorriente de la corriente saliente de gas residual y del nitrógeno

producto frío. Finalmente, en una columna de destilación simple el aire se separa en sus constituyentes según sus diferentes puntos de ebullición. El nitrógeno producto sale por la cabeza de la columna a una presión aproximada de entre 138 – 372 kPa y con una pureza mínima del 99,9 %.

Este proceso necesita refrigeración adicional para contrarrestar las pérdidas de calor del sistema debidas al aislamiento térmico imperfecto y a la propia eficiencia del proceso. Para ello se expande una porción del aire de entrada comprimido en una turbina de expansión acoplada a un freno externo para proporcionar un enfriamiento entálpico, o a través de la vaporización de una pequeña cantidad del nitrógeno líquido suministrado. Si se necesita una mayor producción de nitrógeno líquido ($\leq 10\%$) o mayores presiones de nitrógeno producto (entre aprox. 450 – 1.000 kPa) se puede usar un ciclo alternativo que expande una porción del gas residual rico en oxígeno, en vez del aire de entrada, a través de la turbina de expansión.

2) Adsorción

Desde la década de 1960 los adsorbentes de tamices moleculares se han consolidado como un medio para realizar separaciones difíciles, entre ellas la separación de gases. La mayoría de las aplicaciones importantes de la adsorción dependen de la selectividad, es decir, de la diferencia en la afinidad de la superficie para diferentes componentes. Las moléculas del gas son atraídas por la superficie del adsorbente donde se concentran y son eliminadas de la fase gas. El adsorbente permite la eliminación selectiva de un componente de la mezcla, basada en las diferencias de tamaño molecular y que sería casi imposible de realizar por otros medios. Además, los contaminantes pueden ser eliminados de las corrientes de fluido para alcanzar concentraciones de impurezas prácticamente indetectables. La mayoría de los adsorbentes para aplicaciones de fase gas se emplean en forma de perlas u otra forma granular, típicamente con un diámetro de entre 1,5 y 3,2 mm, y se empaquetan en lechos fijos a través de los cuales se pasa la corriente a tratar. Los adsorbentes, de los que se requiere de unos pocos gramos a varias toneladas, se pueden utilizar una vez y desecharse o, como es más habitual, se pueden regenerar y utilizar repetidamente de forma cíclica en una secuencia alterna de etapas de adsorción y regeneración. Cuando la capacidad del lecho se agota, el flujo de alimentación se para y se da por terminada la etapa de carga del proceso. Seguidamente, el lecho se trata para eliminar las moléculas adsorbidas en una etapa de regeneración aparte y, a continuación, se repite el ciclo. Con el fin de obtener un proceso continuo, se emplean dos o más lechos, normalmente con un sistema de válvulas adecuado. Para la producción de tonelaje, la mayoría de las aplicaciones de ingeniería química importantes son regenerativas, ya que, con algunas excepciones, el costo del adsorbente es demasiado elevado para

permitir el uso no regenerativo. La regeneración en las unidades de adsorción se lleva a cabo mediante la variación de la temperatura, el cambio de la presión o la disminución de la concentración total. A menudo se utilizan combinaciones de estos métodos.

En el caso de un ciclo de adsorción por cambio de presión (PSA, pressure swing adsorption) la desorción se da a una presión mucho más baja que la adsorción, lo que significa que los adsorbentes son regenerados reduciendo la presión total. En un sistema típico de PSA el aire se comprime, se filtra, se enfría para eliminar el exceso de humedad y pasa a través de un lecho de tamiz molecular de carbón (CMS, carbón molecular sieve). El oxígeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua son adsorbidos de forma selectiva en el CMS. Cuando un lecho está saturado de oxígeno, el flujo de aire se desvía al segundo. El primer lecho se despresuriza a la atmósfera, liberando las partículas adsorbidas y el proceso comienza de nuevo. El nitrógeno producto se recoge en un recipiente de nitrógeno a una presión de aproximadamente 690 kPa. El argón atmosférico queda concentrado en el nitrógeno producto. Desde que se comercializaron por primera vez, los sistemas de adsorción por cambio de presión han dependido casi exclusivamente de tamices moleculares basados en carbón activado, para retener el oxígeno y producir nitrógeno con un 95 a un 99,99 % de pureza (Sierra, 2017) .

Llegados a este punto tendríamos un breve análisis de como podríamos obtener los flujos de corrientes de entrada principales (H_2 y N_2), otro flujo importante es la energía eléctrica y/o térmica necesaria para los distintos procesos, las dos formas posibles de disminuir el CO_2 al ambiente son aumentar el rendimiento energético y que los combustibles (si los hay) tengan la menor cantidad de carbono posible resumiéndose en:

-Ser lo más eficiente posible ($\downarrow kWh/tnNH_3$)

- Ser lo más respetuoso posible con el medio ambiente ($\downarrow tnCO_2/tnNH_3$)

Para elegir la combinación de los procesos se analizaran el estado del arte de las distintas combinaciones para su selección y posterior análisis de las variables que determinan el proceso.

Capítulo 2: Configuraciones para la producción de amoníaco

-Comparativa de sistemas existentes

A continuación se comparan los distintos sistemas completos existentes, con la intención de poder recopilar información para situarnos en el contexto actual

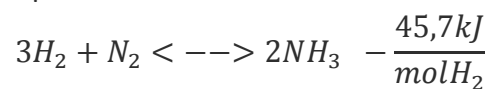
de los sistemas completos para generación de amoníaco y posteriormente centrarnos en los más interesantes desde el punto de vista técnico-económico a futuro, es decir que puedan mejorar sustancialmente la situación actual del mercado.

i) Integración de un electrolizador de óxido solido con el proceso tradicional de Haber Bosch y una ASU.

En este estudio se integran un SOE (electrolizador de óxido solido) con el proceso de Haber Bosch.

El acoplamiento del proceso SOE y HB es sumamente interesante. La síntesis de NH₃ es una reacción química exotérmica a alta temperatura y presión, que produce una gran cantidad de calor. La integración entre el proceso HB y el SOE permite potencialmente transferir el calor producido por el reactor HB al SOE para aumentar su rendimiento. Además, la viabilidad de la producción de amoníaco a partir de energía renovable a través de la electrólisis del agua es muy importante para producir combustibles y productos químicos sostenibles.

Como se mencionó anteriormente la síntesis de amoníaco se basa en la siguiente reacción química:



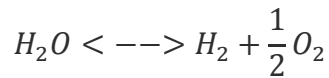
La constante de equilibrio de la reacción ayuda a entender las condiciones termodinámicas de la misma

$$K_{NH_3} = K_\phi * K_P = \frac{\varphi_{NH_3}}{\frac{1}{2}\varphi_{N_2} * \frac{3}{2}\varphi_{H_2}} * \frac{n_{NH_3}}{\frac{3}{2}n_{H_2} * \frac{1}{2} * n_{N_2}} * \frac{n_{total}}{P_{total}}$$

Es una reacción química exotérmica y que se ve marcada por los efectos contrarios de aumentar la temperatura y la presión, si queremos aumentar la producción de amoníaco se debe:

- 1) $\uparrow P_{reactor}$
- 2) $\downarrow T_{reactor}$
- 3) Corrientes para purgar inertes y recircular reactivos.
- 4) $\uparrow \frac{H_2}{N_2}$ en la corriente de alimentación del proceso HB.

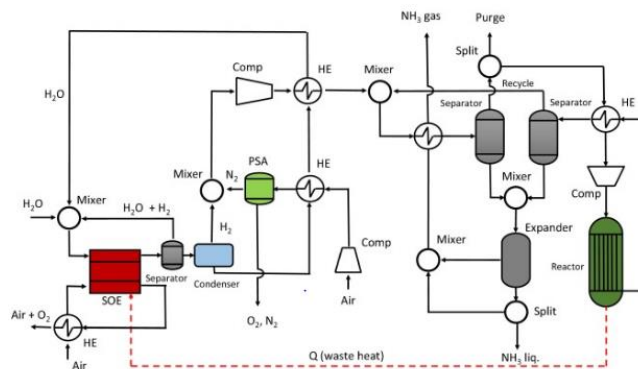
Por otro lado existe otra reacción involucrada asociada al SOE , esta reacción al contrario de lo que ocurría con el proceso HB es endotérmica y requiere de energía para que se pueda producir y cuya reacción general es la siguiente:



La reacción es endotérmica y la energía debe suministrarse externamente. En los dispositivos electroquímicos, como las pilas de combustible, la energía se suministra como energía eléctrica (ΔG) y térmica ($T\Delta S$). La energía térmica generalmente se genera dentro de la celda, recuperando el calor de las pérdidas internas de polarización, con el aumento de la temperatura, el requerimiento total de energía (ΔH) aumenta pero la cantidad de energía eléctrica es menor. El resultado es una mayor eficiencia del electrolizador de alta temperatura que los de baja temperatura. Si parte del calor necesario es aportado por una fuente externa, es posible lograr una eficiencia superior, obteniendo la conversión de energía térmica en productos químicos.

La introducción de electro catalizadores de alta temperatura, como el SOE, permite aumentar la eficiencia y la integración del sistema. La alta eficiencia de SOE permite reducir la entrada eléctrica de la unidad electrolizadora y recuperar el calor producido en el reactor Haber-Bosch. El consumo eléctrico se reduce a 8,30 kWh / kg de NH_3 .

Es una alternativa viable el aportar la energía eléctrica mediante un sistema de energía fotovoltaica, siendo el sistema global una buena alternativa para almacenar la energía solar en forma de amoniaco con un rendimiento de hasta el 62% (Cinti *et al.*, 2017).

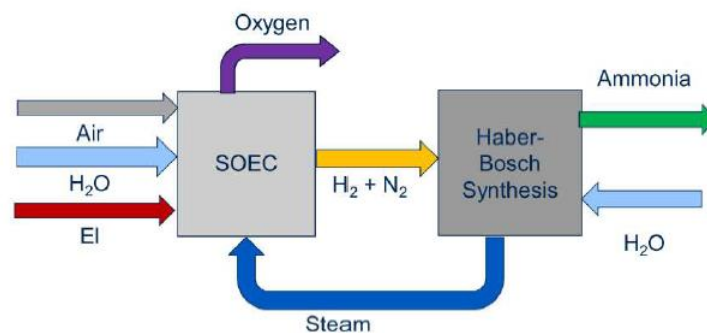


Esquema de proceso de integración HB y SOE(Cinti *et al.*, 2017)

ii) Integración de un electrolizador de óxido sólido con el proceso tradicional de Haber Bosch sin una ASU.

La unidad de separación de aire es uno de los elementos que más engrosa los costes de capital de las plantas producción de amoniaco, alrededor del 30% de la inversión inicial y mucho más cuanto menor es la escala de producción y es este el motivo por el cual a pequeña escala se usan el proceso de adsorción o PSA(Pressure Swing Adsorption) aunque estos aumentan los costes de operación notablemente , pasando de $200kWh/tnNH_3$ a $350kWh/tnNH_3$.

La planta de amoníaco de celda de electrólisis de óxido sólido (SOEC) de Haldor Topsoe representa una integración optimizada del electrolizador y las unidades Haber-Bosch. Tiene el potencial de reducir tanto el gasto de capital como los costes de operación, en relación con otras tecnologías de electrolizadores, pero también en relación con las plantas de amoníaco convencionales que utilizan gas natural. El sistema ha sido diseñado para reducir el gasto de capital al eliminar la necesidad de una unidad de separación de aire. Esto es bueno para las perspectivas del amoníaco verde a gran escala pero, combinado con la escalabilidad de los electrolizadores, mejora significativamente la economía de la producción de amoníaco a pequeña escala. Para los costes de operación que está dominado por los costos de energía en cualquier tecnología de amoníaco, se estima que SOEC-HB produce amoníaco verde con un consumo de energía específico de alrededor de 7.2 MWh por tonelada que equivale a 26 GJ por tonelada. En otras palabras, la planta de amoníaco verde sin ASU podría ser más eficiente energéticamente que la mejor planta de amoníaco alimentada con gas natural de última generación, que consume alrededor de 28 GJ por tonelada.



Esquema simplificado de producción de amoníaco con una SOEC(Transactions, 2019)

En este sistema el nitrógeno se produce a partir de la entrada de aire simplemente quemando parte del hidrógeno producido por el electrolizador, que elimina el oxígeno del aire y genera vapor. Esto significa que el electrolizador debe producir más hidrógeno del que requiere la unidad HB por sí sola, lo que implica un impacto en la eficiencia energética del sistema. Sin embargo, otro aspecto del SOEC que lo diferencia del sistema con separación de aire es su capacidad para consumir energía en forma de electricidad o calor. Por lo tanto, el vapor generado al quemar hidrógeno se puede reciclar casi por completo dentro del sistema, proporcionando tanto entrada de agua como energía térmica al electrolizador y, por lo tanto, permite que el

sistema funcione a un voltaje más bajo. De esta manera, la alta eficiencia energética del SOEC se puede mantener casi por completo mientras se elimina la ASU del sistema.

Esta tecnología además de ser más competitiva con respecto a la inversión inicial de la planta también es más competitiva en los costes de operación de la misma, las plantas que usan unidades de separación de aire y obtienen el H_2 del agua mediante un SOE tienen unos costes energéticos de aproximadamente $36GJ/tnNH_3$ mientras que las tecnologías convencionales que usan reformado de metano con vapor están en torno a $30GJ/tnNH_3$ esta tecnología aun sin patentar promete un rendimiento energético menor que el mejor rendimiento de las tecnologías convencionales $26GJ/tnNH_3$, el 94% de esta energía es usada en la SOEC y solo el 6% es consumida en el HB.(Transactions, 2019) .

iii) Integración de biomasa con una ASU y el sistema tradicional de Haber Bosch

El modelo es similar a los anteriormente propuestos excepto en la obtención del hidrógeno que se obtiene mediante biomasa aunque existen diversos tipos en este caso analizaremos la gasificación.

La materia prima de biomasa se alimenta primero a un gasificador de flujo utilizando oxígeno puro que puede ser suministrado por una ASU como agente oxidante. La gasificación produce gas de síntesis en bruto que pasa por un proceso de acondicionamiento de gas, el gas de síntesis en bruto pasa a través del filtro y entra en un reactor de desplazamiento de agua-gas de alta temperatura (HTSR) y de baja temperatura (LTSR) para aumentar la fracción de hidrógeno . Posteriormente, el CO_2 adicional presente en el gas de síntesis se elimina mediante absorción química a base de monoetanolamina. Se emplea una etapa de purificación final, un metanizador, para eliminar cualquier rastro de CO y CO_2 . El syngas mezclado con el N_2 de la ASU, que generalmente produce más N_2 del necesario. Luego, el gas de síntesis fresco se comprime y se alimenta al mismo circuito de síntesis de amoníaco para posteriormente ser procesado con el método de HB (Zhang *et al.*, 2020).

$$\tau = \frac{I_{inicial}}{C_{rev}(NH_3) + C_{rev}(auxiliares) - C_{opt}}$$

Siendo $I_{inicial}$ la inversión inicial, $C_{rev}(NH_3)$ ingresos asociados al amoníaco Y $C_{rev}(auxiliares)$ ingresos asociados a auxiliares.

Los cálculos han sido realizados para 3 casos:

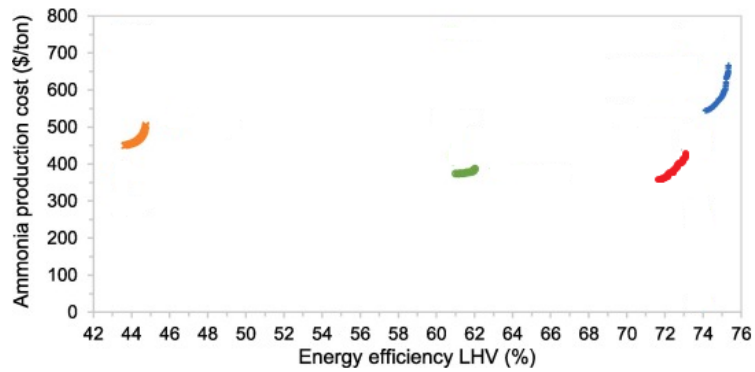
- Sistema tradicional (línea verde)
- Sistema con un SOE y una ASU (línea azul)
- Obtención de amoníaco mediante gasificación de biomasa (línea naranja)
- sistema con un SOEC sin ASU (línea roja)

Los 3 casos expuestos son para una producción de 50.000tn/año los datos que se usaron obtenidos de bibliografía fueron los siguientes:

Vida útil de la planta	25	año
Tasa de interés	10	%año
Horas operativas anuales	7200	horas / año
Tipo de cambio de moneda (€ a \$)	1,18	-
Precio de la electricidad	73	\$ / MWh
Precio del gas natural	17,7	\$ MWh
Precio de la biomasa	6	\$ / GJ
Precio del amoníaco	514	\$ / tonelada
Catalizador (reformador primario)	10	\$ / kg
Vida útil del catalizador (reformador primario)	5	
Catalizador (reformador secundario)	15	\$ / kg
Vida útil del catalizador (reformador secundario)	7	

Catalizador (reactor de amoniaco)	23	\$ / kg
Vida útil del catalizador (reactor de amoniaco)	14	año
Catalizador (HTSR)	17,64	\$ / kg
Vida útil del catalizador (HTSR)	4	año
Catalizador (LTSR)	21.36	\$ / kg
Vida útil del catalizador (LTSR)	4	año
Catalizador (metanización) ^a	17,7	\$ / kg
Vida útil del catalizador (metanización) ^a	4	año
Precio del nitrógeno	50	\$ / tonelada
Precio del oxígeno	177	\$ / tonelada
Dióxido de carbono	30	\$ / tonelada
Precio MEA	1250	\$ / tonelada
Precio del agua de proceso	0.4756	\$ / tonelada
Salario del operador	52,900	\$ / año

Si se grafica el coste de producción (C_{NH_3}) en el eje de ordenadas y el rendimiento en el eje de abscisas, se obtiene la siguiente gráfica:



Gráfica 1: Eficiencia energética vs costes de producción para las distintas tecnologías

La grafica anterior se ha obtenido de bibliografía (Zhang *et al.*, 2020) añadiéndole a la misma la curva asociada a la obtención de amoniaco de un sistema que aprovecha la energía térmica sin una ASU usando para ello los datos de (Transactions, 2019) y con ayuda de los datos de (Zhang *et al.*, 2020).

Las conclusiones que se obtienen son las siguientes:

- 1) Para todos los sistemas si se disminuyen los costes de producción se disminuye la eficiencia, siendo menos marcado para el caso del proceso tradicional que tiene una curva más plana que sus competidores, permitiendo en un cierto rango aumentar la eficiencia casi sin notarlo en los costes de producción.
- 2) Para los sistemas más afianzados, tecnológicamente hablando, no incluyendo en estos el sistema sin una ASU, el sistema con mejor relación eficiencia-coste de producción es el tradicional, es decir, usando metano como materia prima.
- 3) Los sistemas de gasificación de biomasa tienen unos rendimientos muy bajos y unos costes de operación medios además de tener el inconveniente de todos los sistemas de biomasa en los cuales es muy normal que la producción está limitada por la materia prima.
- 4) El sistema con mayor eficiencia energética es el que incluye una SOE y una ASU, sin embargo tiene unos elevados costes de adquisición, se encuentra muy penalizado por los costes iniciales que son muy elevados con respecto al método sin ASU, principalmente asociados a los costes de adquisición de la ASU.
- 5) El sistema que parece más conveniente desde un punto de vista tecno-económico es el sistema con una SOEC (sin una ASU), podríamos decir que tiene la parte positiva del sistema tradicional (menores costes de producción) y la parte positiva de la obtención de amoniaco mediante una SOE (alta eficiencia energética), como ya se mencionó anteriormente, la planta de amoníaco verde sin ASU podría ser más eficiente energéticamente que la mejor planta de amoníaco alimentada con gas natural de última generación, que

consume alrededor de 28 GJ por tonelada y con unos costes de operación parecidos.

En principio podría parecer que el sistema de amoniaco verde sin una ASU podría ser el sistema de producción de amoniaco definitivo, no obstante es una tecnología que aún no está patentada.

La tecnología convencional no tiene mucho sentido analizarla más profundamente por estar más que consolidada, como se comentó anteriormente es una tecnología que llevaba sin cambios sustanciales desde la década de los 90, por otra parte no tiene mucho sentido analizarla si se tiene la intención de mejorar la situación actual desde un punto de vista ecológico, aunque es un hecho que tiene unos rendimientos más que razonable comparada con las distintas tecnologías.

La tecnología basada en biomasa se dejara fuera del estudio, es una tecnología que desde mi punto de vista tiene dos inconvenientes claros, el primero es que tiene muy bajos rendimientos (43 – 45%) con unos costes que tampoco son excesivamente bajos y por otro lado como todas las plantas que usan biomasa es muy probable que tenga limitaciones asociadas a la materia prima.

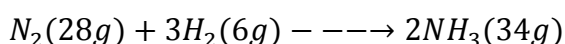
En resumen, se van a analizar más profundamente los sistemas con una SOE (tanto a alta como a baja temperatura) y SOEC (sin una ASU), concretamente el análisis estará enfocado en el consumo de energía y materia para la obtención de una tonelada de NH_3 , no profundizando en el proceso HB.

Capítulo 3: Modelos para la obtención de nitrógeno e hidrógeno y optimización de los mismos

- Teoría básica para la obtención H_2 .

A continuación se analizaran los sistemas para la obtención de las materias primas para poder analizar en el siguiente capítulo las variables indicadas.

En primer lugar se analizan la cantidad de N_2 y H_2 necesarias para una tonelada, si recordamos la ecuación general:



Para obtener una tonelada de amoniaco serán necesarios:

$$1) \quad 1000kg \ NH_3 * \frac{28kgN_2}{34kgNH_3} = 823,53 \ kg \ N_2(29,40 \ kmol)$$

$$2) \quad 1000kg \ NH_3 * \frac{6kgH_2}{34kgNH_3} = 176,47 \ kg \ H_2(88,21 \ kmol)$$

Esto implica que para obtener una tonelada de amoníaco son necesarios 853,53 kg N_2 y 176,47 kg H_2 , como se verá más adelante en el caso de no usar una ASU será necesario una cantidad de hidrógeno mayor que el estequiométrico debido a que parte del hidrógeno es usado para consumir el oxígeno del aire y consecuentemente aislar el nitrógeno.

- Sistema para la obtención de N_2 y H_2 con un SOE y una ASU.

En este caso serán necesarios dos sistemas por un lado un electrolizador de óxido sólido y por otro una unidad de separación de aire, en primer lugar se va a definir el electrolizador de óxido sólido.

La energía necesaria para que ocurra la reacción está definida por el cambio en la entalpía del proceso ΔH . La energía requerida es suministrada por energía eléctrica ΔG (cambio en la energía libre Gibbs) y energía térmica Q , que es igual al producto entre la temperatura T y el cambio en la entropía del proceso ΔS , definiéndose como:

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

Siendo:

ΔH = Variación de energía para que ocurra la reacción.

ΔG = Variación de energía libre de Gibbs.

ΔS =Variación de entropía

T =Temperatura

En el caso de la electrólisis, la reacción química es endotérmica ($\Delta H > 0$) y no espontánea ($\Delta G > 0$), por lo cual es necesario aplicar energía para que el proceso ocurra.

La fuente de energía del proceso es eléctrica y existe una tensión mínima a la cual ocurre la electrólisis. Esta tensión mínima, que se define como la tensión reversible (U_{rev}), se expresa como función de ΔG .

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{zF}$$

Siendo:

z =El número de electrones que intervienen en la reacción ($z=2$ en el caso del hidrógeno)

F =Constante de Faraday

En condiciones estándar de laboratorio (298,15 K de temperatura y 1 atm de presión) se tiene que $\Delta G=237,21$ kJ/mol. Reemplazando estos valores se tiene que:

$$U_{rev} = 1,23 \text{ V}$$

El aporte de la energía térmica, en este caso, también es suministrado por medio de energía eléctrica. Por lo cual, toda la energía para efectuar el proceso electroquímico es eléctrica. En un proceso electrolítico ideal el cambio de entalpia es igual al total de la energía requerida. Se define así una tensión mínima, la tensión termo neutral (U_{tn}), que en el caso de un proceso ideal se expresa como sigue:

$$U_{tm} = \frac{\Delta H}{zF} = V_{AH}$$

En condiciones estándar de laboratorio se tiene que $\Delta H=285,84$ kJ/mol y la tensión termo neutral toma un valor de 1,481 V, en la práctica los sistemas tienen pérdidas y la tensión real es mayor, cumpliéndose:

$$V_{real} > V_{AH}$$

Para obtener la cantidad de hidrógeno producida por la celda se usa la ley de Faraday, que relaciona la cantidad de sustancia producida por la celda con la carga eléctrica consumida:

$$Q = nzF$$

Siendo Q la carga eléctrica en Culombios y n el número de moles, la siguiente expresión ayuda a relacionar la masa con los moles.

$$n = \frac{m}{M}$$

Siendo M la masa molar, en el caso de una celda es importante conocer la corriente eléctrica necesaria y para ello se puede relacionar del siguiente modo:

$$I = \frac{Q}{t}$$

Siendo I la intensidad en Amperios y t el tiempo, recordando se obtiene:

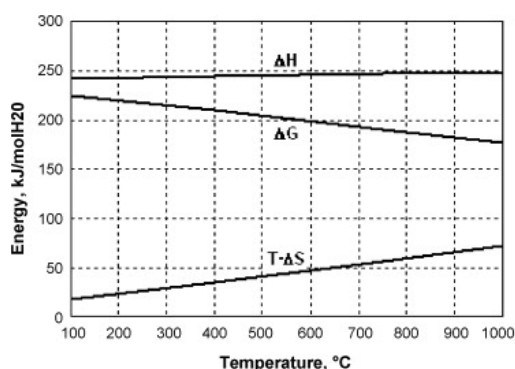
$$m = \frac{ItM}{zF}$$

Siendo $\frac{M}{zF}$ igual a una constante, cumpliéndose la ley de Faraday que dice "La cantidad de masa depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado por el electrodo".

$$m = ItK \left(K = \frac{M}{zF} \right)$$

Los electrolizadores típicos disponibles en el mercado operan la disociación de agua en fase líquida (normalmente en condiciones ambientales): en este caso, la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) para la reacción que representa la cantidad mínima de energía eléctrica requerida en la reacción es de 237 kJ kmol^{-1} . Vale la pena señalar que el valor de ΔG se reduce a 228 kJ kmol^{-1} , si la molécula de agua está en fase de vapor (en condiciones ambientales) y disminuye a medida que aumenta la temperatura (por ejemplo, se vuelve 190 kJ kmol^{-1} a 750°C). Por tanto, desde un punto de vista termodinámico es ventajoso realizar una electrólisis de vapor a alta temperatura.

Aunque ΔH permanece aproximadamente constante, ΔG tiende a disminuir mientras que $T\Delta S$ aumenta a medida que aumenta la temperatura. Esto significa que con el aumento de temperatura, es posible reemplazar parte de la energía eléctrica con calor, que es un punto muy interesante al disponer del calor de reacción del proceso de HB que es una reacción exotérmica, pudiendo aprovechar este calor haciendo el sistema más eficiente. (Iora and Chiesa, 2009).



Gráfica 2: Consumo de energía térmica ($T\Delta S$), eléctrica (ΔG) y total (ΔH) para la electrólisis de vapor en función de la temperatura. (Iora and Chiesa, 2009)

Por otra parte necesitaremos definir la ASU y para ello se realizarán los siguientes cálculos y estimaciones.

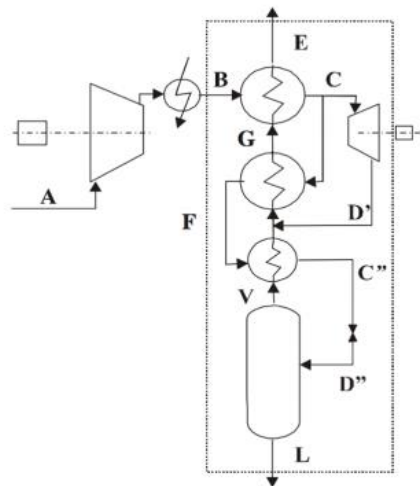
Como vimos anteriormente para una tonelada de amoníaco son necesarios $29.400 \text{ moles de } N_2$, si analizamos la composición molar del aire esta estaría compuesta de: $78\% N_2$, $21\% O_2$ y $1\% Ar$ implicando que para una tonelada de amoníaco es necesario usar:

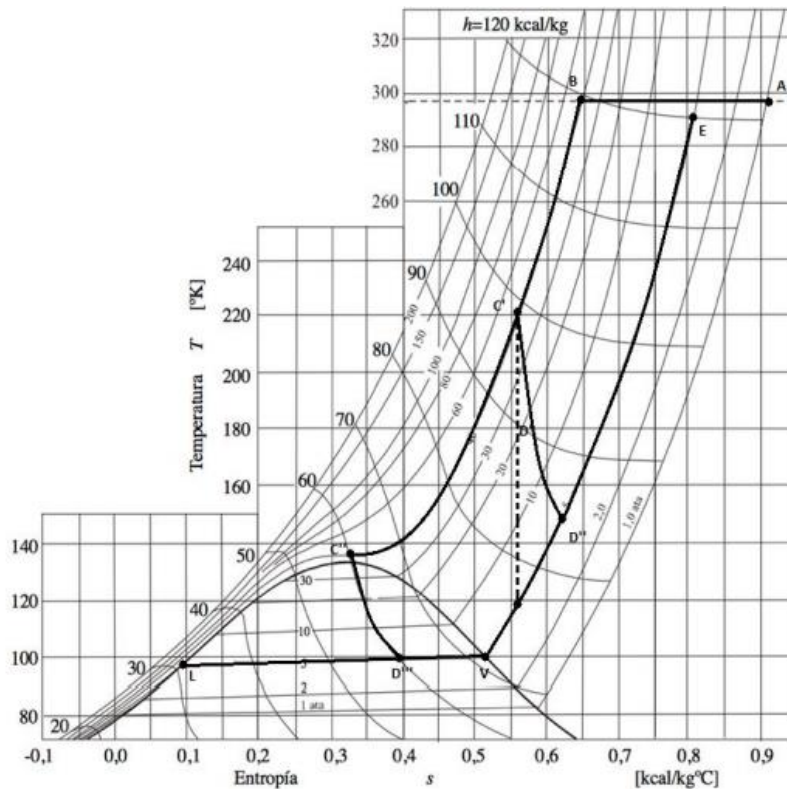
$$37.692,3 \text{ moles aire } (29.400 N_2 + 7.915,38 O_2 + 376,92 Ar)$$

La compresión del aire se realizara en tres etapas idénticas y con enfriamiento intermedio, posteriormente la corriente de aire, para conseguir aire licuado, el aire a presión enfriado se dividirá en dos corrientes una de ellas se expandirá de manera isoentálpica y la otra en una turbina con el fin de producir trabajo, este proceso tiene el nombre de proceso mixto de Claude-Linde y aporta la ventaja de ambos procesos siendo un proceso más eficiente que en la expansión tradicional.

A) Modelo para la obtención de nitrógeno (ASU)

A continuación se mostrara un esquema simplificado del proceso así como un diagrama T-s del mismo con el fin de entender el proceso:





Las etapas que conlleva son las siguientes:

- Tramo A-B: El aire es comprimido de manera isoterma, en la práctica no es isoterma pero se producen enfriamientos intermedios pudiendo decirse que en el proceso de compresión global es isoterma.

-Tramo B-C': El aire es enfriado mediante intercambio con las corrientes de salida del proceso, en la práctica es isobaro excepto las pérdidas de carga que pueden existir.

Después del punto C' la corriente se divide en dos corrientes (aprox. 50%) una es la que circula de C' a C'' y otra es la que circula de C' a D''

-Tramo C'-C'' : Esta corriente sigue enfriándose mediante un intercambiador.

-Tramo C'-D'' : Esta corriente es expandida en una turbina produciendo trabajo que disminuirá el consumo de trabajo total del sistema.

-Tramo C''-D''': La corriente es sometida a una laminación isoentálpica introduciéndose en la región bifásica del diagrama obteniéndose aire licuado.

En primer lugar se calculara la exigencia del compresor aunque después se tendrá en cuenta el trabajo aportado al proceso por la turbina, el consumo del compresor puede ser calculado del siguiente modo:

$$W_c = \frac{mNRT_a}{Pm \frac{n-1}{n}} * \left[\left(\frac{p_b}{p_a} \right)^{\frac{n-1}{nN}} - 1 \right] * \frac{1}{\eta_m}$$

Siendo:

m : Flujo masico que entra al compresor

N : Numero de etapas del compresor

T_a : Temperatura del aire a la entrada del compresor

p_a : Presion de entrada al compresor

p_b : Presion de salida del compresor

n : Factor politropico

Pm : Peso molecular del aire

η_m : Rendimiento mecanico del compresor

Suponiendo un proceso adiabático e isentrópico el factor politrópico es igual al cociente de los calores específicos a presión y volumen constante por otra parte se tendrá en cuenta el rendimiento isentrópico del compresor

$$n = \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Quedando la expresión anterior como:

$$W_c = \frac{mNRT_a}{Pm \frac{\gamma-1}{\eta_i \gamma}} * \left[\left(\frac{p_b}{p_a} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma N}} - 1 \right] * \frac{1}{\eta_m}$$

Por otro lado si realizamos un balance de potencias en el sistema obtenemos:

$$P_{entra} = P_{sale}$$

$$Q_B + W_c = Q_{liq} + Q_{vap} + W_t$$

Siendo

$$W_t = \Delta H = \Delta H \eta_s$$

La otra corriente de igual masa, que como ya se comente es de igual masa que la expandida en la turbina será enfriada mediante un intercambiador con las corrientes de salida hasta alcanzar las condiciones del punto c'' para posteriormente sufrir una laminación.

El siguiente paso es conocer las corrientes de líquido y vapor que se obtienen y para ello se puede usar la regla de la palanca o también conocida como de los segmentos invertidos, si se toma como escala la entropía se puede definir el tanto por uno de cada corriente como:

$$l = \frac{h_v - h_b}{h_v - h_l}$$

$$v = \frac{h_b - h_l}{h_v - h_l}$$

Las corrientes serian

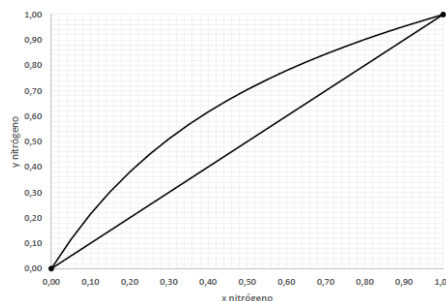
$$L = m_c * l$$

$$V = m_c * v$$

Obteniendo así las corrientes líquida y gaseosa respectivamente

A continuación será necesario conocer la fracción de nitrógeno y oxígeno pero esta información esta tabuladas en función de la presión y la temperatura y en el caso de este trabajo serán obtenidas mediante el programa EES.

Para la destilación se usara el método de Mc Cabe-Thiele que es un método grafico aproximado que usa el diagrama x-y a una presión determinada.



Grafica 3: Diagrama de fases $N_2; O_2$

No se tendrán en cuenta que tanto en la columna de alta como en la de baja presión solo existe oxígeno y nitrógeno y además no se tendrán en cuenta ni los sangrado ni las retroalimentaciones además se tendrán en cuenta las siguientes hipótesis:

- El diagrama será representativo de las columnas de destilación suponiéndose que las etapas de equilibrio son representativas de los platos teóricos.
- La recta $x=y$ se usara como apoyo para el método grafico que se usa.
- Reflujo molar constante

-presión constante

-mezcla perfecta

A continuación se realizaran los distintos pasos a seguir que posteriormente se implementarán en EES:

1) Realizando un balance de materia se obtiene:

$$F = D + B$$

Siendo F la corriente de alimentación y D y B las de destilado y de fondo respectivamente, esto puede ser extrapolado a las distintas especies, del siguiente modo:

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B$$

Si se aplica a la cabeza y fondo de la columna se obtiene:

$$V = D + L$$

$$Vy = Lx + Dx_D$$

Siendo V el vapor que sube de los platos inferiores, D el producto destilado y L el producto que retorna.

Si llamamos R a la relación entre lo que sale y lo que retorna ($R = L/D$) y despejando se obtiene la siguiente ecuación que se asemeja a la ecuación de una recta:

$$y = \frac{R}{1+R}x + \frac{1}{1+R}x_D$$

Si ahora nos fijamos en el fondo de la columna y aplicamos el mismo razonamiento

$$L' = V' + B$$

$$L'x = V'y + Bx_B$$

Siendo L' el líquido que baja de los platos superiores, B el producto de los hervidores y V' al producto que vuelve en forma vapor del hervidor y pudiendo obtenerse la siguiente recta:

$$y = \frac{L'}{V'}x + \frac{B}{V'}x_B$$

Usando las ecuaciones de cabeza y fondo así como la relación entre las corrientes líquidas que entran a la columna y el líquido en el interior de la columna del siguiente modo

$$l = \frac{L-L'}{F}$$

Es posible obtener la recta de alimentación:

$$y = \frac{l}{l-1}x - \frac{x_F}{l-1}$$

Obteniendo así las tres rectas necesarias para el método de McCabe-Thiele.

2) A continuación y aun no siendo necesario para este trabajo, en que solo nos interesa los consumos y el hidrógeno obtenido, será necesario conocer algunos datos geométricos asociados a los platos donde se produce la destilación y serán los siguientes:

- Separación entre platos que se usara una medida recomendada de 61 cm.
- Porcentaje de inundación: Para líquidos no espumosos es de aproximadamente de un 80%
- Relación entre el área del plato y el área de bajante y este puede ser calculado como:

$$F_{LV} = \frac{PM_L * L}{PM_V * V} * \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}}$$

Siendo:

- PM_L : *Peso molecular del liquido*
- PM_V : *Peso molecular del vapor*
- L : *La corriente de líquido*
- V : *La corriente de vapor*
- ρ_V : *La densidad del vapor*
- ρ_L : *La densidad del líquido*

Conocido este valor es posible conocer dicha relación del siguiente modo:

- 0,1 si $F_{LV} < 0,1$
- $0,1 + \frac{F_{LV}-0,1}{9}$ si $0,1 < F_{LV} < 1$
- 0,2 si $F_{LV} > 1$

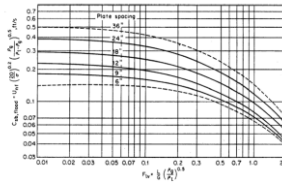
Para calcular la velocidad de inundación se realizara del siguiente modo

$$U_f^N = C_{SB} \left(\frac{\sigma}{20}\right)^{0,2} * \left(\frac{(\rho_L - \rho_V)}{\rho_V}\right)^{\frac{1}{2}} * F_F * F_{HA};$$

Siendo:

- C_{SB} el coeficiente de Souders y Brown, también llamado parámetro de capacidad en ft/s.
- σ la tensión superficial en los platos en dinas/cm.
- F_F el facto de espuma, que es 1 para mezclas que no forman espumas.
- F_{HA} que es el factor de fracción perforada que se tomará como 1.

Para obtener el coeficiente de Souders y Brown se usa una gráfica de este tipo:



Para el diámetro de los platos se usara la siguiente relación:

$$D_T = \sqrt{\frac{4VPM_V}{iU_F^N \pi \left(1 - \frac{A_d}{A_T}\right) \rho_V}}$$

Llegados a este punto tendríamos definido la parte geométrica de los platos completamente.

- 3) A continuación se realizara la columna de alta presión para posteriormente realizar la de baja presión que será análoga.

En la columna de alta presión se supone que solo entrara nitrógeno y oxígeno, se podría decir que existen dos partes:

- El hervidor no es más que un intercambiador en el que el intercambio térmico se realiza entre la corriente de aire que entra y el producto de fondo.
- El condensador es el equipo que hace de hervidor-condensador trabajando entre la columna de alta y baja presión.

A esta columna llega una corriente bifásica, como ya se vio en los datos previos, cuya fracción de vapor puede ser calculada como:

$$Y = \frac{V}{L + V}$$

Llegados a este punto ya se puede realizar MC Cabe-Thiele.

- i) En primer lugar se sitúan los puntos x_F, x_B y x_D
- ii) En la corriente que entra la fracción de líquido puede ser calculada como:

$$l = 1 - Y$$

Pudiendo calcular la pendiente de la recta de alimentación que como se comentó anteriormente era:

$$m = \frac{l}{l-1}$$

Quedando la recta de alimentación como:

$$y = mx - \frac{x_F}{l-1}$$

- iii) Para este método es necesario calcular la relación de reflujo y para ello es necesario calcular la relación de reflujo mínima, la relación de reflujo mínima, es aquella que produce un número de etapas infinita.

Para calcular una recta es conocido que se necesitan dos puntos, en este caso los puntos son el punto de la recta $y = x$, en x_D y el punto de corte de la recta de alimentación con la curva de equilibrio extendiéndose esta curva hasta su corte con el eje y .

Esta recta debe ser modificada con un factor de seguridad que se elegirá de 1,5 veces la R_{min} .

Una vez trazada la de reflujo mínimo es posible obtener el punto de la misma para $x = 0$, que nos permitirá obtener el R_{min} del siguiente modo:

$$y(x = 0) = \frac{R_{min}}{1 + R_{min}} * 0 + \frac{1}{R_{min} + 1} x_D$$

Siendo la R igual a $R_{min} * 1,5$ Obteniéndose así la recta de rectificación.

- iv) A continuación se calcula la recta de agotamiento, esta recta se puede definir por dos puntos, el primer punto es el punto de la recta $y = x$ para x_B y el otro punto es el punto de intersección entre la recta de alimentación y la recta de rectificación.
- v) El siguiente paso es graficar los escalones característicos del método, el primer escalón parte de x_D y sigue paralelo al eje x hasta que corta la recta de equilibrio para posteriormente bajar perpendicularmente al eje x hasta cortar la recta de rectificación, definiéndose así los escalones.
- vi) A continuación se realizarán los balances de materia y energía necesarios.

Como se vio anteriormente, se debe cumplir:

$$F = D + B$$

$$F x_F = D x_D + B x_B$$

El calor de vaporización puede ser calculado como:

$$\Delta H_v = \%N_2 * \Delta H_{N_2} + (1 - \%N_2) * \Delta H_{O_2}$$

Para conocer el que vaporiza el hervidor es necesario hacer uso de la recta de agotamiento:

$$y = \frac{L}{B'} * x - \frac{B}{V} x_B$$

De la misma se conocen dos puntos en la diagonal (x_B, x_B) y el punto de corte entre la recta de alimentación y la de rectificado.

Siendo posible conocido estos dos puntos obtener la pendiente de la recta, del siguiente modo:

$$m = \frac{y - y'}{x - x'} = \frac{L'}{B'}$$

Por otra parte aplicando un balance en el hervidor se obtiene:

$$L' = V' + B$$

Siendo ya un sistema resoluble.

El calor del hervidor puede ser obtenido aplicando el primer principio de termodinámica particularizado del siguiente modo:

$$Q_H = V' * \Delta H_v$$

Llegados a esta situación es posible calcular el calor del condensador teniendo en cuenta que solo el reflujo es líquido:

$$Q_c = D * R * \Delta H_v$$

Siendo $R = 1,5$

A continuación será necesario calcular el parámetro de flujo y para ello necesitaremos:

$$F_{LV} = \frac{PM_L * L}{PM_V * V} * \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}}$$

Siendo L el líquido que cae por los platos en la sección de rectificación y V el vapor que asciende por los platos en la sección de rectificación, para V se toma una composición molar de nitrógeno 0,9 y para V de 0,7, siendo el peso molecular calculado como:

$$PM_V = 0,9 * 28 + 0,1 * 32$$

$$PM_L = 0,7 * 28 + 0,3 * 32$$

La densidad del vapor será la que cumpla la ley de los gases ideales a la presión y temperatura de trabajo y la del líquido será una media ponderada de la densidad de los líquidos:

$$\rho_{vapor} = \frac{P * PM}{RT}$$

$$\rho_{liquido} = 0,7 * \rho_{N_2} + 0,3 * \rho_{O_2}$$

Aunque no es necesario en este trabajo la altura de los platos, si es necesario para el cálculo que se está realizando la altura y el diámetro de los platos, la altura entre platos es de aproximadamente de 61 centímetros por etapa siendo la altura total igual a 61 centímetros por el número de etapas.

Con todo lo anteriormente comentado es posible obtener los datos deseados para la columna de alta presión que son las concentraciones caudales en función de la temperatura y presión seleccionadas.

4) Columna de baja presión

En la columna de baja presión la alimentación viene definida por el producto de fondo de la columna de alta presión que llegados a este punto debe ser conocida.

Aplicando un balance al igual que en la columna de alta presión

$$F = D + B$$

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B$$

Siendo x_D Y x_B las concentraciones exigidas del destilado y fondo.

En este caso la recta de alimentación es de pendiente infinita debido a que es un líquido saturado, haciendo uso de la ecuación de la pendiente:

$$m = \frac{x - x'}{y - y'} = \infty$$

Es una recta vertical.

La recta de rectificación al igual que ocurría en la columna de alta presión es calculada mediante la relación de reflujo mínima, para ello se traza una recta desde el punto x_D hasta el punto de corte de la recta de alimentación con la curva de equilibrio.

De esta recta se obtiene el punto ($x = 0$)

$$y(x = 0) = \frac{R_{min}}{1 + R_{min}} * 0 + \frac{1}{R_{min} + 1} x_D$$

Obteniendo R_{min} usándose igual que anteriormente un factor de seguridad de 1,5 veces, obteniéndose así la recta.

La recta que quedaría por calcular sería la recta de agotamiento, esta es la recta que va desde el punto x_B hasta el punto de corte con entre la recta de alimentación y la de rectificación.

Pero en este caso solo puede ser calculada la pendiente al estar el corte con el eje x en lado negativo de la y.

$$\frac{L'}{V'} = m$$

Llegados a este punto ya podríamos conocer las etapas de equilibrio y consecuentemente con el razonamiento que se viene siguiendo el número de platos.

Para conocer los caudales se realizara del siguiente modo:

R Es la relación entre el caudal de destilado y el de fondo con lo cual:

$$L = R * D$$

Aplicando la conservación de la masa

$$V = L + D$$

De la recta de agotamiento se conoce la pendiente:

$$m = \frac{L}{V}$$

Por otra parte

$$B + V = L$$

Para el cálculo de los calores se usa:

$$Q_H = V * \Delta H_v$$

$$Q_C = D * R * \Delta H_v$$

El parámetro de flujo:

$$F_{LV} = \frac{PM_L * L}{PM_V * V} * \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}}$$

Siendo:

$$PM_V = X_{N_2} * PM_{N_2} + (1 - X_{N_2}) * PM_{O_2}$$

Las concentraciones serán establecidas por las condiciones de equilibrio

$$PM_L = Y_{N_2} * PM_{N_2} + (1 - Y_{N_2}) * PM_{O_2}$$

Siendo las concentraciones del líquido obtenido por el producto de fondo de la columna de alta presión.

Para obtener las densidades:

$$\rho_v = \frac{P * PM}{RT}$$

$$\rho_{liquido} = Y_{N_2} * \rho_{N_2} + (1 - Y_{N_2}) * \rho_{O_2}$$

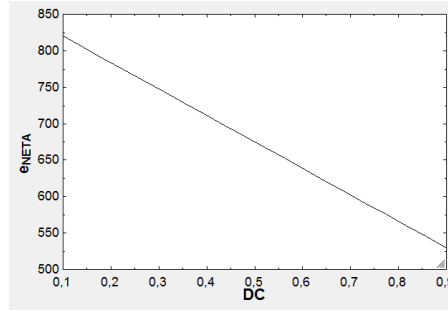
Obtenido el parámetro de flujo es posible obtener la relación de áreas (A_d/A_T) y C_{SB}

Pudiendo calcularse así la velocidad de inundación y el diámetro de los platos.

Para validar el modelo y para las posteriores comparaciones se usara una base de cálculo basada en la alimentación de 10 toneladas de aire para la elección del modelo con ASU.

- i) En primer lugar se analizara la cantidad de aire a desviar hacia a la turbina.

Si llamamos DC al tanto por uno de aire desviado hacia la turbina y E_{neta} a la energía necesaria en kWh para comprimir los 10.000 k se obtiene:



Gráfica 4 : DC vs E_{neta}

Como era de esperar en principio puede parecer que lo más interesante fuera desviar a la turbina la mayor cantidad de aire posible, sin embargo, hay que tener en cuenta que desviar aire a la turbina implica obtener una menor cantidad de producto, ya que el aire desviado a turbina no entra en la torre de destilación aunque si produce frío.

	1	2
	dc	destilado
1.20		
Run 1	0,1	597,4
Run 2	0,1421	569,5
Run 3	0,1842	541,5
Run 4	0,2263	513,6
Run 5	0,2684	485,6
Run 6	0,3105	457,7
Run 7	0,3526	429,7
Run 8	0,3947	401,8
Run 9	0,4368	373,8
Run 10	0,4789	345,9
Run 11	0,5211	317,9
Run 12	0,5632	290
Run 13	0,6053	262
Run 14	0,6474	234,1
Run 15	0,6895	206,1
Run 16	0,7316	178,2
Run 17	0,7737	150,2
Run 18	0,8158	122,3
Run 19	0,8579	94,33
Run 20	0,9	66,38

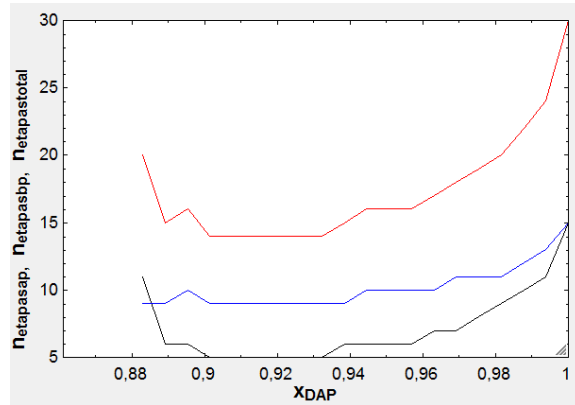
Tabla 3: kg H2 vs tanto por uno desviado a turbina

Un valor típico es de un 50%, es decir, de los $10.000 kg_{aire}/hora$ solo se destilan $5.000 kg_{aire}/hora$ siendo los restantes desviados a la turbina con el fin de obtener potencia.

Sería interesante analizarlo desde un punto de vista económico mediante el VAN u otro indicador económico, aunque en este trabajo no se entrara en esa discusión.

- ii) Para el caso de las concentraciones de salida (las de entrada vienen impuestas) al igual que ocurría con el tanto por uno de aire desviado a turbina no se tendrá en cuenta cuestiones económicas pero se buscara aquella que tenga el menor número de platos sacrificando la menor cantidad de producto posible.

Si se grafican el número de etapas de alta, baja presión y la suma de ambas con respecto a la concentración molar de hidrógeno de producto se obtiene:

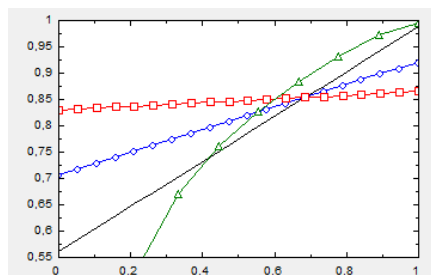


Gráfica 6: número de platos de alta (negra), baja (azul) y total (roja) con respecto a la concentración molar de hidrógeno del producto

Se puede observar como un rango de trabajo razonable es el comprendido entre 0,9 y 0,98, por debajo de 0,89 el número de escalones de alta aumenta, esto se puede explicar desde un punto de vista gráfico, al aumentar la concentración del producto de salida hace que disminuya la pendiente de la recta de rectificación.

Si recordamos el teorema de Mc Cabe Thiele decía que las etapas de equilibrio coincidían con los platos y estas se calculaban gráficamente empezando el primer escalón en la concentración del destilado (x_{DAP}) y siguen paralelos al eje x hasta tocar la curva de equilibrio y posteriormente bajaban perpendiculares hasta la recta de rectificación para posteriormente seguir paralelo al eje x hasta alcanzar la concentración de la corriente de cola, en este caso al aumentar x_{DAP} el número de escalones aumentara siendo infinitos cuando la pendiente de la recta de rectificación se hace cero.

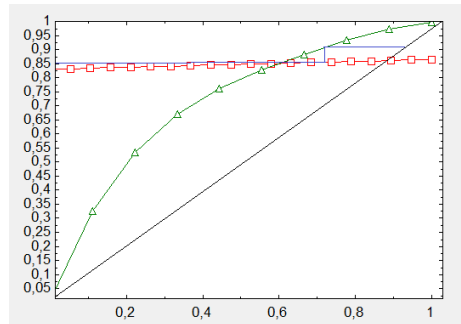
A continuación se grafica la curva de equilibrio para 5 bar así como las rectas de rectificación para concentración de producto final desde 0,88 hasta 0,98.



Gráfica 7: Curva de equilibrio para 5 bar (verde), recta de rectificación $x_{DAP} = 0,98$ (negra), recta de rectificación $x_{DAP} = 0,92$ (azul) y recta de rectificación $x_{DAP} = 0,88$ (roja).

Poniéndose de manifiesto que no es posible según el método Mc Cabe Thiele obtener concentraciones menores de 0,88 para este caso concreto.

En el lado contrario se puede apreciar como para concentraciones por encima de 0,97 el aumento del número de etapas se dispara para obtener una diferencia poco significativa de concentración y es este el motivo por el cual una concentración típica es de 0,98.



Gráfica 8: curva verde: Curva de equilibrio (verde), recta de rectificación $x_{DAP} = 0,88$ (roja), aplicación método mc cabe Thiele (azul)

- iii) La temperatura de entrada a turbina como es conocido según nos dice el rendimiento de Carnot, que aun siendo un rendimiento idealizado, es extrapolable para un comportamiento real nos interesa que sea lo más alto posible, por otra parte la presión o temperatura de salida está relacionada con la temperatura a la que se quiera meter en el proceso ya que la salida de la turbina debe ser usada en la corriente fría que enfría la corriente de entrada.

Lo normal es expandirla hasta la presión de laminación.

Con todo esto los resultados obtenidos (usando una base de cálculo de 10 toneladas) son los siguientes:

$$Q_{alimentacion} = 10 \text{ tn}_{aire}/h$$

$$Q_{producto} = 3,9 \text{ tn}_{N_2}/h$$

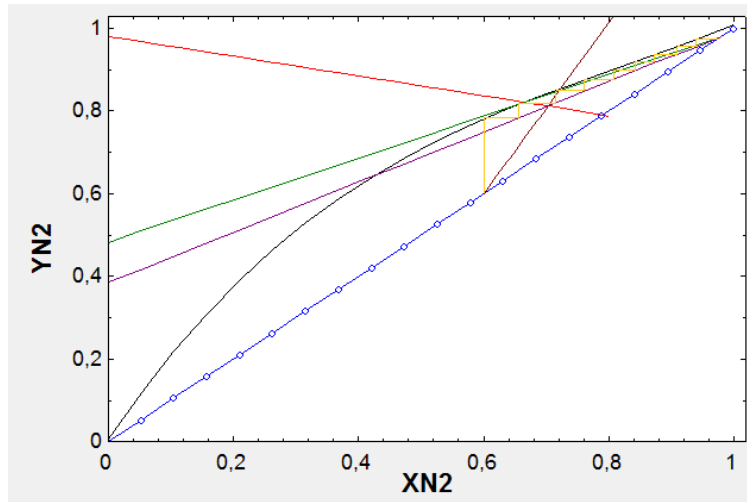
$$E_{condensadores} = 522 \text{ kWh}$$

$$E_{evaporadores} = 523,6 \text{ kWh}$$

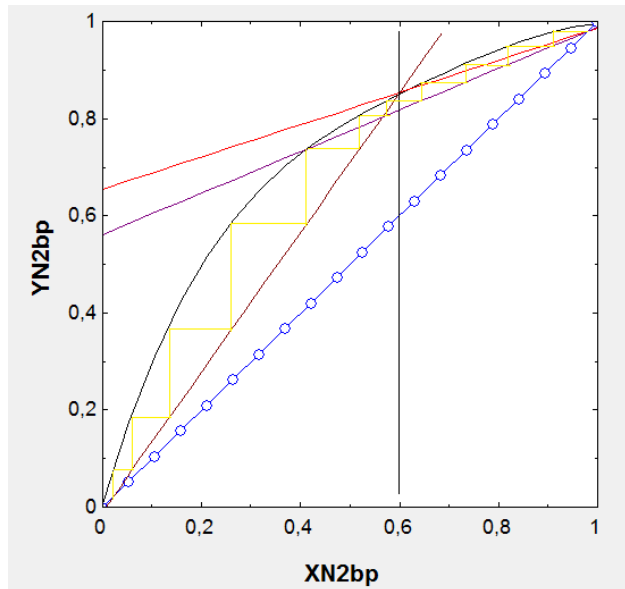
$$E_{electrica} = 579,7 \text{ kWh}$$

$$C_{especifico} = \frac{242 \text{ kWh}}{\text{tn}_{N_2}}$$

A continuación se muestran las gráficas con la aplicación de McCabe-thiele



Grafica 9: Etapas de equilibrio McCabe-thiele (columna de alta presión)

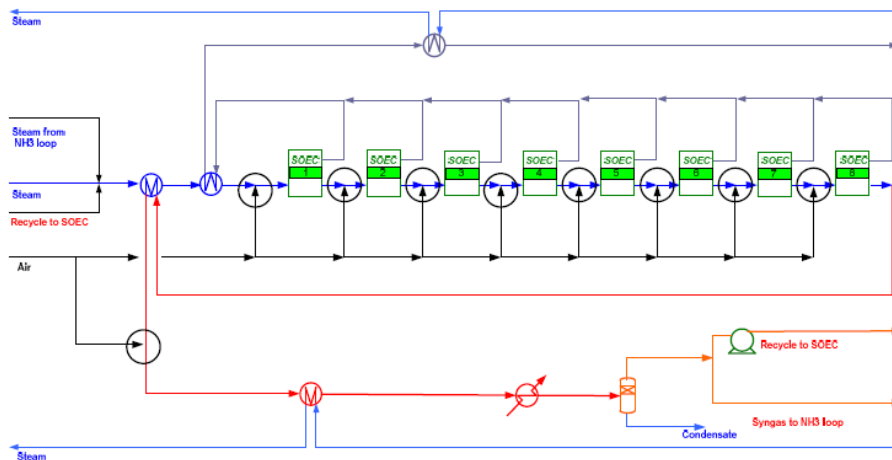


Grafica 10: Etapas de equilibrio McCabe-thiele (columna de baja presión)

B) Modelo obtención de hidrógeno (sistema con ASU y sistema sin ASU)

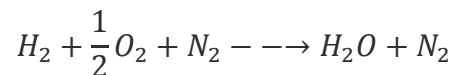
El siguiente modelo ha sido desarrollado por Haldor Topsoe que utiliza las capacidades únicas de una SOEC para la obtención de hidrógeno además de nitrógeno evitando así la necesidad de una ASU para la obtención del gas de síntesis necesario para la producción de amoníaco, siendo la ASU la parte más conflictiva económicamente hablando cuando se intentan diseñar plantas a pequeña escala.

A continuación se añade un esquema para aclarar los conceptos sobre el sistema:



Esquema de Haldor Topsoe (Transactions, 2019)

Aunque el proceso ya ha sido mencionado a modo de resumen se podría decir que este proceso consta de dos fases por una parte usa el proceso físico de electrocatalisis del agua con el fin de obtener el hidrógeno necesario, al no tener una ASU encargada de separar el nitrógeno del aire, es necesario usar las capacidades únicas de una SOEC para usarla a modo de una membrana de separación de oxígeno, el proceso ocurre mediante oxidación electroquímica del combustible que previamente se ha obtenido de la electrolisis del vapor de agua, la reacción sería la siguiente:



Al producirse esta reacción se obtiene H_2O y N_2 el H_2O es de nuevo introducido a la SOEC siguiente y el nitrógeno es capturado para su utilización previa en el proceso de Haber-Bosch, es una obviedad que parte del hidrógeno obtenido en la SOEC es usado para obtener el N_2 .

En este apartado se realizara una explicación más exhaustiva del proceso de electrolisis a alta temperatura, aunque este ya pudo ser detallado en el caso que si se usaba una ASU.

La tecnología que se usara será la de óxido solido o de alta temperatura por permitir el aprovechamiento de la energía térmica y así usar parte del calor residual disminuyendo el consumo de energía eléctrica, esto en una ventaja, pero además tiene una serie de ventajas adicionales la alta temperatura favorece la descomposición del agua y acelera la cinética de la reacción y disminuye las perdidas haciéndose en el conjunto un sistema más eficiente.

La electrolisis a alta temperatura puede ser de dos tipos:

-Por conducción de iones O^{2-} (por el lado del cátodo) o por conducción del lado del ánodo (por conducción de iones H^+) se usara la segunda opción

principalmente por ser la temperatura de trabajo de este método en el rango de 750 K y el otro método del rango de 1120 K y ser un método más estudiado e implementado.

El electrolito que se usará será YZS con una composición de 88 % $ZrO_2 + 12Y_2O_3$ que se caracteriza por buena estabilidad química, mecánica, buena conductividad iónica a alta temperatura y permite temperaturas de trabajo de hasta 923 K.

El cátodo será usado con $Ni - YZS$ por tener buenas propiedades químicas, mecánicas y ser compatible con el electrolito seleccionado.

El ánodo será de LSM que tiene buena conductividad a las temperaturas de funcionamiento, buen comportamiento de expansión térmica en el rango de temperaturas de trabajo y una excelente estabilidad térmica a largo plazo.

(Brisse and Schefold, 2012)

A continuación se define el modelo matemático que se usará para la obtención del hidrógeno:

La ecuación general, que ya fue presentada anteriormente, es:

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

Físicamente esta expresión dice que la energía a una temperatura T necesaria para que se produzca la reacción es la suma de energía térmica ($Q_e(T)$) más la energía eléctrica $\Delta G(T)$.

Donde $Q_e(T)$ se define como:

$$Q_e(T) = T * \Delta S(T)$$

Siendo $\Delta S(T)$ la variación de entropía y $\Delta G(T)$ la variación de la energía libre de Gibbs.

La energía necesaria usada para electrolisis usando YZS como electrolito, teniendo en cuenta que para un rango de temperaturas comprendido entre 500 – 1900 K sigue una ley de Arrhenius no lineal.

Conociendo la fórmula empírica de la entalpía dependiente de valores locales de temperatura, en término absoluto, se puede afirmar que:

$$\Delta H(T) = E_f + E_b \tanh\left(\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right)\right)$$

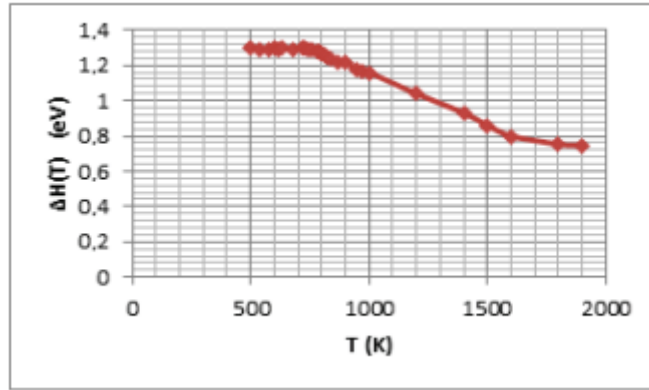
Esta ecuación es conocida como función de energía de activación donde E_f , E_b , β y T_f son parámetros independientes de la temperatura.

En la siguiente ecuación se relaciona la conductividad iónica con parámetros energéticos del siguiente modo:

$$\sigma T = A(T) * \exp\left(-\frac{E_f + E_b \tanh\left(\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right)\right)}{kT}\right)$$

Siendo $A(T)$ función de la temperatura.

En bibliografía se pueden obtener gráficas que relacionan la energía en función de la temperatura y que nos permitiría obtener el valor de las constantes.

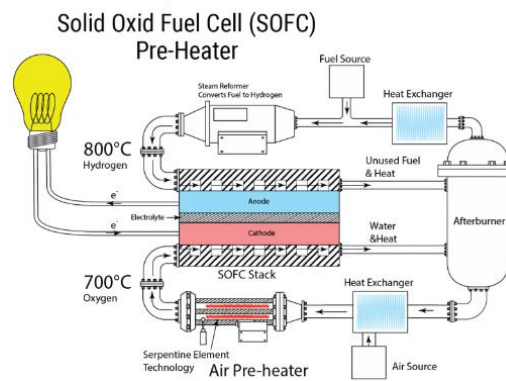
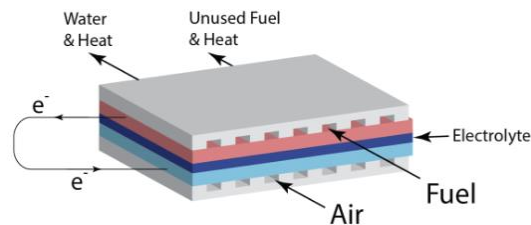


Gráfica 11: Temperatura vs Entalpia para YZS

(‘Activation entropy and Gibbs free energy for conduction in yttria–stabilized-zirconia single crystals.pdf’, no date)

Mediante la gráfica presentada es posible obtener los valores de las constantes independientes de T, obteniéndose:

$$E_f = 1,01eV ; E_b = 0,29eV ; \beta = 3278 K y T_f = 1328 K$$

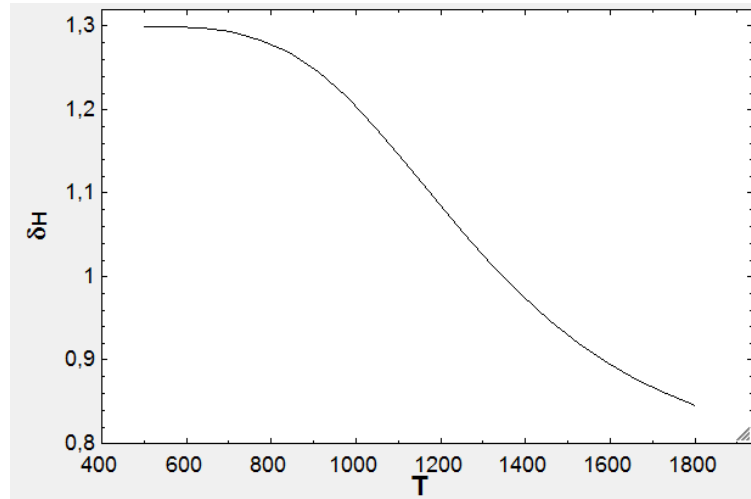


Esquemas oxidación electroquímica simple (SOFC) (TUTCO)

Quedando la ecuación anterior del siguiente modo:

$$AH(T) = 1,01 + 0,29 * \tanh\left(3278 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1328_f}\right)\right)$$

Pudiendo ya graficar de manera propia la variación de entalpia en función de T en el rango de temperaturas deseadas:

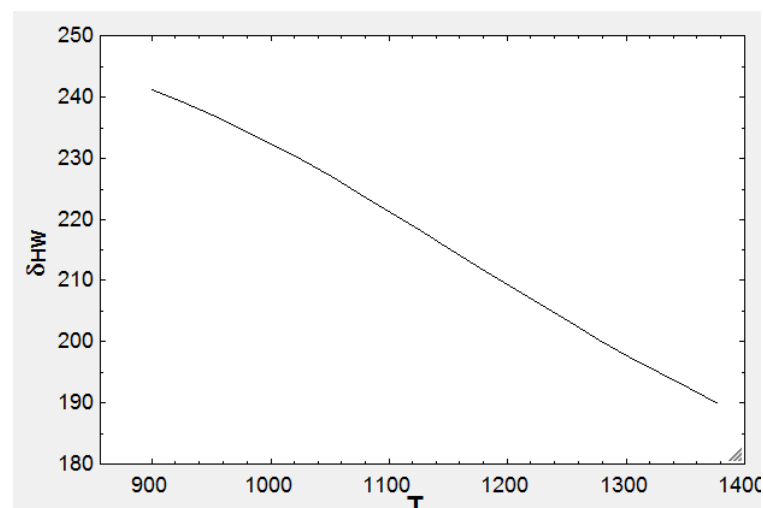


Gráfica 12: Variación de entalpia por electrón (eV) vs Temperatura (K)

En el caso que analizamos nos es más interesante por en J/mol o incluso en kJ/kg, esto es posible usando la siguiente expresión:

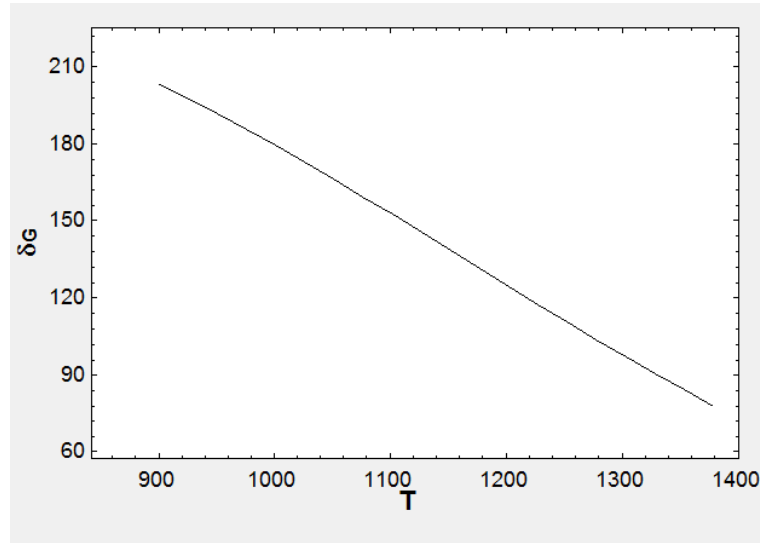
$$AH(T) \left(\frac{kJ}{mol}\right) = AH(T) \left(\frac{eV}{e^-}\right) * \frac{2e^-}{atomo H_2} * 6,02 * 10^{23} \frac{atomos H_2}{mol} * 1,6 * 10^{-19} \frac{J}{eV} * kJ / (1000J)$$

Así se obtiene la siguiente grafica de consumo de energía en kJ por mol en el rango de trabajo deseado:



Gráfica 13: Variación de entalpia kJ/mol vs Temperatura (K)

Combinando las ecuaciones es posible obtener el consumo de energía eléctrica en kJ/mol en función de la temperatura.



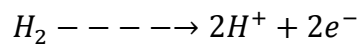
Gráfica 14: Consumo de energía eléctrica (kJ/mol) vs T (k)

Llegados a este punto ya tenemos el consumo asociado a la obtención del hidrógeno que sería válido para el sistema sin ASU, a continuación se realizara las hipótesis y cálculos necesarios para obtener el nitrógeno para el sistema sin ASU.

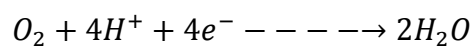
En primer lugar, como se comentó anteriormente, habrá que tener en cuenta que para la obtención de nitrógeno es necesario consumir el hidrógeno necesario para eliminar el oxígeno del aire.

A continuación se analizara la termodinámica de la obtención del nitrógeno, es decir, la teoría asociada a una pila de que usa como combustible hidrógeno.

En una pila de combustible ocurren dos reacciones una de reacción y otra de oxidación, en el ánodo ocurre la siguiente reacción de electro-oxidación:



Mientras que en el cátodo ocurre la reacción de electro-reducción.



El voltaje estándar de la celda puede ser calculado como:

$$E_{equ}^0 = E_2^0 - E_1^0$$

Siendo los E_i^0 los potenciales estándar del electrodo frente a la referencia, siendo el electrodo estándar de la celda:

$$E_{equ}^0 = E_2^0 - E_1^0 = 1,229 - 0 = 1,229 \approx 1,23 \text{ V}$$

Igualmente como vio anteriormente existe una relación entre el número de electrones que fluyen y la energía eléctrica:

$$E_{ele} = nFE_{equ}^0 = -AG^0$$

Siendo:

$$F = 96485 \text{ C}^\circ$$

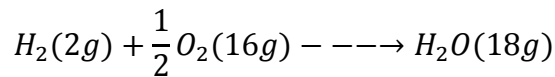
$$n = 2$$

Para relacionar los moles y la masa se usa el peso molecular del hidrógeno

$$M = \frac{2g}{mol} = \frac{0.002kg}{mol}$$

El producto deseado en este caso concreto es el nitrógeno, pero ambos están íntimamente relacionados a través del oxígeno consumido y de la relación entre el oxígeno y nitrógeno del aire.

La reacción global es:



De donde se deduce que se consumen 8g de oxígeno por cada 1 g de hidrógeno, por otra parte la relación volumétrica entre el oxígeno y el nitrógeno (despreciando las especies minoritarias del aire) es 0,79 de nitrógeno con respecto a 0,21 de oxígeno.

Es necesario pasarlo a una base en forma de masa, para ello se puede usar una base de 100 moles de aire le corresponde:

$$100 \text{ mol}_{\text{aire}} * \frac{0,79 \text{ mol}_{N_2}}{\text{mol}_{\text{aire}}} = 79 \text{ mol}_{N_2} \longrightarrow 79 \text{ mol}_{N_2} * \frac{28g}{\text{mol}} = 2212g$$

$$100 \text{ mol}_{\text{aire}} * \frac{0,21 \text{ mol}_{O_2}}{\text{mol}_{\text{aire}}} = 21 \text{ mol}_{O_2} \longrightarrow 21 \text{ mol}_{O_2} * \frac{32g}{\text{mol}} = 672g$$

La masa total de los 100 moles es de 2884 g y la relación en masa:

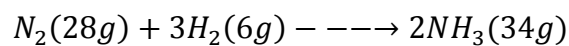
$$y_{N_2} = \frac{2212}{2884} = 0,7669$$

$$y_{O_2} = 1 - y_{N_2} = 1 - 0,7669 = 0,2330$$

De todo lo anteriormente visto se puede deducir la relación del hidrógeno necesario que se debe consumir para dejar el nitrógeno libre de oxígeno mediante combustión electroquímica.

En un kilogramo de aire tenemos 766,9 gramos de nitrógeno y es necesario eliminar 233 gramos de oxígeno, siendo necesario usar 29,12 gramos de hidrógeno o lo que es lo mismo 14,56 moles de hidrógeno por cada kg de aire.

Otra cuestión a tener en cuenta es la relación estequiométrica que se debe cumplir para la obtención del amoníaco, la fórmula general es:



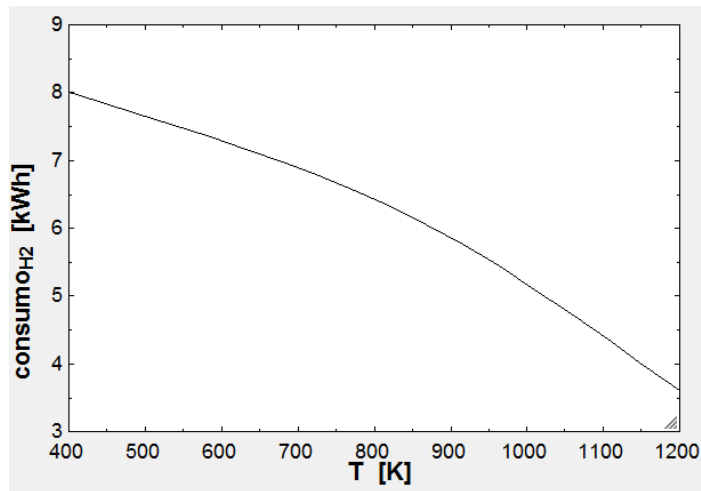
La relación molar es de 1/3 y en masa sería de 28 gramos de nitrógeno por cada 6 gramos de hidrógeno.

El hidrógeno que se produce debe cubrir ambas necesidades, para una producción de 10.000 kg de amoníaco se deberían producir 1.764,7 kg de hidrógeno asociado a la producción de hidrógeno y son necesarios 8.235,29 kg de nitrógeno que pueden ser obtenidos a partir de 10738 kg de aire del que es necesario eliminar 2.502 kg de oxígeno siendo necesario 312,7 kg de hidrógeno.

Otro factor a tener en cuenta es el rendimiento de la celda y este se define como la relación entre la energía eléctrica producida y el calor de combustión a presión constante para una temperatura dada:

$$\eta_{celda} = \frac{E_{elec}}{-\Delta H} = \frac{nFE_{equ}^0}{-\Delta H} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 1 - \frac{T\Delta S^0}{\Delta H^0}$$

Si se grafica el comportamiento de los siguientes parámetros en función de la temperatura se pueden obtener las siguientes conclusiones:



Gráfica 15: Consumo generación H2 vs T

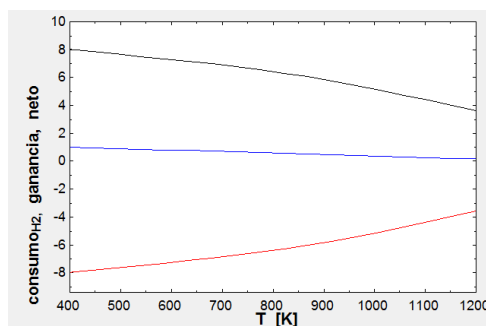
Como era de esperar, se puede apreciar como el consumo para la generación de hidrógeno disminuye a medida que aumenta la temperatura en esta grafica a diferencia de la gráfica anterior contempla el consumo asociado al hidrógeno necesario para la obtención del hidrógeno estequiométrico y del hidrógeno asociado a eliminar el oxígeno del aire para obtener el nitrógeno estequiométrico.

La producción de hidrógeno conlleva un consumo de energía eléctrica como se vio anteriormente, sin embargo, para la eliminación del oxígeno es necesario consumir hidrógeno y se produce el fenómeno contrario, se produce energía eléctrica como en cualquier pila de combustible.

Pudiéndose calcular la energía neta consumida, como la diferencia entre la producida y la consumida:

$$E_{neta} = E_{producida} - E_{consumida}$$

Esto es posible graficarlo y se obtiene la siguiente grafica que están realizadas respecto a la energía necesaria para la obtención del nitrógeno e hidrógeno necesario para la producción de un kilogramo de amoníaco.



Gráfica 15: Línea negra (ganancia), línea roja (neto) y línea azul (consumo) [kWh] vs T [K]

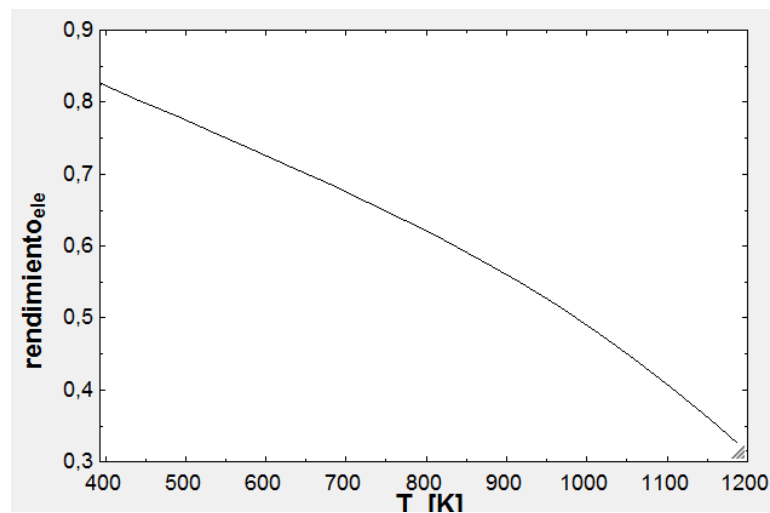
Se pueden analizar por separado las distintas líneas, el consumo asociado a la generación de hidrógeno ya se vio previamente, la generación asociada a la oxidación electroquímica.

La caída está determinada por dos razones:

- 1) La caída asociada al rendimiento , como se vio el rendimiento se definía como:

$$\eta_{celda} = 1 - \frac{T\Delta S^0}{\Delta H^0}$$

Si lo graficamos obtenemos:



Gráfica 16: Rendimiento vs T[K]

Se puede apreciar se ve fuertemente afectado por la temperatura poniéndose de manifiesto que no interesa la oxidación química del combustible a alta temperatura

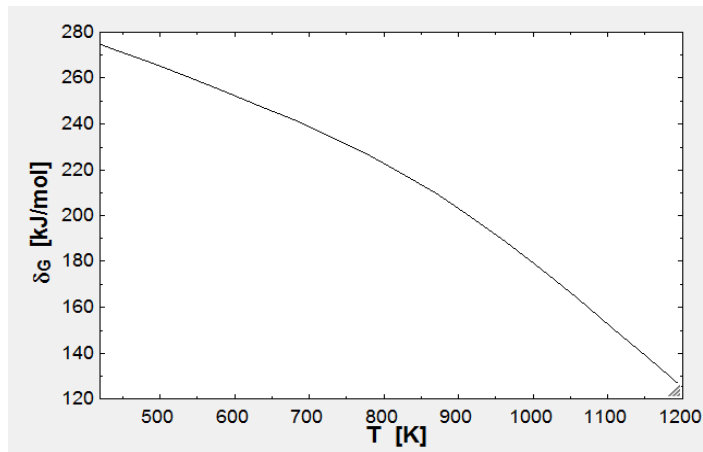
- 2) Si realizamos un proceso ideal (rendimiento=1) y analizamos la expresión general

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

Siendo

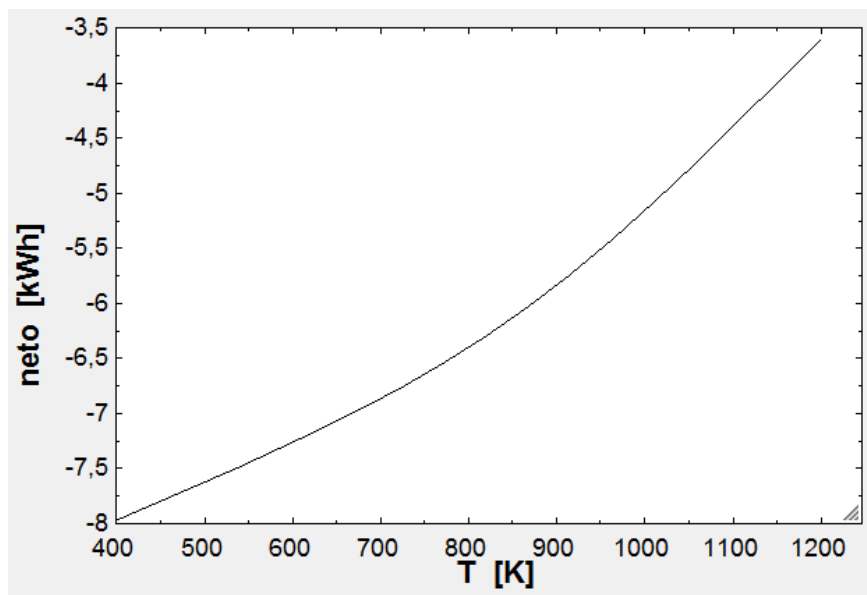
$$\Delta G(T) = E_{electrica} = \Delta H(T) - \Delta S(T)T = \Delta H(T) - Q(T)$$

La disminución de la entalpia con la temperatura es más fuerte que la disminución de $Q(T)$ obteniéndose la siguiente gráfica:



Gráfica 17: $\Delta G \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ vs T [K]

La energía neta como ya se vio se define como la diferencia entre la consumida para producir el hidrógeno y nitrógeno necesario para un kg de amoníaco.



Gráfica 18: Energía neta [kWh] vs T [K]

La energía neta como, era de esperar, aumenta con la temperatura debido a que el efecto de disminución de energía consumida en la obtención del hidrógeno con respecto a la disminución de energía obtenida en la oxidación química es dominante, entre otras cosas como ya se vio debido a que el peso de la producción de hidrógeno es mayor.

De las anteriores análisis, como ya se sabía, se deduce que en principio nos interesa irnos a la mayor temperatura posible y que en este caso concreto será

de 920 K ya que se usara como electrolito el YZS con una composición de $88\% \text{ZrO}_2 + 12\text{Y}_2\text{O}_3$ que se caracteriza por buena estabilidad química, mecánica, buena conductividad iónica a alta temperatura y permite temperaturas de trabajo de hasta 923 K.

Para la que se obtendrían los siguientes resultados para la obtención de la materia prima necesaria de una tonelada de amoniaco:

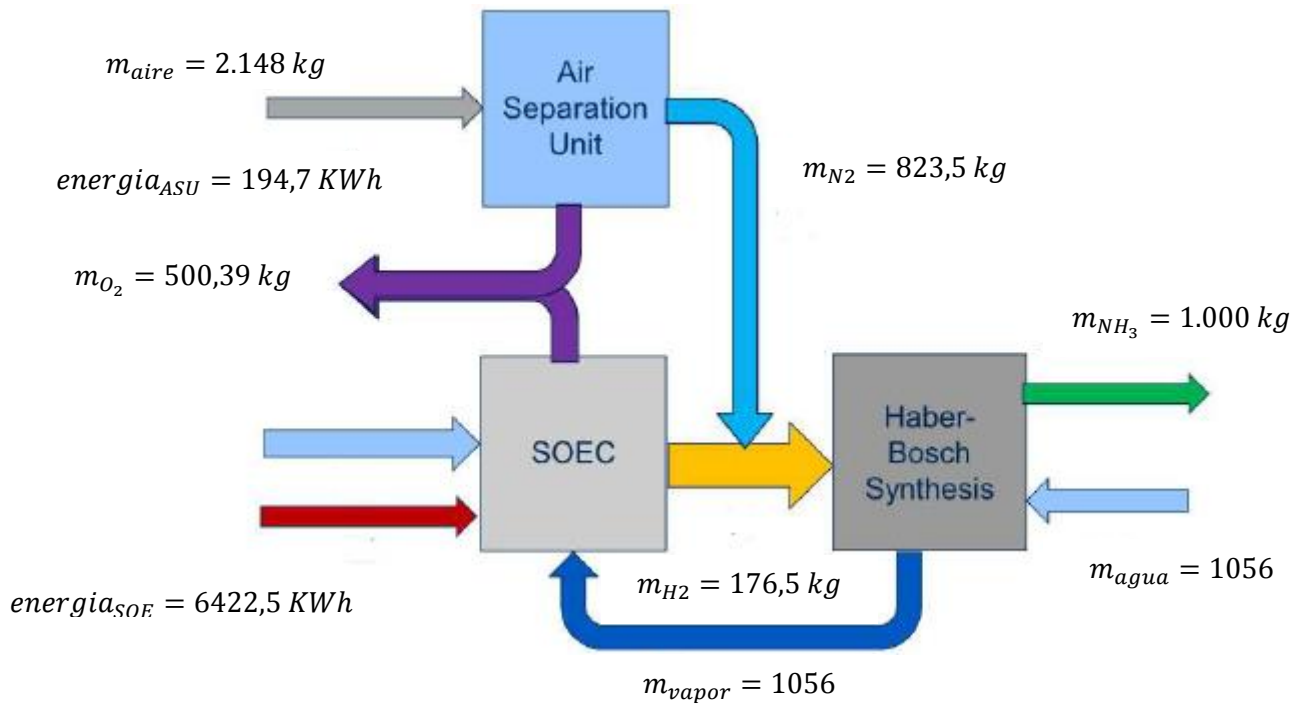
$$\begin{aligned}m_{\text{aire}} &= 1.074 \text{kg} \\m_{\text{H}_2}(\text{reaccionado}) &= 31,29 \text{kg} \\m_{\text{H}_2}(\text{estequiometrico}) &= 176,5 \text{kg} \\m_{\text{H}_2}(\text{total}) &= 207,8 \text{kg} \\m_{\text{H}_2\text{O}} &= 281,5 \text{kg} \\m_{\text{N}_2} &= 823,5 \text{kg} \\ \text{consumo}_{\text{elec}} &= 7.540 \text{ kWh} \\ \text{ganancia}_{\text{elec}} &= 311,3 \text{ kWh} \\ \text{Energia}_{\text{elec}_{\text{neta}}} &= 7.249 \text{ kWh}\end{aligned}$$

Capítulo 4: Análisis y validación de los modelos

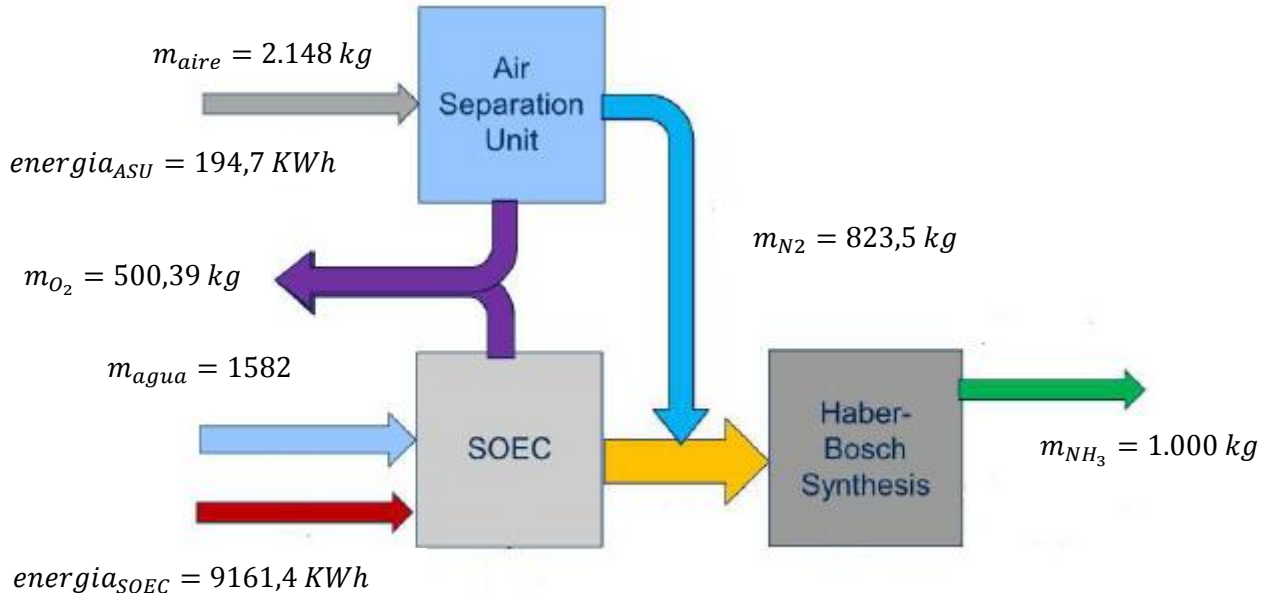
A continuación se analizaran los distintos sistemas de manera conjunta para analizar si es interesante seguir investigando en las líneas de investigación actuales sobre cómo obtener las materias primas necesarias para la obtención del amoniaco, el análisis se realizara para obtener las materias primas necesarias de una tonelada de amoniaco.

En primer lugar se realizara un diagrama de flujo de los esquemas analizados:

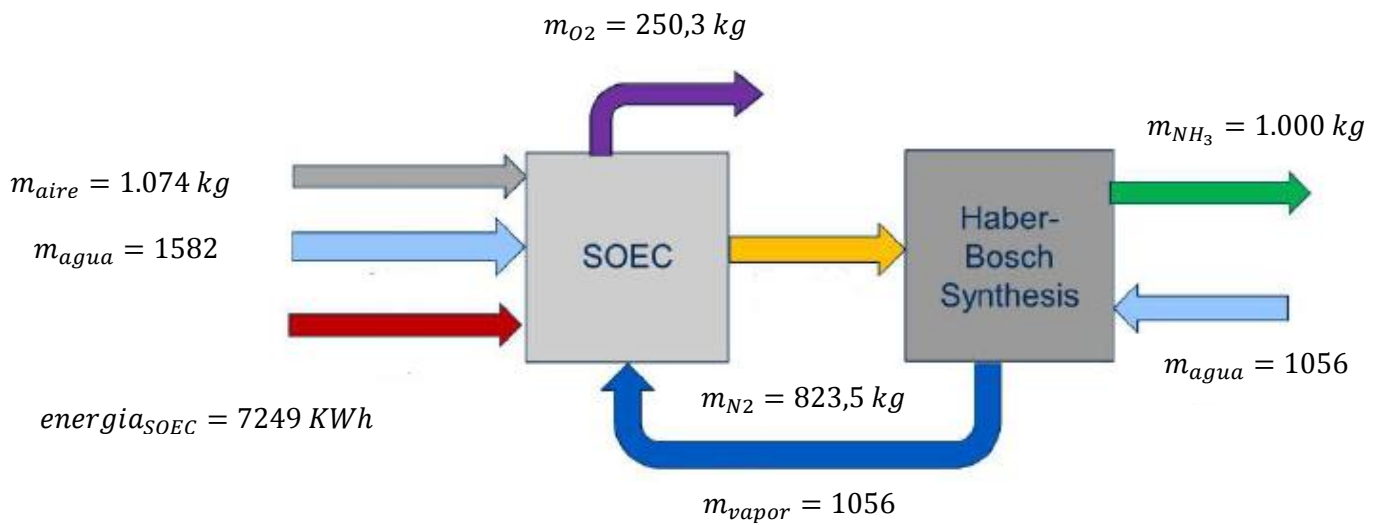
- 1) Sistema con una ASU trabajando a alta temperatura



2) Sistema convencional con una ASU y a baja temperatura



3) Modelo sin ASU



A continuación se realizara una validación de los datos obtenidos de consumos energéticos comparándolos con datos de bibliografía, la cantidad de materia no se analizara debido a la simplicidad de la misma:

- 1) En el caso del sistema con ASU a alta temperatura se obtiene un consumo energético de 194,5 kWh para la ASU y de 6422,5 kWh para la SOE, los datos obtenidos de bibliografía para un sistema como este es de $6,7 \text{ MWh}/tn_{NH_3}$ asociados a la SOE y $\frac{243kWh}{tn_{NH_2}}$ (Transactions, 2019), si queremos compararlos con nuestros datos sería necesario pasarlo a las mismas unidades y se obtiene:

$$Consumo_{N_2} = \frac{194,7kWh}{823,5kg_{N_2}} * \frac{1.000kg}{tn_{H_2}} = \frac{236,43kWh}{tn_{N_2}}$$

$$Consumo_{H_2} = 6.422 \frac{kWh}{tn_{NH_3}} = 6,42 \frac{MWh}{tn_{NH_3}}$$

Si comparamos los datos obtenidos tenemos una desviación de un 4% en la obtención del hidrógeno y de un 2% para la obtención del nitrógeno, esto puede estar asociado a tomar hipótesis distintas a la hora de seleccionar rendimientos y demás variables , dándose así por aceptables los datos obtenidos.

- 2) En el caso del sistema con ASU a baja temperatura se obtienen $194,7 \text{ kWh}/tn_{NH_3}$ Y $9.161,4 \frac{kWh}{tn_{NH_3}}$,los datos para la ASU son idénticos tanto los de bibliografía como los datos obtenidos , la diferencia, como se esperaba, se encuentra en el funcionamiento para la obtención de hidrógeno, en bibliografía

se obtiene un consumo promedio de $\frac{54kWh}{tn_{H_2}}$ (Transactions, 2019) , si pasamos los datos obtenidos a las mismas unidades obtenemos:

$$Consumo_{H_2} = \frac{9.161,4kWh}{176,5 kg_{H_2}} = 52,9 \frac{kWh}{kg_{H_2}}$$

Los datos obtenidos tienen una variación de un 2%, dándose así por aceptable el sistema utilizado para la obtención de los mismos

- 3) Para el sistema sin ASU es algo más complicado debido a que es un sistema muy novedoso y no existen datos fiables teóricos ni de plantas en funcionamiento, ya que la primera piloto se espera para finales de 2022, no obstante los datos esperados son que el consumo este muy por debajo de los sistemas de baja temperatura y algo por encima de los sistemas de alta temperatura, que son los datos que se obtienen, como se mostrara a continuación, la principal ventaja de este sistema, como ya se comentó , no está asociada , a una disminución del consumo energético sino más bien a poder evitar la instalación de una ASU , que conlleva uno de los grandes costes a la hora de instalar una planta, aproximadamente un 30% de los costes iniciales, facilitando de este modo las producciones a pequeña escala.

Los datos obtenidos son $7.249 \frac{kWh}{tn_{NH_3}}$, con respecto a los $6.614 \frac{kWh}{tn_{NH_3}}$ del sistema a alta temperatura convencional o de los $9.355,4 \frac{kWh}{tn_{NH_3}}$ de los sistemas a baja temperatura.

El sistema sin ASU tiene un consumo por tonelada de amoniaco un 9,6 % mayor que el sistema a alta temperatura y un consumo un 29% menor que los de baja temperatura.

El nuevo sistema sin ASU es algo menos eficiente que los sistemas actuales a alta temperatura y con una ASU, pero permitirán instalaciones de menor tamaño debido a que la ASU conlleva unos gastos iniciales de aproximadamente un 30%, este nuevos sistema aún pendiente de validar en la industria, permitirá instalaciones menores, pero como se ha podido comprobar para instalaciones mayores parece seguir siendo más eficiente el sistema con ASU y alta temperatura.

Capítulo 5: Conclusiones

Como vimos en el capítulo 1, es más que una obviedad que la situación energética actual es complicada, el principal motivo está asociado a que la mayor parte de la energía que consumimos proviene de combustibles fósiles que tienen dos problemas intrínsecos, el primero está asociado a la reacción que es necesaria para que puedan liberar la energía y que produce agentes contaminantes y por otra parte la escasez de los mismos que no para de encarecer los precios.

Es un hecho que existen combustibles alternativos más modernos, menos perjudiciales y en mayor abundancia, pero con ciertas dificultades tecnológicas, entre ellos está el hidrógeno que tiene inconvenientes, uno de los más importantes es el almacenamiento y es en este punto donde el amoníaco, que tiene en peso casi un 18% de hidrógeno, podría jugar un papel muy importante al tener una mayor densidad energética y actuar como un vector energético alternativo al hidrógeno.

Tradicionalmente, como ya se mencionó, el proceso tradicional tiene inconvenientes, el más importante desde mi punto de vista es que se obtiene de hidrocarburos y desprende una gran cantidad de emisiones antropogénicas, estando esto en contra de lo que la humanidad necesita en esta carrera sin fin en búsqueda del combustible definitivo y es por ello que usar el método tradicional no tendría sentido.

Hemos visto y se han analizado que hay métodos alternativos para la obtención de las materias primas necesarias para obtener el NH_3 más amigables con el medio ambiente.

Se han analizado sistemas completos (HB + extracción de materia prima necesaria) desde un punto de vista técnico-económico, que podríamos decir, que es previo antes de avanzar más en los mismos, con el fin de seleccionar los que se desean analizar más profundamente.

La tecnología convencional no tiene mucho sentido analizarla más profundamente por estar más que consolidada, por otra parte no tiene mucho sentido analizarla si se tiene la intención de mejorar la situación actual desde un punto de vista ecológico, aunque es un hecho que tiene unos rendimientos más que razonable, comparada con las distintas tecnologías.

La tecnología basada en biomasa se ha dejado fuera del estudio, es una tecnología que en primer lugar, tiene muy bajos rendimientos (43 – 45%) con unos costes que tampoco son excesivamente bajos y por otro lado, como todas las plantas que usan biomasa, es muy probable que tenga limitaciones asociadas a la obtención de materia prima, que es uno de los problemas que ya tienen los combustibles fósiles.

En definitiva se han analizado más profundamente los sistemas con una SOE (tanto a alta como a baja temperatura) y SOEC (sin una ASU), concretamente el análisis estará enfocado en el consumo de energía y materia para la obtención de una tonelada de NH_3 , no profundizando en el proceso HB.

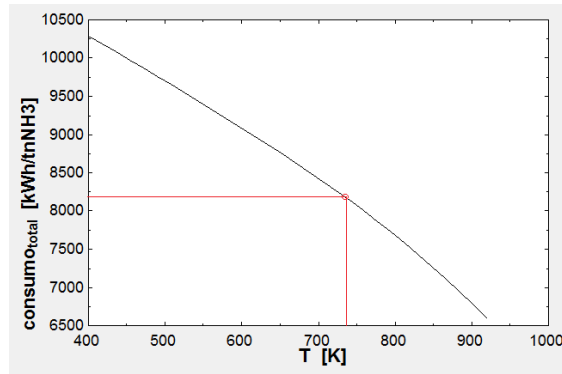
Una vez seleccionado los sistemas que se querían analizar, se han creado los modelos y se han optimizado las variables que se han encontrado susceptibles de optimización, obteniendo en principio resultados coherentes, para la obtención del modelo para extracción de nitrógeno mediante una ASU, se ha usado el método de McCabe –Thiele, que no es más que en un método meramente gráfico, aunque se ha creado un código para evaluarlo de manera informática, que permite obtener resultados y diseñar un sistema de destilación binaria.

Para la extracción del hidrógeno se han creado modelos distintos para el modelo con ASU y para el modelo sin ASU.

Los modelos han sido validados con datos de bibliografía, obteniendo los siguientes resultados:

- i) Para el modelo con ASU la desviación de los datos obtenidos son de un 3% para baja temperatura y de un 2% en el de alta temperatura con respecto a datos fiables de bibliografía.
- ii) Para el modelo sin ASU no se tienen datos, debido a que es un sistema en desarrollo, pero se conoce información con respecto a los otros sistemas analizados, obteniéndose datos muy coherentes según Haldor Topsoe y los datos obtenidos son los siguientes, el sistema sin ASU tiene un consumo por tonelada de amoníaco un 9,6% mayor que el sistema a alta temperatura y un consumo un 29% menor que el de baja.

Los datos obtenidos nos dicen que cabe la posibilidad de obtener amoníaco de manera más ecológica y con unos rendimientos razonables y que cabría la posibilidad de usarlo como combustible en un futuro, obviamente esto depende de la tecnología que se use y de cómo se use, como vimos anteriormente depende de distintas variables, como por ejemplo en el sistema con ASU, que es muy dependiente de la temperatura como muestra la siguiente gráfica:



Consumo modelo sin ASU vs T

Un sistema tradicional de obtención de amoníaco usando metano , completamente actualizado, tiene un consumo para la obtención de las materias primas de unos $8.333 \text{ kWh}/\text{tn}_{\text{NH}_3}$ como se ve en la gráfica anterior un sistema con SOE y una ASU puede producir amoníaco de manera igual de eficiente, energéticamente hablando que un sistema tradicional, si trabaja a una temperatura de unos 710 K, existiendo hoy día tecnologías que trabajan hasta mayor temperatura, como la seleccionada en este trabajo.

El caso del sistema sin ASU, tiene uno rendimiento algo menor que el sistema con ASU a alta T, pero un 13% mayor que el sistema tradicional y ayudara a la hora de producciones a pequeña escala, al evitar los costes de adquisición de una ASU que corresponden aproximadamente a un 30% de la instalación, siendo probable que coexistan ambas tecnologías en función del tamaño de la producción y de las necesidades de la misma.

Una posible ampliación de este trabajo podría ser analizar las distintas tecnologías, analizando indicadores como el LCOE, TIR, etc. y ver como de interesante son las nuevas tecnologías, desde un punto de vista económico, con respecto a la tecnología más tradicional.

Bibliografía

'Activation entropy and Gibbs free energy for conduction in yttria–stabilized-zirconia single crystals.pdf' (no date).

Aguilar Muñoz, M. L. and Durán Torres, C. (2011) 'Química recreativa con agua oxigenada', *Revista Eureka sobre enseñanza y divulgación de las ciencias.*, 8(extra), pp. 446–453. doi: 10.25267/rev_eureka_ensen_divulg_cienc.2011.v8.iextra.11.

Brise, A. and Schefold, J. (2012) 'High Temperature Electrolysis at EIFER , main achievements at cell and stack level', 29(0), pp. 53–63. doi: 10.1016/j.egypro.2012.09.008.

Cinti, G. *et al.* (2017) 'Coupling Solid Oxide Electrolyser (SOE) and ammonia production plant', *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 192, pp. 466–476. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.09.026.

Iora, P. and Chiesa, P. (2009) 'High efficiency process for the production of pure oxygen based on solid oxide fuel cell – solid oxide electrolyzer technology', 190, pp. 408–416. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.045.

Orta, R. M. (2020) 'TESIS DOCTORAL Incorporación de nanoestructuras de Ag y Pd en electrocatalizadores porosos de Ni y su aplicación en la producción de hidrógeno mediante electrólisis alcalina del agua'.

Sierra, A. N. (2017) 'Diseño y análisis de una planta de separación de aire'.

Smith, C., Hill, K. and Torrente-murciano, L. (2020) 'Environmental Science in a carbon-free energy landscape †'. Royal Society of Chemistry, pp. 331–344. doi: 10.1039/c9ee02873k.

Transactions, E. C. S. (2019) 'The SOC4NH3 Project . Production and Use of Ammonia by Solid Oxide'.

Vu, M., Sakar, M. and Do, T. (2018) 'Insights into the Recent Progress and Advanced Materials for Photocatalytic Nitrogen Fixation for Ammonia (NH 3) Production'. doi: 10.3390/catal8120621.

Zamfirescu, C. and Dincer, I. (2008) 'Using ammonia as a sustainable fuel', 185, pp. 459–465. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.097.

Zhang, H. *et al.* (2020) 'Techno-economic comparison of green ammonia production processes', *Applied Energy*. Elsevier, 259(October 2019), p. 114135. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114135.

