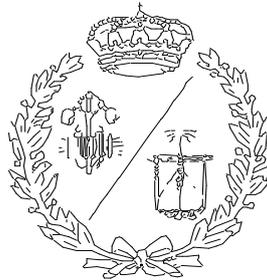


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Estudio de alternativas y modelado en ASPEN Plus
del proceso de producción de amoníaco a pequeña
escala a partir de aire y agua de mar.**

**(Study of alternatives and modelling in ASPEN Plus
of the small-scale ammonia production process
from air and seawater.)**

Para acceder al Título de

**GRADUADO EN INGENIERÍA EN
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES**

Autor: Manuel Casado Grela

Julio - 2023

*Dedicado a mi madre, padre y hermana
por su amor y apoyo incondicional.*

Título: Estudio de alternativas y modelado en ASPEN Plus del proceso de producción de amoníaco a pequeña escala a partir de aire y agua de mar.

Autor: Manuel Casado Grela

Directores: Gema Ruiz Gutiérrez y Berta Galán Corta

Palabras clave: Amoníaco, Membranas, Electrolisis, Haber-Bosch, Aspen Plus, Nitrógeno, Hidrógeno, Pequeña escala, Aire, Agua.

Resumen: El objetivo principal de este proyecto consiste en realizar el modelado de una planta de producción de amoníaco a pequeña escala, con una capacidad de 25 kg/h y una pureza del 98%. Para alcanzar esta meta, se llevará a cabo una revisión bibliográfica y se empleará ASPEN PLUS para realizar las simulaciones correspondientes.

El proceso de síntesis del amoníaco precisa de nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2), que son los elementos fundamentales en la composición del amoníaco (NH_3). Por tanto, se establecerá una ruta de producción que abarque desde las materias primas, aire y el agua de mar. Para lograrlo, se evaluarán y analizarán todas las alternativas disponibles en cuanto a la obtención de N_2 , H_2 y, finalmente, NH_3 , teniendo en consideración diversos factores.

En relación con la obtención de nitrógeno, se considerarán tres alternativas: destilación criogénica, adsorción por oscilación de presión y proceso de permeación de gas basado en membranas. Tras un análisis detallado, se optará por el proceso de membranas debido a su idoneidad para implementaciones a pequeña escala. Respecto a la generación de hidrógeno, se evaluarán otras tres opciones: electrolisis alcalina, electrolisis de membrana de intercambio de protones y electrolisis de óxido sólido. Finalmente, se seleccionará la electrolisis alcalina, considerando aspectos económicos, número de horas de funcionamiento y purezas alcanzadas. Ambas corrientes, una rica en nitrógeno y otra rica en hidrógeno, se introducirán en el proceso final de síntesis de amoníaco Haber-Bosch, descartando las tecnologías de electrocatálisis y fotocátalisis debido a su escaso desarrollo y aplicabilidad.

Una vez identificadas y evaluadas las mejores alternativas, procederemos a modelar la planta de producción de amoníaco con una capacidad de 25 kg/h y una pureza superior al 98% utilizando el software ASPEN PLUS.

Title: Study of alternatives and modelling in ASPEN Plus of the small-scale ammonia production process from air and seawater.)

Author: Manuel Casado Grela

Supervisor: Gema Ruiz Gutiérrez y Berta Galán Corta

Keywords: Ammonia, Membranes, Electrolysis, Haber-Bosch, Aspen Plus, Nitrogen, Hydrogen, Small scale, Air, Water.

Abstract: The main objective of this project is to model a small-scale ammonia production plant with a capacity of 25 kg/h and a purity of 98%. To achieve this goal, a literature review will be carried out and ASPEN PLUS will be used to perform the corresponding simulations.

The ammonia synthesis process requires the use of nitrogen (N_2) and hydrogen (H_2), which are the key elements in the composition of ammonia. Therefore, it is necessary to establish a production route from feedstocks such as air and seawater. To achieve this, all available alternatives for obtaining N_2 , H_2 and ultimately NH_3 will be evaluated and analysed, taking into consideration numerous factors.

In relation to nitrogen production, three alternatives will be considered: cryogenic distillation, pressure swing adsorption and membrane-based gas permeation process. After a detailed analysis, the membrane process will be chosen due to its suitability for small-scale implementations. For hydrogen generation, three other options will be evaluated: alkaline electrolysis, proton exchange membrane electrolysis and solid oxide electrolysis. Finally, alkaline electrolysis will be selected, considering economic aspects, number of operating hours and purities achieved. Both currents, one rich in nitrogen and the other rich in hydrogen, will be introduced in the final process of Haber-Bosch ammonia synthesis, discarding the electrocatalysis and photocatalysis technologies due to their scarce development and applicability.

Once the best alternatives have been identified and evaluated, we will proceed to model the ammonia production plant with a capacity of 25 kg/h and a purity of more than 98% using ASPEN PLUS.

ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Problemática	10
1.2. Alternativas a los combustibles de barcos	11
1.3. Amoníaco como combustible	13
1.4. Inversiones navieras	16
1.5. Objetivo.....	17
2. METODOLOGÍA	18
2.1. Caso de estudio	18
2.2. Descripción del proceso global	18
3. RESULTADOS.....	20
3.1. Alternativas del módulo de obtención de nitrógeno.....	20
3.1.1. Destilación criogénica.....	20
3.1.2. Adsorción por oscilación de presión (PSA).....	23
3.1.3. Proceso de permeación de gas basado en membrana	25
3.1.4. Selección del módulo de separación de nitrógeno	28
3.2. Alternativas del módulo de obtención de hidrógeno.....	29
3.2.1. Electrolisis alcalina (AWE).....	31
3.2.2. Electrolisis de membrana de intercambio de protones (PEM).	32
3.2.3. Electrolisis de óxido sólido (SOEC).	34
3.2.4. Selección del módulo de obtención de hidrógeno	37
3.3. Alternativas del módulo de producción de amoníaco.....	39
3.3.1. Proceso de Haber-Bosch.....	39
3.3.2. Electrocatálisis.....	41
3.3.3. Fotocatálisis.....	42
3.3.4. Selección del módulo de obtención de amoníaco	43

3.4. Simulación de la alternativa seleccionada para producir amoníaco a pequeña escala	44
3.4.1. Módulo de separación de aire	44
3.4.2. Módulo de obtención de hidrógeno	48
3.4.3. Módulo de obtención de amoníaco.....	50
4. CONCLUSIÓN	52
5. BIBLIOGRAFÍA	53
6. ANEXOS:	59
Anexo 1: Resultados corrientes módulo de obtención de nitrógeno.....	59
Anexo 2: Resultados corrientes módulo de obtención de hidrógeno.....	60
Anexo 3: Resultados corrientes módulo de obtención de amoníaco.	62
Anexo 4: Principales fabricantes de electrolizadores.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS:

Fig. 1: Diagrama del proceso global.....	19
Fig. 2: Operaciones unitarias del proceso criogénico de separación de aire.	21
Fig. 3: Diagrama de flujo de una unidad de doble columna convencional.....	22
Fig. 4: Esquema de un proceso PSA para la separación de N_2 y O_2 del aire.....	24
Fig. 5: Diagrama de flujo de un proceso de tres etapas para la obtención de nitrógeno del aire mediante membranas.	27
Fig. 6:Proceso de la electrolisis para la producción de hidrógeno verde.....	29
Fig. 7: Capacidad global de fabricación de electrolizadores de 2019 hasta 2023. ...	30
Fig. 8: Esquema del funcionamiento de un electrolizador alcalino.....	31
Fig. 9: Esquema del funcionamiento de un electrolizador PEM.	33
Fig. 10: Esquema del funcionamiento de un electrolizador SOEC.....	35
Fig. 11: Esquema explicativo del proceso Haber-Bosch.	40
Fig. 12. Diagrama de flujo del proceso de simulación.	45
Fig. 13: Diagrama de flujo del proceso de electrolisis alcalina.	48
Fig. 14: Diagrama de flujo del proceso Haber-Bosch.....	50

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 1: Propiedades del petróleo pesado, hidrógeno y amoníaco.	12
Tabla 2: Comparación de los principales rasgos peligrosos según el NFPA 704 para el Amoníaco, Metanol e Hidrógeno.	14
Tabla 3: Ranking de países con mayor producción de amoníaco en el año 2019 ...	15
Tabla 4: Principales tecnologías de obtención de hidrógeno con sus colores, fuentes, productos, coste y emisiones de CO_2	29
Tabla 5: Comparación de valores de los electrolizadores	37
Tabla 6. Características de la corriente de aire de alimentación.	45
Tabla 7: Características de la membrana.	46
Tabla 8: Flujos de nitrógeno y oxígeno que atraviesan la membrana en cada módulo.	47
Tabla 9: Características de las corrientes de salida en el módulo de nitrógeno.	47
Tabla 10: Características de las corrientes de entrada en el módulo de hidrógeno.	49
Tabla 11: Características de las corrientes de salida en el módulo de hidrógeno.	49
Tabla 12: Fracción molar de la corriente de salida en el módulo de obtención de amoníaco.	51
Tabla 13: Características de la corriente de salida en el módulo de obtención de amoníaco.	51
Tabla 14: Resultados corrientes módulo de obtención de nitrógeno.	59
Tabla 15: Resultados corrientes módulo de obtención de hidrógeno.	60
Tabla 16: Resultados corrientes módulo de obtención de hidrógeno.	61
Tabla 17: Resultados corrientes módulo de obtención de amoníaco.	62
Tabla 18: Resultados corrientes módulo de obtención de amoníaco.	63
Tabla 19: Principales fabricantes de electrolizadores alcalinos.	64
Tabla 20: Principales fabricantes de electrolizadores de membrana de intercambio de protones.	65
Tabla 21: Principales fabricantes de electrolizadores de oxido sólido.	65

ABREVIACIONES:

Ag= Plata

AP= Aspen Plus

ASU= Unidad de Separación de Aire

Au= Oro

AWE= Electrolisis alcalina del agua

C= Carbono

Co= Cobalto

CO_2 = Dióxido de Carbono

COMP= Compresor

e^- = Electrón

Fe= Hierro

GEI= Gases de Efecto Invernadero

GNL= Gas Natural Licuado

GWP= Potencial de calentamiento global

H^+ = Cation Hidrógeno

H_2 = Hidrógeno

H_2O = Agua

HB= Haber-Bosch

HP= Presión Alta

HX=Intercambiadores de calor

IE= Agencia Internacional de la Energía

IRENA= Agencia Internacional de Energías Renovables

IrO_2 = Oxido de Iridio

KOH= Hidróxido de Potasio

kW/h= Kilovatio Hora

LP= Presión Baja

LSCF= Ferrita de Lantano, Estroncio y Cobalto

LSM= Oxido de Lantano, Estroncio y Manganeso

M=Mezclador

MODULE= Modulo de Separación de Aire por Membrana

N_2 = Nitrógeno

NH_3 = Amoníaco

Ni= Níquel

NYK= Nippon Yusen Kaisha

O_2 = Oxigeno

O^{2-} = Iones Oxido

P= Presión

Pd= Paladio

PEM = Membrana de Intercambio Protónico

PPO= Óxido de Polifenileno

PSA= Adsorción por Oscilación de Presión

PSF= Polisulfona

Pt= Platino

R=Reactor

Rd= Radón

SEP= Separador

SOEC= Células de electrólisis de óxido sólido

SPL= Bifurcador

T= Temperatura

TRL= Nivel de preparación tecnológica

UE= Unión Europea

YSZ= Zirconio estabilizado con itria

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problemática

En las últimas décadas, el sector del transporte marítimo ha experimentado un crecimiento significativo a nivel mundial. Los barcos, especialmente los de carga, juegan un papel fundamental en el comercio internacional, transportando mercancías a través de los océanos y conectando países y continentes. Sin embargo, este aumento en la actividad marítima también ha traído consigo diversos desafíos. Entre ellos, la necesidad de encontrar fuentes de energía más sostenibles y limpias reduciendo el impacto que los combustibles de carbono provocan.

La industria del transporte marítimo históricamente ha dependido en gran medida de los combustibles fósiles, como el fueloil o el diésel marino, para alimentar sus motores y propulsar los barcos. A pesar del impacto negativo que estos combustibles provocan en el medio ambiente han sido eficientes en términos de densidad energética y disponibilidad.

Uno de los principales problemas asociados con el uso de combustibles fósiles en el transporte marítimo es la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), especialmente dióxido de carbono (CO_2). Se estima que el sector del transporte marítimo es responsable de aproximadamente el 2-3% de las emisiones globales de CO_2 , contribuyendo así al calentamiento global y al cambio climático (K.Kim et al., 2020).

Dadas estas preocupaciones ambientales y los compromisos internacionales para reducir las emisiones de GEI, ha surgido la necesidad de encontrar alternativas más sostenibles y limpias para el sector del transporte marítimo. En este contexto, el amoníaco ha surgido como un posible combustible alternativo altamente competitivo.

1.2. Alternativas a los combustibles de barcos

El transporte marítimo tiene un papel determinante en el comercio global, y a su vez también es responsable de una parte significativa de las emisiones de gases de efecto invernadero y la contaminación del medio ambiente. En la búsqueda de soluciones más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente, se han analizado y valorado diversas alternativas a los combustibles tradicionales utilizados en los barcos.

Los combustibles presentan un papel crucial en la propulsión de los barcos, ya que aportan la energía necesaria para su funcionamiento. Durante décadas, los combustibles de origen fósil, como el fueloil y el diésel marino, han sido los principales protagonistas en la industria naval debido a su disponibilidad y densidad energética. Sin embargo, son las preocupaciones ambientales y la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero las que han promovido la búsqueda de dichas alternativas más limpias y sostenibles.

Estos combustibles fósiles, aunque son ampliamente utilizados, presentan problemas en términos de emisiones contaminantes y contribuyen con sus emisiones al cambio climático. Además, en 2018 la Organización Marítima Internacional (OMI), ha establecido límites más estrictos para las emisiones de gases GEI en al menos un 50 % para 2050, lo que ha llevado a la exploración de alternativas más limpias y eficientes (K. Kim et al., 2020).

De entre todas las alternativas emergentes, el hidrógeno y el amoníaco son las más fuertes. El amoníaco ha captado una destacada atención para ser un posible combustible. El amoníaco es una sustancia química compuesta por nitrógeno e hidrógeno, y se ha empleado en diversas industrias durante muchas décadas. Su principal ventaja como combustible radica en su capacidad de no emitir carbono durante su combustión, lo que lo convierte en una opción atractiva para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en el transporte marítimo.

En la Tabla 1 se realiza una comparativa frente a los más destacables combustibles empleados en el sector naviero. Principalmente, la densidad de energía que presenta el fueloil es abrumadora frente al hidrógeno y amoníaco. Por otro lado, las emisiones que estos llevan con su combustión hacen que a futuro deban ser descartados. El problema que podemos observar en la Tabla 1, es que la temperatura de ebullición

del hidrógeno precisa de temperaturas extremas, haciendo que el sistema de obtención y almacenamiento implique altos costes y dificulte su empleo. Es así como el amoníaco cobra sentido como combustible por una mayor densidad energética por volumen que el hidrógeno y un almacenamiento mucho más viable que su competidor (K. Kim et al., 2020).

Tabla 1: Propiedades del petróleo pesado, hidrógeno y amoníaco.

Propiedad del combustible	Unidad	<u>Diesel Marino</u> (*)	<u>Fueloil</u> (**)	<u>Hidrógeno líquido</u> (**)	<u>Amoníaco</u> (**)
<u>Valor calorífico bajo</u>	MJ/kg	42,5	40,2	120	18,6
<u>Densidad de energía volumétrica</u>	MJ/m ³	35700	39564-42036	8500	14100
<u>Min. Temperatura de ignición espontánea</u>	°C	227	250	500-578	650-657
<u>Temperatura de ebullición a 1 atm</u>	°C	175-350	N/A ¹	-253	-33,4
<u>Presión de condensación a 25°C</u>	atm	N/A	N/A	N/A	9,9
<u>Contenido en hidrógeno</u>	% por masa	N/A	N/A	100	17,8

(*) K. Kim et al., 2020

(**) F. Scamardella et al., 2022

¹ N/A: No disponible

1.3. Amoníaco como combustible

El amoníaco (NH_3) es un compuesto químico formado por nitrógeno e hidrógeno. Su empleabilidad como combustible se cimienta en su densidad energética con nula emisión de carbono durante su combustión, lo que hace que sea el combustible predilecto para propulsar buques de largo recorrido. Al no producir huella de carbono alguna permite contribuir significativamente a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en el sector del transporte marítimo, en consecuencia, Det Norske Veritas (DNV) aconsejó que en el 2050 un porcentaje del 15% o más de los barcos de largas distancias fuesen alimentados por amoníaco, o, si no, por hidrógeno (K. Machaj et al., 2022).

La posibilidad de emplear el amoníaco como combustible abre las puertas a la mejora del proceso de obtención del amoníaco, tema que se abordará más adelante en el apartado 3. La producción de este compuesto ha sido empleada principalmente en sectores agrícolas en su mayoría, con una menor presencia en sectores plásticos, farmacéuticos y explosivos. Esto es una de las principales ventajas ya que la tecnología de producción es existente y, por ende, su almacenamiento y transporte presentan un nivel alto de desarrollo frente a otros posibles combustibles alternativos.

Además, presenta muchas otras ventajas como combustible alternativo para barcos. Es una fuente de energía muy disponible y versátil, ya que se puede producir a partir de recursos ampliamente presentes en nuestro entorno, como son el aire y el agua del mar. Como hemos nombrado antes, el amoníaco tiene una alta densidad energética, esto quiere decir que puede almacenar una gran cantidad de energía en un volumen relativamente pequeño, permitiendo ahorrar espacio en los barcos o buques, llegando a ser casi 16 veces más económico que si fuese empleado hidrógeno como combustible (K. Machaj et al., 2022).

Otra ventaja clave del amoníaco es que en su composición no hay carbono por lo que durante su combustión no hay emisión de dióxido de carbono (CO_2) a diferencia de otro principal competidor, el metanol verde. En lugar de ello, las emisiones de amoníaco se componen principalmente de vapor de agua y nitrógeno, esto contribuye en la reducción de la huella de carbono y a mitigar el cambio climático.

Además de que el amoníaco presenta varias características que lo hacen un combustible limpio también presenta un significativo número de ventajas respecto al resto de combustibles alternativos como es una inflamabilidad menor, reflejada en la Tabla 2, basada en la norma NFPA 704². En esta tabla se analiza los peligros de los combustibles alternativos que han cogido más fuerza, en ella, se muestra que al amoníaco en inflamabilidad se le asigna el valor 1, es decir, inflamable sobre 93°C, siendo más controlable que el resto de las opciones. Aunque se le asigna un valor hacia el ‘Riesgo de salud’ alto, debido a que puede causar lesiones graves si entrara en contacto con la piel.

Tabla 2: Comparación de los principales rasgos peligrosos según el NFPA 704 para el Amoníaco, Metanol e Hidrógeno. (K. Machaj et al., 2022)

Crterios	<u>Amoníaco</u>	<u>Metanol</u>	<u>Hidrógeno</u>
Riesgo de salud	3	1	3
Inestabilidad	0	0	0
Inflamabilidad	1	3	4

En general, la fabricación de amoníaco ha progresado desde sus inicios en fuentes naturales hasta la producción en masa empleando tecnologías punteras y respetuosas con el medio ambiente.

En 2019 se produjeron aproximadamente 240 millones de toneladas de amoníaco y se prevé que en 2030 la producción aumente a aproximadamente 300 millones de toneladas. En la Tabla 3 se ve el ranking de los 20 países con mayor producción en el 2019 de amoníaco, donde muchos de estos países desempeñan un papel en el desarrollo del sector naviero.

² NFPA 704 es una norma estadounidense establecida por la Asociación Nacional de Protección contra el Fuego donde asignan un numero de 0 (sin peligro) a 4(peligro máximo) en función de la característica.

Tabla 3: Ranking de países con mayor producción de amoníaco en el año 2019.

<u>Rank</u>	<u>País</u>	<u>Producción de amoníaco por países (miles de toneladas métricas de contenido)</u>
1	China	48262
2	Rusia	12553
3	India	11041
4	Estados Unidos	9780
5	Indonesia	5157
6	Trinidad y Tobago	4795
7	Arabia Saudí	4499
8	Canadá	4032
9	Qatar	3354
10	Pakistán	2807
11	Francia	2764
12	Irán	2700
13	Alemania	2599
14	Egipto	2247
15	Ucrania	2177
16	Polonia	2165
17	Omán	1870
18	Holanda	1767
19	Australia	1380
20	Uzbekistán	1254

(*) <https://www.nationmaster.com/nmx/ranking/ammonia-production>

A medida que crece la atención en el uso del amoníaco como combustible marítimo, se están llevando a cabo investigaciones y desarrollos para superar los desafíos y mejorar para alcanzar todo su potencial. Se están explorando nuevas tecnologías de producción, almacenamiento y suministro de amoníaco, así como la optimización de los motores y sistemas de combustión para su uso eficiente y seguro en los barcos.

1.4. Inversiones navieras

Con el desarrollo del amoníaco como combustible y sus llamativas propiedades para el sector naviero se ha dado la situación de que determinadas empresas han realizado inversiones cuantiosas o se están llevando a cabo acuerdos en favor del desarrollo del amoníaco.

En enero de 2020 se llevó a cabo un proyecto (ShipFC) que contaba con la financiación de la UE. Este proyecto implicaría la modernización de una enorme celda de combustible de 2 MW alimentada por amoníaco en un buque de alta mar llamado Viking Energy. Esta celda permitirá que el barco navegue sin emisión alguna durante 3000 horas al año.

En octubre del 2021 se publicó la noticia de que Wärtsilä y Eidesvik Offshore (empresas también implicadas en ShipFC) realizarían un proyecto conjunto llamado Apollo. Apollo se trataría de un buque de suministro para alta mar con un motor dual que podría utilizar tanto GNL como amoníaco. Este motor ha sido probado con éxito para una mezcla 70% de amoníaco, pero se busca que funcione para un 100% de amoníaco para finales de 2023.

[\(https://gasnam.es/wartsila-y-eidesvik-offshore-cooperaran-en-el-primer-proyecto-de-conversion-de-amoníaco-del-mundo/\)](https://gasnam.es/wartsila-y-eidesvik-offshore-cooperaran-en-el-primer-proyecto-de-conversion-de-amoníaco-del-mundo/).

El caso más innovador a nivel nacional y llamativo es el proyecto de “Bahía N2 Offshore” que tiene como objetivo desarrollar un sistema pionero e innovador de producción de combustible marino en forma de hidrógeno verde y amoníaco a partir de fuentes de energía renovables flotantes (eólica marina y/o fotovoltaica).

Se están llevando a cabo varias iniciativas para impulsar y acelerar la transición del amoníaco, es tanto así que en 2021 se realizó un proyecto conjunto que tenía como propósito establecer normas de uso seguro en el empleo de amoníaco como combustible marítimo, donde participaron NYK Line, Maersk Mc-Kinney o Mitsubishi Heavy Industries para establecer las bases del futuro. (Maritime CleanTech and Yara Clean Ammonia).

1.5. Objetivo

Estudio de alternativas de la producción de amoníaco verde para uso de combustible en el transporte marítimo a pequeña escala a partir de aire y agua de mar.

La energía demandada durante todo el proceso se supone de origen renovable, eólico o solar, para hacer todo el proceso de obtención de amoníaco verde, así como el de las materias primas, hidrógeno y nitrógeno. Con ello podemos determinar una reducción cuantiosa de las emisiones de GEI a la atmosfera.

Esta planta estará ubicada en una plataforma flotante en la Bahía de Santander. Dicha planta debe ser capaz de producir alrededor de 25 kg/h de amoníaco con una pureza superior al 98% de forma totalmente limpia, es decir, sin emisiones de gases contaminantes y procedente de recursos renovables.

2. METODOLOGÍA

2.1. Caso de estudio

La actuación para llevar a cabo el proyecto será una revisión bibliográfica analizando los posibles módulos a emplear en cada uno de los procesos de obtención. Para nitrógeno, hidrógeno y, por último, amoníaco se valorarán tres diferentes tipos de módulos en cada caso. Primeramente, se realizará un estudio de cada caso, para acabar argumentando cual es el óptimo para la implementación a pequeña escala.

Por último, según valores y parámetros analizados, se realizará una simulación en ASPEN PLUS para cada caso del módulo de nitrógeno e hidrógeno seleccionado con anterioridad, incorporándolos al módulo final para obtención de amoníaco determinando la estructura que tendría la planta a pequeña escala en la Bahía de Santander.

2.2. Descripción del proceso global

El proceso de obtención de amoníaco a partir de aire y agua de mar consta de tres módulos:

1. Obtención de Nitrógeno a partir del aire.
2. Obtención de hidrógeno a partir de agua de mar.
3. Producción de amoníaco por reacción del nitrógeno y el hidrógeno.

En la Figura 1 muestra un diagrama de flujo del esquema global. Se indica en cada módulo las diferentes tecnologías existentes que luego se describirán detalladamente y se seleccionará la más adecuada para nuestro objetivo.

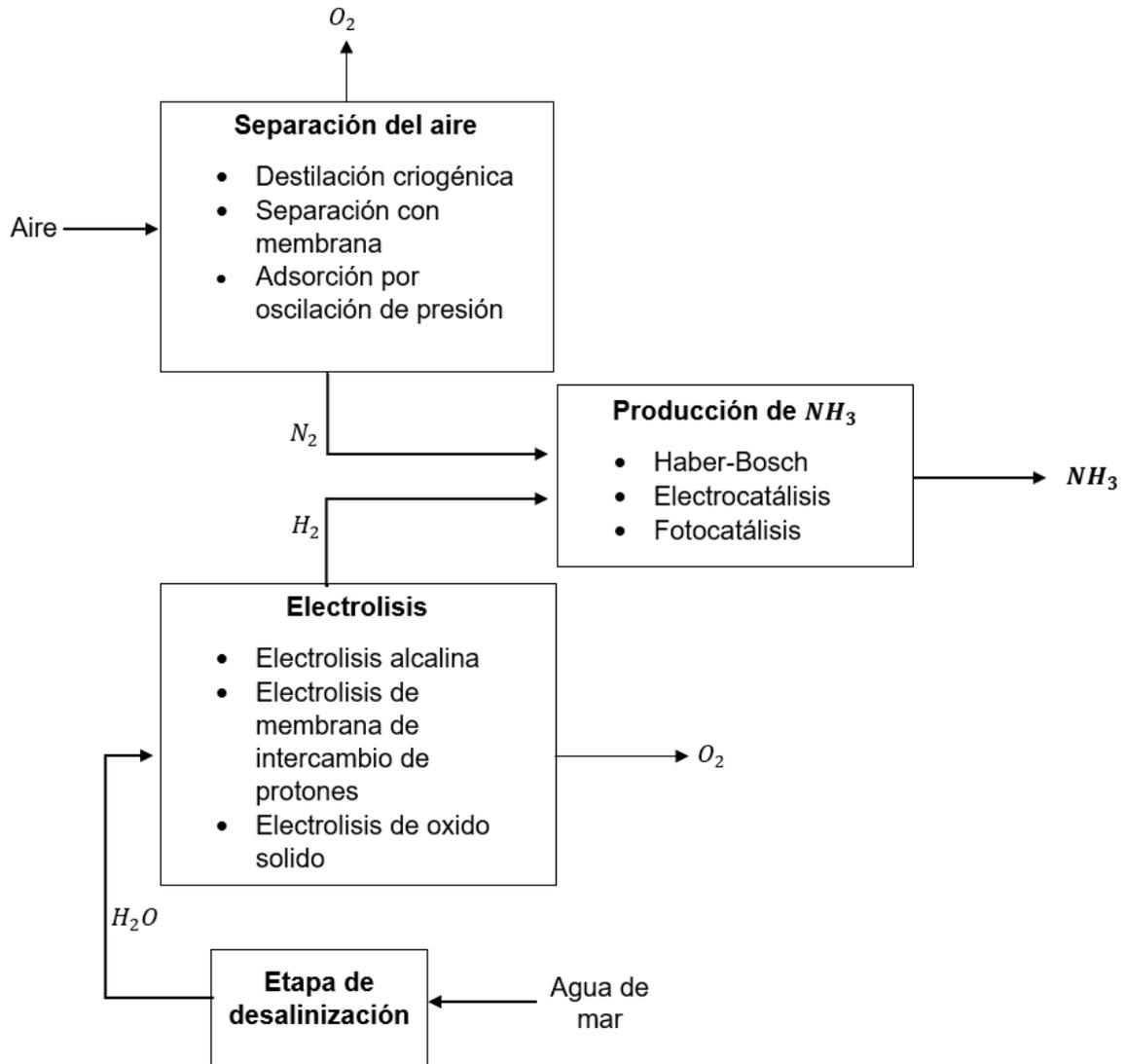


Fig. 1: Diagrama del proceso global

3. RESULTADOS

3.1. Alternativas del módulo de obtención de nitrógeno

3.1.1. Destilación criogénica

La separación del aire se realiza mediante una licuefacción a muy bajas temperaturas. Históricamente, la investigación de la separación criogénica de los componentes del aire se centra en la producción de O_2 y se ha preocupado principalmente de la eficiencia del proceso (Cheng et al., 2021). Posteriormente este proceso se modificó incorporando una segunda columna que opera a alta presión. Con este nuevo diseño de doble columna es posible producir simultáneamente N_2 y O_2 como productos y lograba una tasa de recuperación de O_2 muy alta.

Por lo tanto, el diseño convencional de una planta de destilación criogénica de aire para separar el oxígeno y nitrógeno consta de dos columnas. Sin embargo, actualmente se está investigando diferentes diseños con una única columna con el objetivo de reducir los costes y mejorar la flexibilidad, en comparación con una ASU convencional, incorpora condensación de aire parcial y separación previa del aire en el calderín inferior con un separador de fases, así como condensación de vapor enriquecido con N_2 en el calderín superior para reducir el consumo de energía (Cheng et al., 2021). Sin embargo, los estudios de estas alternativas al diseño tradicional se siguen centrande en la mejora en la producción de oxígeno para aplicaciones en plantas de combustibles fósiles con bajas emisiones de carbono (Higginbotham et al., 2011; Fu and Gundersen, 2012; van der Ham, 2012; Brigagão et al., 2019; Cheng et al., 2021; Yeoh and Hui, 2022).

Para un proveedor de gas, sin embargo, una gran ventaja del diseño de doble columna es la mejora de la eficiencia energética del proceso y la producción simultánea de N_2 de alta pureza, que se puede utilizar en diferentes industrias, como la industria de fertilizantes (Cheng et al., 2021).

Consta de al menos cuatro operaciones unitarias (Fig. 2) que tienen lugar en la separación:

1. Filtrado inicial, eliminando posibles contaminantes del proceso, como pueden ser restos de agua, hidrocarburos o trazas de CO_2
2. Una compresión y enfriamiento del aire a temperatura muy bajas, mediante intercambiadores de calor
3. Proceso de destilación criogénica, que puede variar en función de la pureza buscada en los gases, se empleará una o más columnas
4. Compresión del producto (interna o externa). En este proceso se separa una corriente rica en oxígeno y otra rica en nitrógeno. (B. Adhikari et al., 2021)

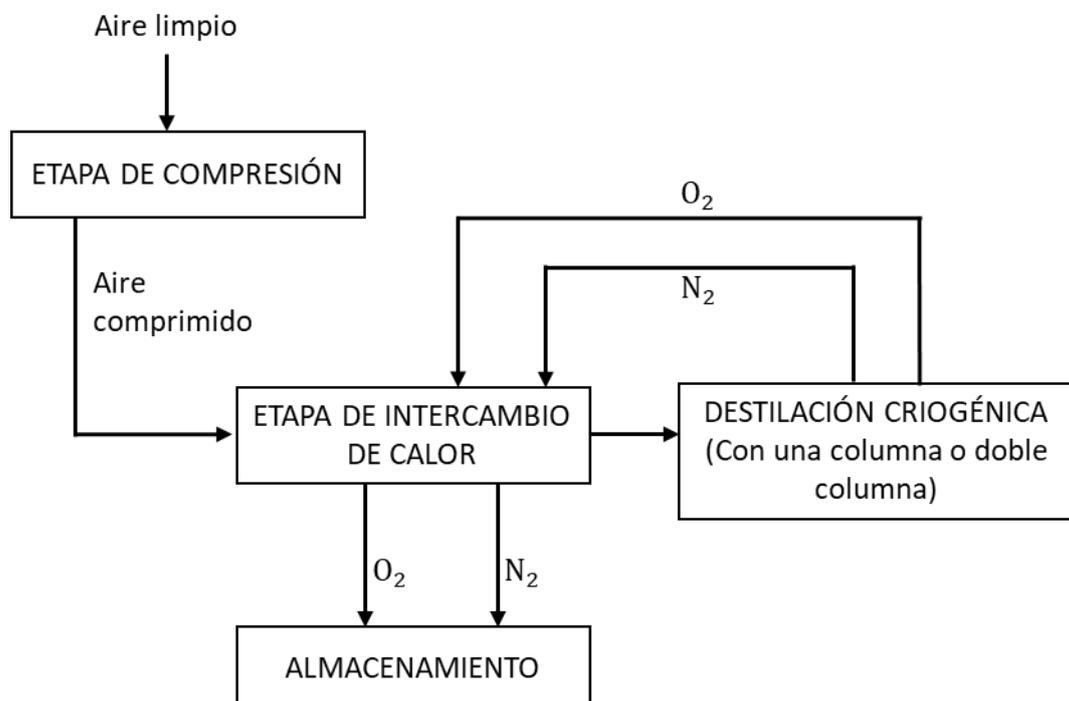


Fig. 2: Operaciones unitarias del proceso criogénico de separación de aire.

La Figura 3 muestra el diagrama de flujo de una unidad de doble columna convencional. El aire ambiente limpio (AIRFEED) se comprime en el compresor (COMP). El aire comprimido se enfría en el intercambiador HX1 aprovechando las corrientes de salida de las dos columnas posteriores. El aire comprimido y enfriado se separa en O_2 y N_2 en el sistema de destilación de doble columna, alimentando la columna de alta presión (HP). El hervidor en la columna de presión más baja (LP) está integrado con el condensador en la columna de presión más alta (HP). La diferencia de temperatura del intercambiador condensador/hervidor se mantiene

alrededor de 1.5° C. Esta diferencia de temperatura se puede ajustar cambiando la presión de operación de la columna HP. Parte del producto superior (N2-2) de la columna HP se condensa y se usa como reflujo para las dos columnas de destilación, el resto (N2-1) se utiliza en el intercambiador HX1 como refrigerante. La corriente de cola de la columna de alta presión (S3) se envía a la columna LP para su posterior separación. Esta corriente de cola de HP y la corriente de nitrógeno que alimentan la columna LP se enfría con la corriente de destilado de la columna LP en el intercambiador HX2. El producto superior de la columna HP es N₂ con una pureza molar del 99% y la corriente de cola de la columna LP es oxígeno con una pureza molar del 99%.

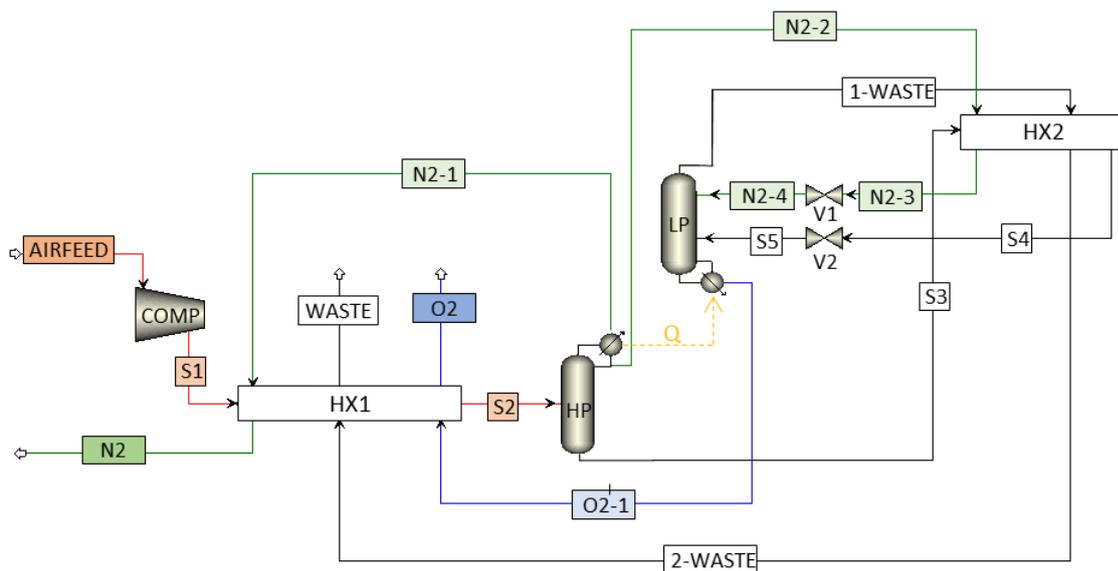


Fig. 3: Diagrama de flujo de una unidad de doble columna convencional.

El mayor problema de estas instalaciones es que no están diseñadas para ser utilizadas a pequeña escala afirma B. Adhikari et al, 2021. Consecuencia de los largos tiempos de arranque, se dispara el costo haciendo inviable la aplicación a menores escalas con necesidades transitorias, a esto se suma unas presiones considerables de entre 4-10 atmósferas y unas temperaturas de -170 a -190 grados Celsius (E. Kianfar et al., 2021).

3.1.2. Adsorción por oscilación de presión (PSA).

Los procesos de adsorción por oscilación de presión se basan en que a presiones altas los gases tienden a ser adsorbidos en la superficie de ciertos materiales. De manera que, cuanto más alta es la presión, más gas es adsorbido y cuando la presión disminuye el gas se desorbe y es liberado.

En esta tecnología, aplicada a la separación de los componentes del aire consiste en una columna empacada con adsorbentes, que son capaces de retener a un componente a una presión y libera ese mismo componente a otra presión.

Los adsorbentes suelen ser materiales muy porosos elegidos debido a sus grandes áreas de superficie específica. Los adsorbentes típicos son zeolita, carbón activado, gel de sílice, alúmina o resinas sintéticas, entre otros. Algunos adsorben nitrógeno y otros adsorben oxígeno (Adhikari et al., 2021).

La adsorción por oscilación de presión se puede realizar utilizando múltiples lechos en serie. Como resultado, la pureza del producto se puede manipular fácilmente en función de las necesidades del proceso y puede ser viable para la producción a pequeña y mediana escala, aunque se adapta mejor a la gama media (Sánchez and Martin., 2018). La desventaja de la adsorción por oscilación de presión es el coste de capital muy alto, así como los altos costes operativos. Los módulos están llenos de costosos adsorbentes, regenerados a altas temperaturas, que pueden degradarse rápidamente en términos de rendimiento con el tiempo (Adhikari et al., 2021).

Con el paso del tiempo, el proceso de PSA ha evolucionado, buscando la mejora del proceso mediante la implementación de diferentes configuraciones y ciclos de PSA.

Un esquema de un proceso PSA para la separación de N_2 y O_2 del aire se muestra en la Figura 4. El aire alimenta primero la columna 1 a una presión mayor alta. De este modo, en función del adsorbente utilizado, el N_2 o O_2 queda retenido en el adsorbente. Cuando el lecho de la columna 1 se agota, entra en funcionamiento la columna 2. A su vez, la presión de la columna 1 se baja para que se libere el gas retenido. Cuando la columna 1 está adsorbiendo uno de los componentes del aire, la columna 2 lo desorbe. De esta manera, se consigue un flujo continuo de ambos productos.

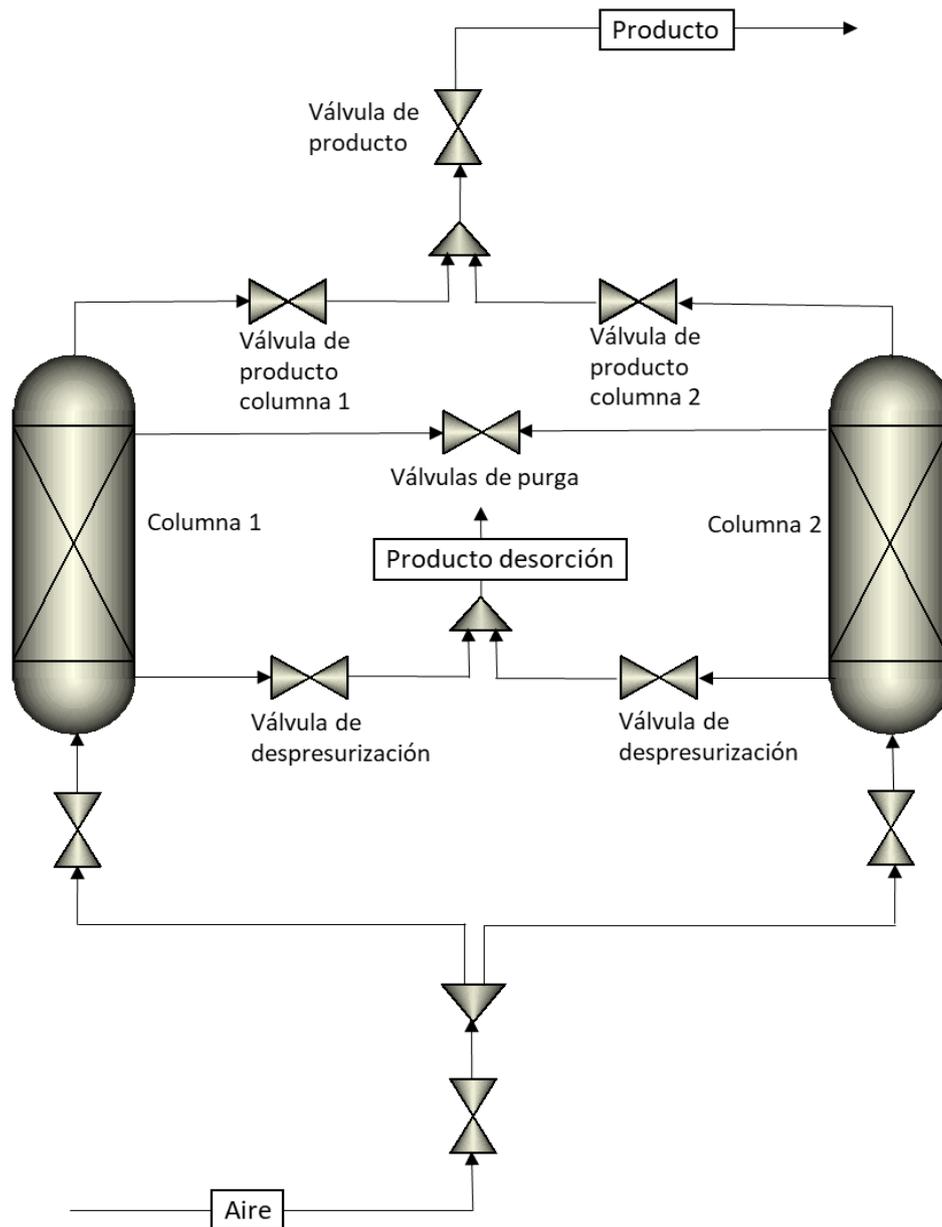


Fig. 4: Esquema de un proceso PSA para la separación de N_2 y O_2 del aire.

El ciclo de PSA se repite de forma continuada con alternancia entre las etapas de adsorción, desorción, purga y represurización. La duración de cada etapa y las condiciones de operación específicas pueden variar según el diseño del sistema y los requisitos de pureza y caudal de nitrógeno deseado.

3.1.3. Proceso de permeación de gas basado en membrana

La tecnología basada en membranas para la separación del aire es la opción desarrollada más recientemente. Usando membranas, el aire se puede separar en los componentes gaseosos o en una versión enriquecida de un componente gaseoso. Los procesos de membrana son alternativas atractivas a la destilación criogénica y a la adsorción por oscilación de presión, porque no requieren pasos regenerativos y los productos gaseosos se pueden usar o descargar directamente (Adhikari et al., 2021). Además, las membranas requieren muy poco tiempo de equilibrio, lo que reduce la intensidad energética.

El proceso de permeación de gas basado en membrana ha ganado interés sobre la destilación criogénica y la adsorción por oscilación de presión debido a su tamaño compacto, configuraciones modulares, menor consumo de energía específico, espacio reducido y enfoques sencillos para la producción de gas a pequeña escala a un costo asumible. Existen varias opciones sobre cómo se pueden usar las membranas según la aplicación, lo que brinda flexibilidad al diseño del proceso. En general, una membrana de mejor rendimiento ayuda a ahorrar costes de capital y energía. El campo de la ciencia de las membranas está en constante evolución para crear materiales de membrana mejores y optimizados con mayor selectividad y permeabilidad (Zhai and Rubin, 2013, Adhikari et al., 2021).

Existen membranas de diferentes materiales utilizadas en los procesos de permeación de gases, pero las membranas poliméricas, a veces, se prefieren a las membranas cerámicas y metálicas porque son relativamente fáciles de moldear en módulos a gran escala, se pueden producir en masa y pueden tener un impacto ambiental mínimo. Aunque las membranas poliméricas son propensas a ensuciarse en algunas aplicaciones, han reducido significativamente los costes de capital en comparación con otras membranas y pueden modificarse y fabricarse fácilmente de acuerdo con los requisitos especificados (Hofs et al., 2011). Además, las membranas poliméricas tienen selectividad y permeabilidad competitivas con sus contrapartes cerámicas y metálicas (Adhikari et al., 2021). También pueden ser más fáciles de manejar porque no son tan frágiles como los materiales metálicos o cerámicos, y los módulos de membrana de área de superficie alta se pueden construir fácilmente con una huella relativamente pequeña. Las membranas poliméricas se pueden utilizar

para formar membranas de fibra hueca de gran área superficial con una huella relativamente pequeña a un costo de producción razonablemente bajo (Adhikari et al., 2021).

La separación basada en membranas está ganando terreno en las últimas dos décadas debido a varios avances que mejoran la selectividad y el flujo de permeado en condiciones operativas ambientales. Como resultado, los costes de producción de productos gaseosos están cayendo, y no solo para las separaciones de aire, sino también en otras aplicaciones de separación de gases. Además, la producción de nitrógeno mediante membranas es muy favorable por ser éste menos permeable que los compuestos del aire como el O_2 , H_2O o el CO_2 , en consecuencia, se puede obtener un flujo rico en nitrógeno por el lado del retentado (es decir, lado de alta presión), pudiendo haber casos que no requieran de purificaciones o compresiones extras (M. Bozorg et al, 2019).

Un sistema de membrana de separación de gases habitual consta de una o más etapas de membrana, con uno o más compresores para presurizar las corrientes de alimentación y/o bombas de vacío para aplicar vacío a los lados del permeado (Karousos and Favvas, 2022). Por lo tanto, es recomendable diseñar el proceso buscando el mínimo número de etapas para alcanzar una determinada pureza. En concreto, la producción de nitrógeno a partir del aire mediante procesos de separación de gases por membranas es una tecnología que se aplica en numerosos sectores industriales (químico, alimentario, aeronáutico, espacial...). Dependiendo de los requisitos de pureza del nitrógeno (normalmente entre 90 y 99.9 %), se utilizan configuraciones de proceso de membrana de una o varias etapas.

Bozorg et al., 2019 analizan el coste de producción de nitrógeno del aire para cuatro niveles diferentes de pureza (90, 95, 99 y 99.9%). Identifican el coste mínimo y la configuración óptima del proceso con los materiales de membrana actualmente disponibles comercialmente (número de etapas, operación de compresión o vacío, configuración multietapas). Del mismo modo, Adhikari et al., 2021 en el estudio de Análisis tecno-económico de la separación oxígeno-nitrógeno para el enriquecimiento de oxígeno mediante membranas plantea también una configuración con tres módulos de membranas.

En consecuencia, para la obtención de nitrógeno de alta pureza, una configuración adecuada sería la mostrada en la Figura 5. El aire se comprime previamente al alimentar el primero de los módulos de membranas. Por la salida de permeado de este módulo se obtiene una corriente enriquecida en oxígeno. La salida de retenido alimenta al segundo módulo de membranas y la salida de este segundo módulo alimenta al tercero de los módulos de membranas, del que se obtiene como producto nitrógeno de alta pureza. Las salidas de permeado del segundo y tercer módulo de membranas son recirculadas al módulo de membranas anterior previa compresión. Las bombas de vacío que se muestran en la Figura 5 permiten mantener el gradiente de presión entre los lados de la membrana para asegurar la permeación del oxígeno a través de la membrana.

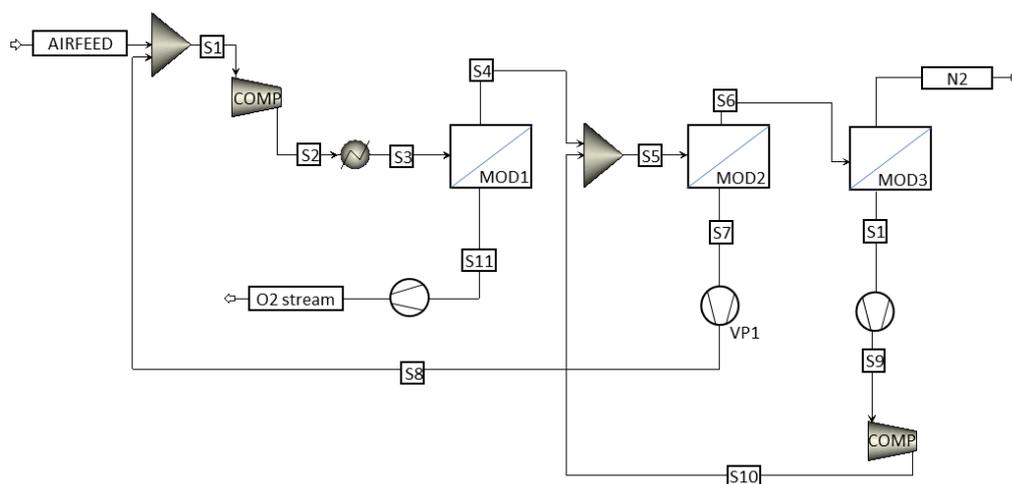


Fig. 5: Diagrama de flujo de un proceso de tres etapas para la obtención de nitrógeno del aire mediante membranas.

Según Bozorg et al., 2019 con la configuración mostrada en la Figura 5 utilizando membranas comerciales de polisulfona (PSF), suministrada por AirProducts (Prism) o AirLiquide, o con membranas de óxido de polifenileno (PPO), suministradas por Parker Mannifin, puede obtenerse una corriente de nitrógeno con una pureza del 99.9%.

3.1.4. Selección del módulo de separación de nitrógeno

La producción a gran escala se lleva a cabo típicamente utilizando la destilación criogénica de doble columna. La destilación criogénica produce corrientes de gas de alta pureza y se usa ampliamente a gran escala industrial (100–300 toneladas/día). Las unidades criogénicas de separación de aire (ASU) se vuelven rentables por encima de 200–300 t/d y son más eficientes por encima de 500 t/d hasta 2000 t/d (Sánchez and Martin., 2018).

La principal ventaja de la destilación criogénica es su madurez tecnológica y que puede separar grandes volúmenes de aire con alta pureza. Sin embargo, los principales inconvenientes incluyen una capacidad limitada para producir económicamente volúmenes de producción más pequeños, así como altos costes de capital y energía (Miller et al., 2008). Además, requiere un tiempo significativo para llegar al equilibrio, por lo que no se adapta bien a la operación intermitente.

La adsorción por oscilación de presión (PSA) y los métodos de separación por membrana consumen menos energía que la destilación criogénica y funcionan mejor a escala media (20–100 toneladas/día). Para un despliegue modular a pequeña escala (10–25 toneladas/día) son recomendables los procesos con membranas (Sánchez and Martin., 2018; Adhikari et al., 2021).

Los procesos de membranas son continuos (sin etapa de regeneración), no involucra productos químicos, no genera desechos, ofrece posibilidades de intensificación, es modular (facilidad de escalar) y no implica operaciones complejas (Bozorg et al., 2019) por lo que estos sistemas parecen idóneos para su implementación a pequeña escala.

En consecuencia, descritas las alternativas existentes para la separación de nitrógeno del aire, se selecciona la tecnología de membranas como la más adecuada para una planta de pequeña escala.

3.2. Alternativas del módulo de obtención de hidrógeno

El hidrógeno puede obtenerse principalmente mediante diferentes tecnologías como se expone en la Tabla 4. Sin embargo, solo la electrolisis puede obtenerse a partir de agua, con cero emisiones de CO₂.

Tabla 4: Principales tecnologías de obtención de hidrógeno con sus colores, fuentes, productos, coste y emisiones de CO₂. (Agencia Internacional de las Energías Renovables (*); Wang et al., 2022; S. Shiva Kumar and H. Lim., 2022)

Color de H ₂	Hidrógeno Marrón	Hidrógeno Gris	Hidrógeno Azul	Hidrógeno Verde
Tecnología	Gasificación del carbón	Reformado de gas natural	Reformado de gas natural con captura de CO ₂	Electrolisis
Fuente	Carbón	Gas natural	Gas natural	Agua
Productos	H ₂ + CO ₂	H ₂ + CO ₂	H ₂ + CO ₂ (Capturando entre un 85-95%)	H ₂ + O ₂
Coste (\$ kg/H ₂)	1,2-2,1	1-2,1	1,5-2,9	3,6-5,8
Emisiones CO ₂	Alta	Medio	Baja	Nula

(*) <https://www.irena.org/>

La obtención de hidrógeno a partir de agua de mar y energías renovables por electrolisis sigue el proceso que se muestra en la Figura 6. Mediante el uso de energías renovables primeramente se desaliniza el agua de mar, generalmente por ósmosis inversa. Posteriormente pasa a una etapa de electrolisis, en la cual la aplicación de una corriente eléctrica hace que el agua se descomponga en sus componentes: hidrógeno y oxígeno y, por último, los gases generados son almacenado.



Fig. 6:Proceso de la electrolisis para la producción de hidrógeno verde.

La etapa de electrolisis puede realizarse utilizando principalmente tres tipos diferentes de electrolizadores comerciales en función del procedimiento electrolítico utilizado.

En general, la estructura de un electrolizador consiste en un recipiente que contiene un ánodo, un cátodo y una membrana que separa el recipiente en dos cámaras y que permite el paso selectivo de un electrolito para mantener la neutralidad en las cámaras.

La estructura y modo de funcionamiento del electrolizador clasifica a la electrolisis del agua principalmente en electrolisis alcalina (AWE), electrolisis de membrana de intercambio de protones (PEM) y electrolisis de óxido sólido (SOEC).

En la Figura 7 se representa la capacidad global de fabricación de electrolizadores desde 2019 hasta 2032, según la Agencia Internacional de la Energía³. En esta Figura se observa que la fabricación de electrolizadores alcalinos se impone al resto, aunque la electrolisis PEM está aumentando mucho en los últimos tiempos.

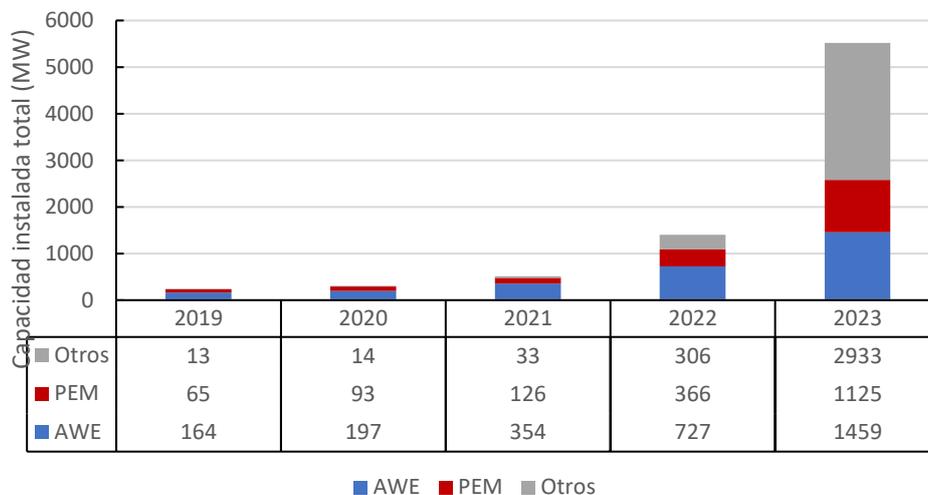


Fig. 7: Capacidad global de fabricación de electrolizadores de 2019 hasta 2023.

³ <https://www.iea.org/>

3.2.1. Electrolisis alcalina (AWE).

Ha sido la primera en desarrollarse comercialmente. El electrolizador alcalino comercial es el que más años lleva en uso y desarrollo posicionándolo en una escala de madurez de TRL 9 ⁴(Ferreira, A.P.R.A et al., 2023).

La electrólisis alcalina de agua es un proceso electrolítico en el que el agua se descompone en sus componentes en presencia de iones de hidróxido (OH^-) (Fig. 8). Una disolución acuosa alcalina alimenta la cámara catiónica. En el cátodo se produce la reducción del agua a hidrógeno, generando iones hidroxilo (OH^-), los cuales atraviesan la membrana de intercambio catiónico. Una vez, en la cámara aniónica los OH^- se oxidan a oxígeno (Fig. 8).

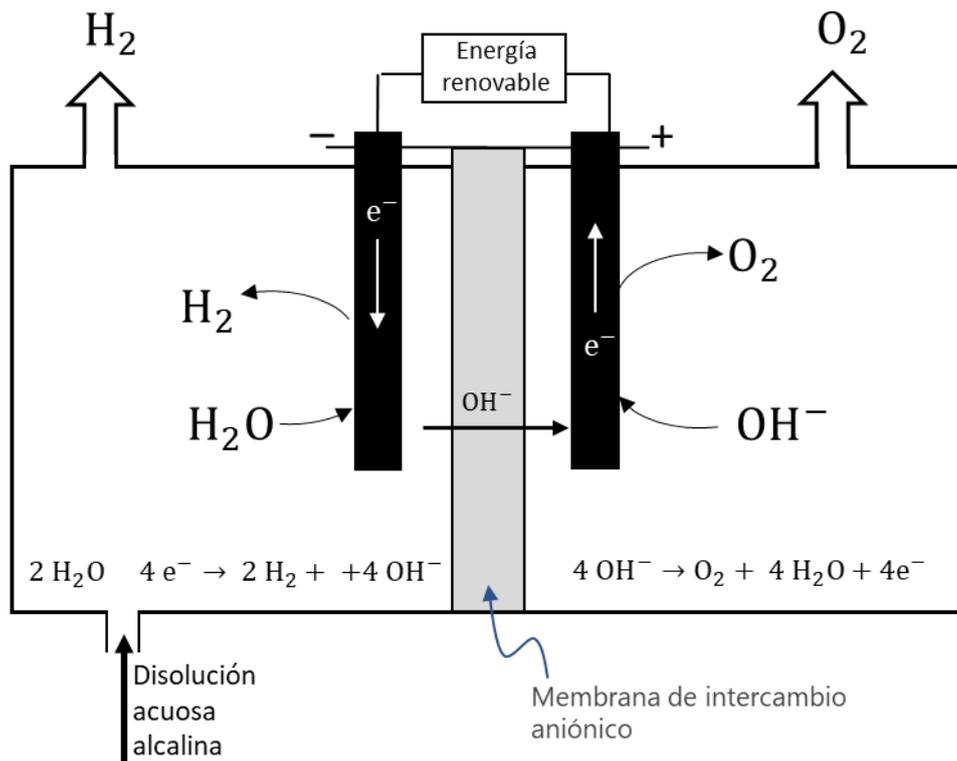
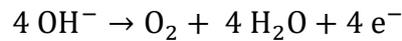


Fig. 8: Esquema del funcionamiento de un electrolizador alcalino.

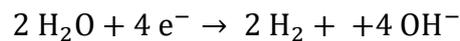
⁴ Sistema con madurez tecnológica alta, probada con éxito en entornos reales.

Las reacciones que tiene lugar en los electrodos del electrolizador se muestran en la Figura 8:

En el ánodo los iones hidroxilo (OH^-) se oxidan a O_2 .



En el cátodo los iones H^+ se reducen generando 2 moléculas de H_2 .



Los electrolitos más utilizados son el hidróxido de potasio (KOH) o el hidróxido de sodio (NaOH), con concentraciones entre 20-30% (Kovač et al., 2019).

El ánodo y cátodo principalmente son aleaciones de 70 % Níquel, siendo el porcentaje restante donde se está haciendo hincapié en las investigaciones para mejorar el proceso de electrolisis con materiales como el PTFE (Politetrafluoroetileno), grafito o óxidos de molibdeno (Marini et al., 2012). También hay muchos estudios sobre la composición y funcionamiento de la membrana de intercambio aniónico que permite el paso de los OH^- desde la cámara catiónica a la aniónica (G. Chisholm et al., 2016).

Presenta una capacidad de arranque de minutos que podría ser afectada por la variación en el suministro energético de las fuentes renovables, reduciendo la producción. Además de una densidad de corriente baja y la eficiencia media-alta (actualmente 59-70%) frente a las tecnologías que se están desarrollando. (Marini et al., 2012; Cavaliere et al., 2021; G. Chisholm et al., 2016).

3.2.2. Electrolisis de membrana de intercambio de protones (PEM).

En este tipo de electrolisis el electrolito es una membrana polimérica sólida que conduce H^+ . Es una membrana semipermeable diseñada para conducir protones al tiempo que actúa como aislante electrónico y barrera para los reactantes.

En la Figura 9 se muestra un esquema del funcionamiento de un electrolizador de membrana de intercambio de protones (PEM). El agua pura alimenta la cámara aniónica y en el ánodo se produce la oxidación del agua a oxígeno, generando

protones que pasan a la membrana polimérica y son intercambiados a la cámara catiónica donde se reducen a hidrógeno.

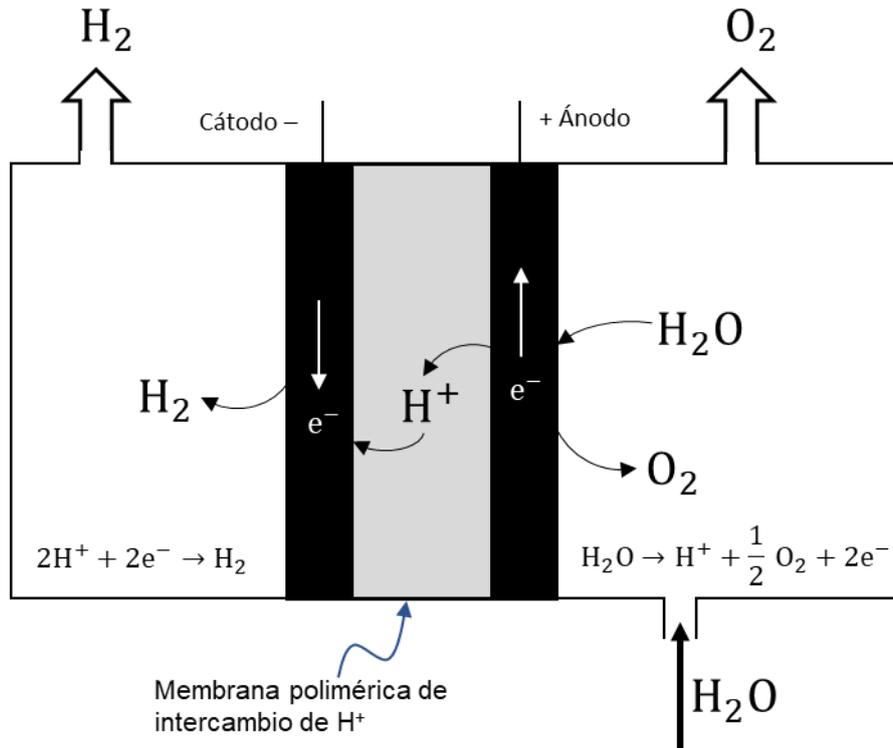
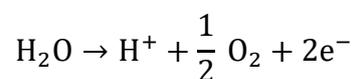


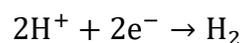
Fig. 9: Esquema del funcionamiento de un electrolizador PEM.

Las reacciones que tiene lugar en los electrodos del electrolizador se muestran en la Figura 9:

En el ánodo el agua se oxida a O₂ generando H⁺



En el cátodo los iones H⁺ se reducen generando 2 moléculas de H₂.



Las membranas poliméricas de intercambio de iones están compuestas principalmente por polímeros fluor-sulfonado. El espesor de la membrana (entre 20-

250 μm) está bastante relacionada con la eficiencia del proceso, pues a menor espesor se da una menor resistencia de la membrana (Wang et al., 2022; G. Chisholm et al., 2016).

En general el ánodo es de IrO_2 y el cátodo de Pt. Esto encarece y limita el desarrollo de esta tecnología por tratarse de metales nobles y escasos (IRENA, 2020b; S. Shiva Kumar and H. Lim., 2022; Wang et al., 2022).

Así todo, los electrolizadores PEM han ganado bastante popularidad en los últimos años, como podemos ver en la Figura 7. Esto se debe a la pureza del hidrógeno obtenido además de unas densidades de corriente altas ($1\text{-}2 \text{ A /cm}^2$), mejores eficiencias energéticas (65-82%) por los valores de temperatura de $20\text{-}80^\circ\text{C}$, pequeños volumen de ocupación pero, sobre todo, la rapidez de puesta en marcha, pudiéndose adaptar a la volatilidad que suponen las fuentes de energía renovables (Wang et al., 2022; G. Chisholm et al., 2016; Ferreira, A.P.R.A et al., 2023; S. Shiva Kumar and H. Lim., 2022).

En los últimos años se han producido grandes mejoras en la PEM llegando a una estabilidad de funcionamiento de 60.000 horas con pérdidas insignificantes. Los principales esfuerzos son reducir la necesidad o reemplazar el platino e iridio que actúan como catalizadores de la reacción, debido a sus altos costes (Wang et al., 2022; S. Shiva Kumar and H. Lim., 2022).

3.2.3. Electrolisis de óxido sólido (SOEC).

La electrolisis de óxido sólido (SOEC) es un proceso electroquímico cuyo desarrollo se inició los años 70 en EE. UU. por General Electric y Brookhaven National Laboratory.

Un electrolizador SOEC es una celda de combustible de óxido sólido que funciona en modo regenerativo para lograr la electrólisis mediante el uso de un electrolito de óxido sólido o cerámico para producir gas hidrógeno y oxígeno, mediante la aplicación de una corriente eléctrica.

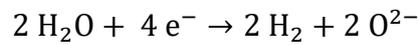
Este tipo de tecnología trabajan a temperaturas altas, entre $500\text{-}850^\circ\text{C}$, permitiendo cinéticas de reacciones rápidas ya que generan condiciones favorables para la

reacción, necesitando valores de voltaje de operación bajos (1-1,5 V), reduciendo costes de energía eléctrica para la producción de hidrógeno (G. Min et al.,2022; S. Shiva Kumar and H. Lim., 2022).

En la Figura 10 se muestra un esquema del funcionamiento de un electrolizador SOEC. El agua, una vez calentada a 500-800° C entra en el electrolizador por la cámara catiónica y se reduce a hidrógeno, generando iones óxido (O^{2-}). Estos iones O^{2-} se transportan a través del electrolito de óxido sólido hasta el ánodo donde se reducen a oxígeno.

Las reacciones que tienen lugar en el cátodo y ánodo se muestran en la Figura 8:

En el cátodo el agua se reduce a hidrógeno:



En el ánodo los iones O^{2-} se oxidan a oxígeno:

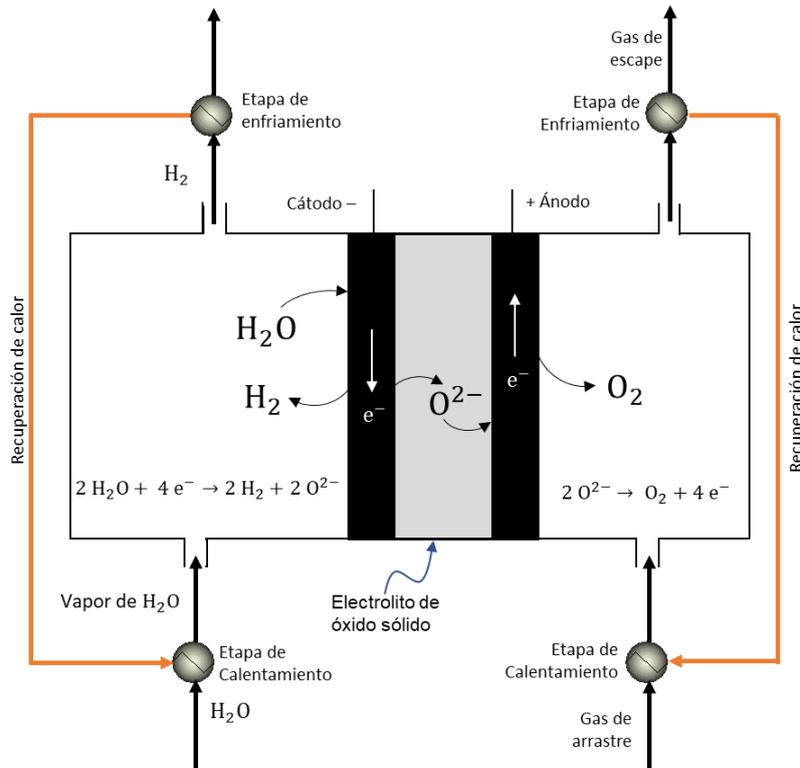
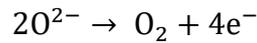


Fig. 10: Esquema del funcionamiento de un electrolizador SOEC.

Al tratarse de celdas que alcanzan altas temperaturas precisan de componentes que permitan mantener temperaturas y presiones óptimas además de la celda electrolítica, como componentes de calefacción, de control de fluidos y componentes de procesamiento para el pos-procesamiento (Fig. 10).

El electrolito sólido, capaz de conducir los iones oxido (O^{2-}) está formado por zirconio dopado con un 8% de itrio. El electrolito de zirconio presenta un rendimiento estable y muy bueno a temperaturas altas debido a su alta conductividad iónica, además, presenta alta densidad e impermeabilidad al H_2 .

El cátodo está compuesto generalmente por una mezcla de óxido de Níquel y zirconio dopado con itrio. Para el ánodo suele emplear materiales de perovskita como LSCF (ferrita de lantano, estroncio y cobalto) o LSM (óxido de lantano, estroncio y manganeso) por su alta conductividad iónica, estabilidad a altas temperaturas y su capacidad catalítica (G. Min et al., 2022; S. Shiva Kumar and H. Lim., 2022).

En la actualidad, esta tecnología alcanza un funcionamiento hasta las 20.000 horas, aunque se esperan bastantes mejoras de ella. Su coste de producción hoy día es de alrededor de 2000 kW/h. Estos costes tan altos y una vida útil pequeña son debidas al deterioro que sufren los electrodos al estar sometidos a tan altas temperaturas (Wang et al., 2022; S. Shiva Kumar and H. Lim., 2022).

3.2.4. Selección del módulo de obtención de hidrógeno

En la Tabla 5 se muestra una comparación de estos tres tipos de electrolizadores. Se indica los valores de los principales parámetros de funcionamiento de estos equipos.

Tabla 5: Comparación de valores de los electrolizadores (IRENA, 2020b)

	<u>AWE</u>	<u>PEM</u>	<u>SOEC</u>
Ion	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Temperaturas	70-90°C	50-80°C	700-850°C
Electrolito	KOH/NaOH	Membrana polimérica (PFSA)	Zirconio estabilizado con itria (YSZ)
Ánodo	Ni	<i>IrO₂</i>	Perovskita: La/Sr/MnO (LSM) o La/Sr/Co/FeO (LSCF)
Cátodo	Aleaciones de níquel (Ni, Co, Fe)	Pt/C	Ni - YSZ
Eficiencias	59-70%	65-82%	89%
TRL	TRL 9	TRL 8-9	TRL 5-6
Pureza H2	99,99%	99.99%	99.9%
Vida media	60.000 horas	50.000-80.000 horas	< 20 000 horas
Voltajes	1,4-3 V	1,4-2,5 V	1.0 – 1.5 V
Arranque (hasta carga nominal o máxima)	<50 minutos	<20 minutos	>600 minutos
Densidad de corriente nominal	0,2 – 0,8 A/cm ²	1 – 2 A/cm ²	0,3 – 1 A/cm ²
Capital coste (pila) para 1 MW (2020)	USD 270/kW	USD 400/kW	>USD 2000/kW

La tecnología SOEC presenta unas eficiencias competentes respecto al resto de las tecnologías; se encuentra en fase de desarrollo y comercialmente está bastante limitada. Además, las pocas horas de funcionamiento y el coste que esta tiene, reflejado en la Tabla 5, limitaría mucho la posibilidad de implementar esta tecnología a pequeña escala en el proyecto.

Por otro lado, la tecnología PEM, tiene valores bastante buenos de eficiencia energética. Estas celdas funcionan con valores de temperatura relativamente bajos al igual que la alcalina como podemos ver en la Tabla 5, esto minimiza los requisitos de energía que necesita el sistema para calentarse, permitiendo un uso más eficiente de la electricidad.

La electrolisis alcalina se trata del proceso más desarrollado de los tres, es así que su implementación es bastante común a todas las escalas y la madurez de su tecnología es ligeramente mayor que la PEM y muy superior que la SOEC. Como se puede ver en la Tabla 5, para este tipo de celdas, el capital de inversión es notoriamente inferior que el resto, ya que los materiales y electrodos son más accesibles y asequibles y presentan una vida media bastante larga. Esto hace que la implantación de electrolizadores alcalinos para producir hidrógeno a pequeña escala sea la más atractiva.

Además, la electrolisis alcalina en cuanto a términos de diseño y operaciones es más simple. No se precisa de membranas de intercambio de protones, haciendo que el mantenimiento y control del sistema sea sencillo.

En conclusión, se determina que la obtención de hidrógeno será mediante electrolisis alcalina por el coste que ésta supone respecto a electrolizadores PEM y SOEC sumado al número de horas en funcionamiento, obteniendo hidrógeno con purezas del 99,99%.

3.3. Alternativas del módulo de producción de amoníaco

El desarrollo de las reacciones y las energías ha sido determinante para la producción de amoníaco dando lugar a varias etapas desde su inicio a principios del siglo XX hasta la actualidad con procesos altamente prometedores e innovadores.

En la actualidad, el proceso que se emplea de forma genérica es el proceso Haber-Bosch. Este proceso requiere de un alto consumo de energía debido a las altas temperaturas y presiones que tienen lugar en él. Este consumo de energía ha sido mermado con el paso de los años gracias a mejoras que han permitido disminuir los requerimientos energéticos junto con una mejora de su eficiencia.

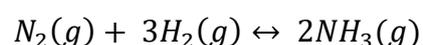
Con el fin de reducir más el consumo energético nacen procesos como la electrocatálisis con un enfoque innovador que emplea catalizadores electroquímicos que mejoran la conversión del nitrógeno e hidrógeno en amoníaco operando a temperaturas y presiones más bajas que el proceso HB.

Además de la electrocatálisis, la fotocátalisis ha captado gran interés pues demuestra un alto potencial para la producción de amoníaco. Este se centra en el empleo de catalizadores capaces de fotoexcitarse bajo la irradiación de luz solar permitiendo obtener amoníaco. Una de las ventajas de este proceso es la capacidad de emplear directamente la luz solar como fuente de energía, disminuyendo cualquier tipo de impacto ambiental. (G. Li et al., 2023)

3.3.1. Proceso de Haber-Bosch.

El procedimiento Haber-Bosch se utilizó por primera vez para producir amoníaco industrial en la década de 1920 revolucionando sectores como el agrícola y químico, es por eso que se trata de un proceso con gran madurez a nivel estructural e industrial.

Haber-Bosch es un proceso químico exotérmico ($\Delta H < 0$) empleado en la producción de amoníaco (NH_3). El proceso implica la combinación de nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2) en un reactor a alta presión y temperatura, utilizando un catalizador de hierro.



La obtención de amoníaco por el proceso Haber-Bosch se inicia al mezclar un flujo de nitrógeno e hidrógeno verde y pasarlo por una compresión inicial, generalmente para la mejora de la eficiencia energética se empleará un tren de compresores ya que se trabajan a presiones altas, en torno a los 100-250 bares. El reactor, en presencia de un catalizador de Fe , a altas presiones y temperaturas de 400-550°C, se obtiene un rendimiento bajo por ello la mezcla obtenida de N_2 , H_2 y NH_3 pasa por varios procesos de enfriamiento mediante intercambiadores de calor para favorecer la condensación del amoníaco y un proceso final de separación, con la posibilidad de recircular la mezcla sobrante de hidrógeno y nitrógeno para mejora de la eficiencia del proceso (O. Osman et al., 2020).

El empleo del catalizador es debido a que se trata de una reacción muy lenta y con ello se mejora la eficiencia del proceso. Se emplea un catalizador de Fe con presencia de materiales como aluminio, potasio, magnesio y calcio (C. Smith et al., 2020). El aluminio, aunque no tiene efecto alguno sobre la velocidad a la que se produce la reacción, tiene un papel como promotor estructural. El potasio favorece la formación de amoníaco en más de dos órdenes (N. Cherkasov et al., 2015).

Los componentes de este proceso incluyen las unidades de mezcla y compresión, el reactor, intercambiadores de calor y el separador. La estructura general que cumpliría este proceso se muestra en la Figura 11.

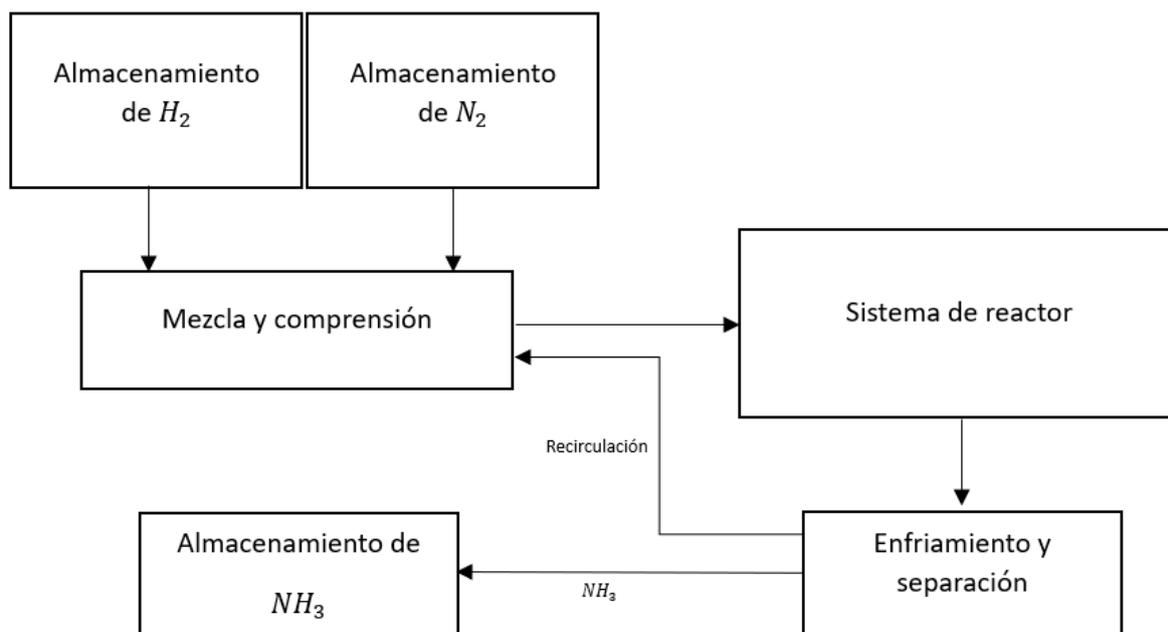


Fig. 11: Esquema explicativo del proceso Haber-Bosch.

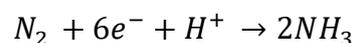
Es necesario destacar que el proceso Haber-Bosch ha evolucionado con el paso de los años, con una reducción continua de la mínima energía necesaria para producir amoníaco. En la década de los 50s, se necesitaba de más de 60 GJ de energía por tonelada de amoníaco producido, pero en la actualidad, el proceso convencional emplea en torno a 27.4-31.8 GJ de energía por tonelada de amoníaco producido. (C. Smith et al., 2020) Pero, aun así, se debe seguir trabajando en mejorar el proceso ya que durante él se producen un gran número de GEI. En 2010, se liberó el equivalente a 3×10^{11} kg de CO_2 en el GWP. Se puede considerar que la producción de amoníaco en un año equivale al funcionamiento de alrededor de 90.000.000 de automóviles en cuanto a empleo de energía o lo que sería casi 80.000.000 de personas en cuanto a calentamiento global supone (L. F. Razon., 2014).

Los factores que más afectan a este modelo de obtención de amoníaco son un consumo alto de energía en proyectos a pequeña escala, cercano al 60%, compensada por una buena obtención de amoníaco. (H. Bouaboula, M. Ouikhalfan, I. Saadoune et al., 2023)

3.3.2. Electrocatalisis.

La electrocatalisis se basa en la reducción electroquímica del nitrógeno al propio amoníaco. Se trata de un proceso que está cogiendo gran fuerza pues, a diferencia del proceso Haber-Bosch, ofrece ventajas como reacciones estables combinado con la posibilidad de emplear fuentes renovables y menores consumos energéticos.

La ecuación de la reacción química a la que responde el proceso de la electrocatalisis es:



El proceso se inicia con la adsorción de la molécula del nitrógeno (N_2) por la superficie del catalizador, permitiendo la ruptura electroquímica del triple enlace que posee el nitrógeno ($N \equiv N$) y la unión de los átomos de nitrógeno activados con los de hidrógeno. Este proceso se da en un electrolito, generalmente líquido, una membrana cerámica que permite el paso de protones o, también, un electrolito de sal fundida.

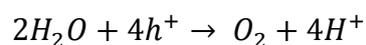
En este proceso, los catalizadores son una parte muy importante del proceso proporcionando sitios activos para la adsorción y reacción. Estos catalizadores permiten la mejora de eficiencia en el proceso que junto con electricidad permite reducir notablemente la energía de activación requerida para que se produzca la reacción. Se valora la viabilidad de metales nobles como Au, Ag, Pt, Pd o Rd, también se están estudiando metales de transición y compuestos no nobles.

La electrocatálisis del amoníaco está siendo objeto de un gran número de investigaciones en los últimos años debido a los beneficios que podría reportar tanto por sostenibilidad como eficiencia al procedimiento de obtención de amoníaco. El principal foco es determinar los catalizadores óptimos, el diseño de los electrodos y el sistema de electrolitos para favorecer el desempeño de la actividad catalítica. Se han logrado grandes avances y se espera que desempeñe un papel fundamental en el desarrollo de la producción de amoníaco. (G. Li et al., 2023)

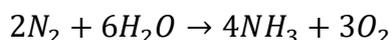
3.3.3. Fotocatálisis.

La fotocatalisis es un proceso en desarrollo que emplea como fuerza motriz la energía solar, permitiendo nuevas oportunidades y consumos menores. Además, permite emplear nitrógeno y agua como reactivos de forma sencilla y rápida para obtener amoníaco.

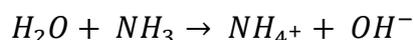
El proceso de fotocatalisis para síntesis de amoníaco es a temperatura y presión atmosférica. La reacción se inicia en un reactor de cuarzo donde se mezcla agua y el catalizador por ultrasonido. Se introduce el nitrógeno que es agitado magnéticamente permitiendo la adsorción de él por el catalizador. La exposición a la luz solar permite la fotoexcitación del catalizador. Dicha fotoexcitación permite que los fotones puedan proporcionar la energía necesaria para que los electrones ganen suficiente energía, moviéndose a un nivel mayor de valencia, y creando huecos (h^+) permitiendo reaccionar con ellos los protones del agua. (G. Li et al., 2023)



El proceso de hidro-reducción multi electrón que se da permite la síntesis de NH_3 en la banda de conducción, producto de la fotoexcitación, por transferencia de electrones a la molécula de nitrógeno.



Por último, se separa el catalizador de la solución y se realiza un muestreo mediante espectrofotometría para analizar la concentración de NH_4^+ , como producto de reacciones laterales, para determinar la concentración de la solución obtenida.



El óxido metálico, óxido halogenado de bismuto, semiconductores no metálicos o materiales de esqueleto metal-orgánico son elementos que muestran comportamientos catalíticos afines con la reacción fotocatalítica. Aún así presentan problemas de baja capacidad de absorción de la luz solar o baja eficiencia de conversión fotoeléctrica, por eso, se están realizando esfuerzos de estudios en la búsqueda de un catalizador que reúna las características que hagan viable este proceso a escala industrial.

3.3.4. Selección del módulo de obtención de amoníaco

El proceso Haber-Bosch ha sido ampliamente utilizado durante más de un siglo, lo que ha llevado a su optimización para todo tipo de escala y, en consecuencia, alcanzando buenos resultados de eficiencia y pureza. A esta importante característica se suma el conocimiento y experiencia existente sobre el proceso, pues existe una base de información sólida y optimización de procesos para diferentes configuraciones.

Por otro lado, las opciones de electrocatálisis y fotocátalisis permiten valorar una reducción cuantiosa del consumo energético ligado al proceso Haber-Bosch ya que trabajan a temperaturas y presiones ambiente empleando luz solar y/o electricidad

permitiendo un consumo bajo de energía. Además, reducen la contaminación, determinándose como formas ecológicas de producción de amoníaco. Aun así, se trata de tecnologías en proceso de desarrollo, es así, que se determina que la implementación del proceso de síntesis de amoníaco será Haber-Bosch (G. Li et al., 2023).

3.4. Simulación de la alternativa seleccionada para producir amoníaco a pequeña escala

La simulación del proceso de obtención de amoníaco a partir de agua de mar y aire, usando energías renovables a pequeña escala implica la simulación de los tres módulos que forman parte del proceso global: el módulo de separación de aire, el módulo de obtención de hidrógeno del agua y el módulo de obtención de amoníaco a partir de sus componentes.

La simulación de estos tres módulos se realizará utilizando el simulador de procesos químicos AP de la empresa Aspen Technology, Inc (AspenTech) Bedford, Massachusetts, U.S.

3.4.1. Módulo de separación de aire

La opción seleccionada para la obtención de nitrógeno del aire es la permeación de aire basado en membranas selectivas, que permite obtener nitrógeno del 99.9 % de pureza con equipos modulares.

Como se discute en el apartado 3.1.3. de este trabajo, una configuración con tres módulos de membranas en serie, como la mostrada en la Fig. 5 de dicho apartado, permite obtener una corriente de nitrógeno del 99.9 % de pureza.

En la Figura 12, se muestra el diagrama de flujo de la simulación del proceso. El aire limpio es comprimido y calentado en el compresor COMP1 y el intercambiador de calor HX1 respetivamente a 2.9 bar y 22^o C antes de alimentar el primero de los módulos de membranas (MODULE1). La corriente, rica en nitrógeno, que abandona ese módulo (S5), entra en un segundo módulo de membranas (MODULE2) y la salida

rica en nitrógeno del segundo módulo de membranas (S7) entra en el tercero de los módulos (MODULE3), del que se obtiene una corriente de salida (S11) con un porcentaje de nitrógeno del 99.9 %. La salida rica en oxígeno del segundo módulo (S8) se recircula a la entrada del proceso y se mezcla con la corriente de aire de alimentación en el mezclador B7. La corriente rica en oxígeno de salida del tercer módulo (S10) se recircula a la entrada del segundo previamente comprimida en el compresor COMP2 a 2.9 bar, donde se mezcla en el mezclador B5 con la salida rica de nitrógeno del primero de los módulos. Por el primero de los módulos de membranas se obtiene una corriente producto rica en oxígeno (S4).

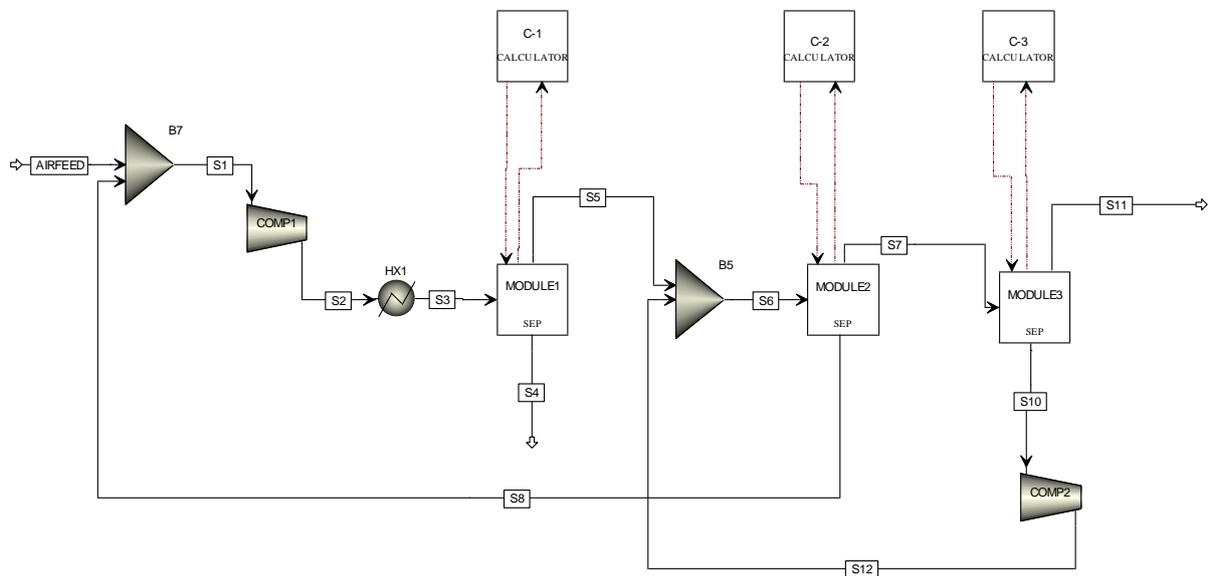


Fig. 12. Diagrama de flujo del proceso de simulación.

En la Tabla 6 se muestra las características de la corriente de aire de alimentación:

Tabla 6. Características de la corriente de aire de alimentación.

Componentes	Fracción molar	Flujo (kmol/h): 29.09 Temperatura (°C): 13.5 Presión (bar): 1.01
Nitrógeno	0.781	
Oxígeno	0.2095	
Argón	0.0095	

Los compresores de la Figura 10 se modelan como isoentrópicos y proporcionan una presión a la salida de 2.9 bar. El intercambiador HX permite controlar que la temperatura de entrada del aire al primero de los módulos valga 22° C.

Los módulos de membranas se simulan utilizando el bloque de simulación Sep, que permite separar una corriente en función de los flujos de sus componentes. Los calculadores C1, C2 y C3 permiten determinar los flujos de nitrógeno y oxígeno de las corrientes de salida en función del área de membrana y la permeabilidad de la membrana. En la Tabla 7 se muestra las características de la membrana comercial utilizada en la simulación.

Tabla 7: Características de la membrana. (M. Bozorg et al., 2019)

<u>Características</u>	<u>Valores</u>
Material	Óxido de Polifenileno (PPO)
Espesor de la membrana (µm)	1
Permeabilidad (GPU) del O₂	200
Permeabilidad (GPU) del N₂	44
Selectividad (α_{O₂/N₂})	4.5

El flujo de permeado a través de la membrana para un componente i puede determinarse por:

$$F_i = Per_i \cdot A_m \cdot \Delta P \quad (1)$$

Donde F_i representa el flujo del componente i en mol/s, Per_i la permeación del componente i en mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, A_m el área de membrana en m² y ΔP la caída de presión entre los lados de la membrana. La Per_i expresada en (GPU) para una membrana de un espesor de 1 µm corresponde en el sistema internacional a 3.35 10⁻¹⁰ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹.

De acuerdo con la ec. (1) puede determinarse los flujos de nitrógeno y oxígeno que atraviesan la membrana en función del área de membrana y la caída de presión entre los lados de la membrana. Los resultados se recogen en la Tabla 8. Estos cálculos se incorporan a la simulación en los calculadores C1, C2 y C3 que actúan sobre los bloques de simulación Sep, MODULE1, MODULE2 y MODULE3 de la Figura 10.

Tabla 8: Flujos de nitrógeno y oxígeno que atraviesan la membrana en cada módulo.

Modulo	Área de membrana (m)	Caída de presión (bar)	Flujos (mol/s)	
			N ₂	O ₂
1	1259	0.2	0.371	1.69
2	702	0.2	0.207	0.941
3	2374	0.2	0.371	3.18

Los flujos de la Tabla 8 son los considerados en los tres bloques Sep, además, en estos bloques de simulación se considera una caída de presión en las corrientes de salida de 0.2 bar, la indicada en la Tabla 8.

La simulación de este proceso con las consideraciones de operación indicadas permite obtener dos corrientes de salida, una rica en nitrógeno y otra rica en oxígeno con las características que se indican en la Tabla 9. El resto de los valores de las demás corrientes están reflejadas en el Anexo 1.

Tabla 9: Características de las corrientes de salida en el módulo de nitrógeno.

Corriente rica en nitrógeno			Corriente rica en oxígeno		
Parámetro	Unidad	Valor	Parámetro	Unidad	Valor
Fase		Vapor	Fase		Vapor
Temperatura	°C	24.3	Temperatura	°C	22
Presión	bar	2.9	Presión	bar	2.7
Flujos molares	kmol/h	21.4	Flujos molares	kmol/h	7.69
N ₂		21.4	N ₂		1.34
O ₂		0.0135	O ₂		6.08
Ar		2.77*10 ⁻¹⁰	Ar		0.276
Fracciones molares			Fracciones molares		
N ₂		0.999	N ₂		0.174
O ₂		0.000633	O ₂		0.790
Ar		1.29 10 ⁻¹¹	Ar		0.0359

3.4.2. Módulo de obtención de hidrógeno

El módulo de obtención de hidrógeno a partir de agua se simula como una electrolisis alcalina. En la Figura 13 se muestra el diagrama de flujo del proceso simulado. Una disolución concentrada de hidróxido de potasio a la 80 % molar se mezcla con agua en un mezclador para diluir la corriente a un porcentaje de KOH entre el 20-25 %. Esta corriente es bombeada a 25 bares y calentada a 65° C en un intercambiador de calor. Posteriormente alimenta el electrolizador que se simula considerando con bloques de simulación diferentes. Se utiliza un reactor estequiométrico para simular la reacción de descomposición del agua a la presión de 25 bares y temperatura de 65° C con una conversión del 40 % y un bloque Sep posterior para simular la separación de los flujos de oxígeno e hidrógeno producidos. De manera que los bloques reactor+Sep se obtienen como salidas tres corrientes, dos gaseosas puras en hidrógeno y oxígeno, con una pureza superior al 99.9 % y una tercera líquida que contiene el agua que no reacciona y el electrolito (KOH). La corriente líquida es, en parte, recirculada al mezclador inicial.

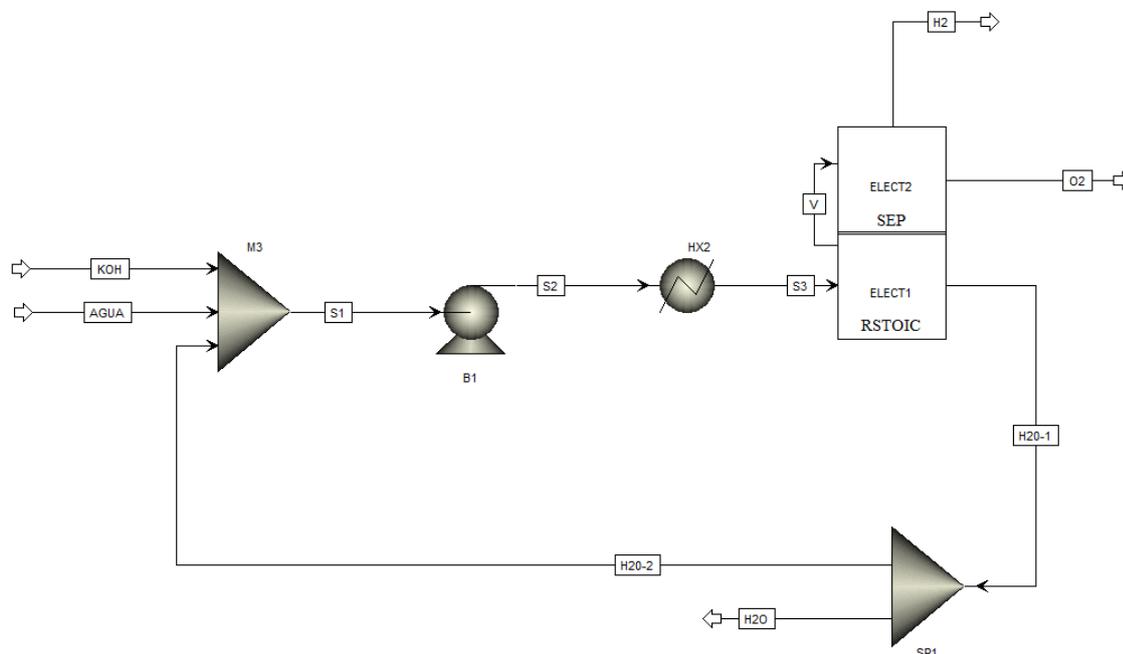


Fig. 13: Diagrama de flujo del proceso de electrolisis alcalina.

En la Tabla 10 se muestra las características de las corrientes de entrada. Los flujos de ambas corrientes pueden modificarse en función del flujo de hidrógeno requerido para la producción de amoníaco, al igual que la fracción de separación en el divisor. Estas modificaciones deben asegurar que la concentración de KOH en la corriente de entrada al electrolizador tenga una composición de 20-25 % molar de KOH.

Tabla 10: Características de las corrientes de entrada en el módulo de hidrógeno.

Corriente de entrada de KOH:		
Componentes	Fracción molar	Flujo (kmol/h): 8.1
Agua	0.2	Temperatura (°C): 25
KOH	0.8	Presión (bar): 1.01
Corriente de entrada de agua:		
Componentes	Flujo (kmol/h)	Temperatura (°C): 25
Agua	6.28	Presión (bar): 1.01

La simulación de este proceso da como resultado la obtención de dos corrientes gaseosas: una corriente de hidrógeno y otra de oxígeno. Las características de estas corrientes se muestran en la Tabla 11. El resto de las características de las demás corrientes en el proceso están en el Anexo 2.

Tabla 11: Características de las corrientes de salida en el módulo de hidrógeno.

Corriente de hidrógeno		
Parámetro	Unidad	Valor
Fase		Vapor
Temperatura	°C	65.0
Presión	bar	25.0
Flujo molar de H ₂	kmol/h	6.24
Corriente de oxígeno		
Parámetro	Unidad	Valor
Fase		Vapor
Temperatura	°C	65.0
Presión	bar	25.0
Flujo molar de O ₂	kmol/h	3.12

3.4.3. Módulo de obtención de amoníaco

El módulo de obtención de amoníaco a partir de las corrientes de nitrógeno e hidrógeno previamente obtenidas se simula según el proceso Haber-Bosch. En la Figura 14 se muestra el diagrama de flujo del proceso llevado a cabo por simulación.

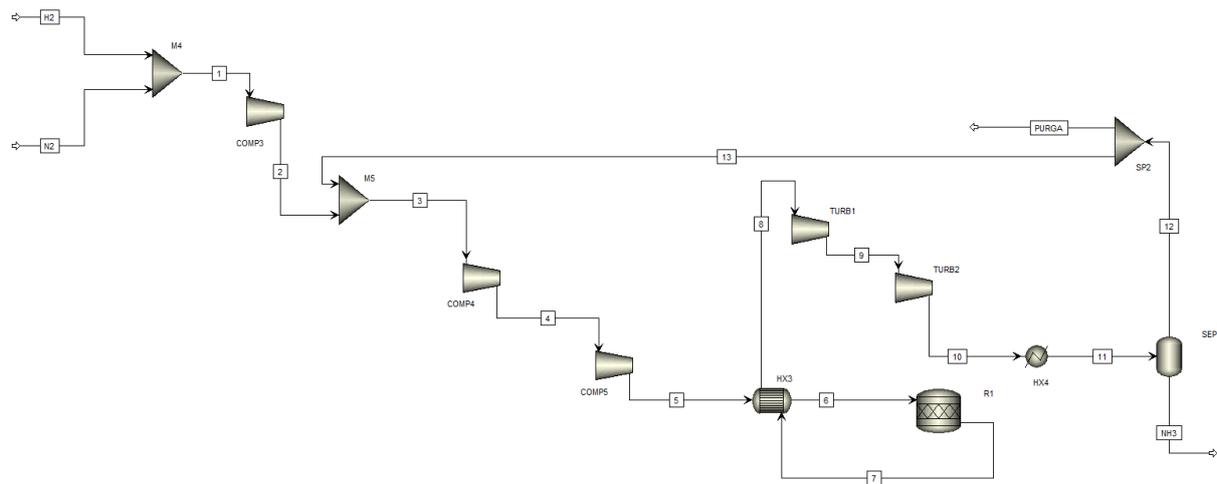


Fig. 14: Diagrama de flujo del proceso Haber-Bosch.

Se inicia introduciendo en el mezclador las corrientes obtenidas de nitrógeno e hidrógeno. Posteriormente tiene lugar la etapa de compresión que se realiza a través de tres compresores en serie (COMP3, COMP4 y COMP5). Entre COMP3 y COMP4 tiene lugar la recirculación que sale de la separación final, con el fin de mejorar el proceso. Al final del proceso de compresión se utiliza un intercambiador de calor que permite calentar el flujo antes de entrar al reactor y bajando la temperatura del caudal de salida de éste para reducir el consumo energético en la fase de enfriamiento. La corriente 6 entra al reactor a una temperatura de 400°C y a una presión de 100 bar, aumentando en el reactor a 405°C, permitiendo la síntesis correcta de amoníaco. Gracias al intercambiador de calor HX3 se consigue una corriente 8 con temperaturas cercanas 246°C. Este caudal pasa por una etapa de descompresión (TURB1 y TURB2) que reducen la presión a 17 bares y mediante el intercambiador de calor HX4 se alcanzan las temperaturas de -26°C a 17 bares de presión. Ya en estas condiciones, mediante un separador, se obtiene amoníaco en fase líquida a un

99,94% de pureza. El resto es recirculado, no sin antes liberar una parte pequeña (PURGA) mediante el separador SP2. Esta recirculación llegará al Mezclador M5 que se mezclará con la corriente 2, ambas a 17 bares, para realizar el proceso anterior.

En la Tabla 12 se ve que la simulación de este proceso da como resultado una corriente rica de amoníaco compuesta en un 99,94% de amoníaco. Las características de esta corriente están reflejadas en la Tabla 13. Las características de todas las corrientes están reflejadas en el Anexo 3.

Tabla 12: Fracción molar de la corriente de salida en el módulo de obtención de amoníaco.

Fracción molar	
H_2	2.04×10^{-5}
N_2	0.0006
NH_3	0.9994
O_2	8.53×10^{-6}
Ar	3.70×10^{-13}
AGUA	0.0000

Tabla 13: Características de la corriente de salida en el módulo de obtención de amoníaco.

Corriente de amoníaco		
Parámetro	Unidad	Valor
Fase		Líquido
Temperatura	°C	-26
Presión	bar	16.91
Flujo molar de NH_3	kmol/h	1.46
Flujo molar de NH_3	kg/h	25

4. CONCLUSIÓN

En el contexto actual en el que nos encontramos es preciso una transición hacia un futuro más sostenible. En favor de este objetivo se está realizando una profunda búsqueda en múltiples sectores, incluyendo el transporte marítimo, para obtener diferentes combustibles alternativos y medioambientalmente sostenibles. Es en este sentido que el amoníaco presenta un alto potencial para ser una de las principales opciones en esta transición.

Las conclusiones extraídas del proyecto son las siguientes:

- 1) La tecnología óptima para implementar a pequeña escala para separación de nitrógeno, a pesar del gran desarrollo de todas ellas, son los procesos con membranas. La simpleza del proceso no produce desechos y permite un trabajo continuo. Además, no requiere de grandes gastos energéticos debido a que trabajan a temperaturas y presiones bastante más bajas que el resto de las alternativas valoradas.
- 2) Para la obtención de hidrógeno se determina que la electrolisis alcalina es el proceso idóneo por presentar un coste muy inferior al resto. A ello se suma una mayor madurez tecnológica, una posibilidad de implementación a cualquier escala, una simpleza en su operación y un número de horas de funcionamiento elevado.
- 3) Tras analizar las diferentes alternativas existentes para la fabricación de amoníaco a pequeña escala, se considera que el proceso Haber-Bosch actualmente es el proceso dominante ya que se trata de un proceso altamente estudiado y conocido. Presenta una alta eficiencia y pureza que la hacen ser la opción correcta a todo tipo de escala.
- 4) Por último, se modela y simula el proceso completo con cada tecnología seleccionada. En la simulación realizada con ASPEN Plus se obtiene un flujo de 25 kg/h de amoníaco con una pureza del 99.94% superando el objetivo marcado.

5. BIBLIOGRAFÍA

A. Hernández, P. Prádanos, Jose Ignacio Calvo Diez, A. Palacio., 1999. Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación. BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARTÍCULO DE REVISION Cerámica y Vidrio ISSN 0366-3175, Vol. 38, N^o. 3, 1999, págs. 185-192. <http://boletines.secv.es/upload/20090514175042.199938185.pdf>

Adhikari, B., Orme, C. J., Klaehn, J. R., & Stewart, F. F. (2021). Technoeconomic analysis of oxygen-nitrogen separation for oxygen enrichment using membranes. Separation and Purification Technology, 268 doi: 10.1016/j.seppur.2021.118703

Bouaboula, H., Ouikhalfan, M., Saadoune, I., Chaouki, J., Zaabout, A., & Belmabkhout, Y. (2023). Addressing sustainable energy intermittence for green ammonia production. Energy Reports, 9, 4507-4517. doi: 10.1016/j.egyr.2023.03.093.

Bozorg, M., Addis, B., Piccialli, V., Ramírez-Santos, Á. A., Castel, C., Pinnau, I., & Favre, E. (2019). Polymeric membrane materials for nitrogen production from air: A process synthesis study. Chemical Engineering Science, 207, 1196-1213. doi: 10.1016/j.ces.2019.07.029.

Brigagão, G. V., de Medeiros, J. L., & Araújo, O. D. Q. F. (2019). A novel cryogenic vapor-recompression air separation unit integrated to oxyfuel combined-cycle gas-to-wire plant with carbon dioxide enhanced oil recovery: Energy and economic assessments. Energy Conversion and Management, 189, 202-214. doi: 10.1016/j.enconman.2019.03.088.

Castro-Domínguez, B., Leelachaikul, P., Takagaki, A., Sugawara, T., Kikuchi, R., & Oyama, S. T. (2013). Perfluorocarbon-based supported liquid membranes for O₂/N₂ separation. Separation and Purification Technology, 116, 19-24. doi: 10.1016/j.seppur.2013.05.023.

Cavaliere, P. D., Perrone, A., & Silvello, A. (2021). Water electrolysis for the production of hydrogen to be employed in the ironmaking and steelmaking industry. *Metals*, 11(11). doi: 10.3390/met11111816.

Cheng, M., Verma, P., Yang, Z., & Axelbaum, R. L. (2021). Single-column cryogenic air separation: Enabling efficient oxygen production with rapid startup and low capital costs—application to low-carbon fossil-fuel plants. *Energy Conversion and Management*, 248. doi: 10.1016/j.enconman.2021.114773.

Cherkasov, N., Ibhaddon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2015). A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 90, 24-33. doi:10.1016/j.cep.2015.02.004.

Ferreira, A. P. R. A., Oliveira, R. C. P., Mateus, M. M., & Santos, D. M. F. (2023). A review of the use of electrolytic cells for energy and environmental applications. *Energies*, 16(4). doi: 10.3390/en16041593.

Fu, C., & Gundersen, T. (2013). Recuperative vapor recompression heat pumps in cryogenic air separation processes. *Energy*, 59, 708-718. doi:10.1016/j.energy.2013.06.055.

Fuertes, A. B., & Centeno, T. A. (1998). Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes. *Journal of Membrane Science*, 144(1-2), 105-111. doi: 10.1016/S0376-7388(98)00037-4.

González-Revuelta, D., Fallanza, M., Ortiz, A., & Gorri, D. (2023). Thin-film composite matrimid-based hollow fiber membranes for Oxygen/Nitrogen separation by gas permeation. *Membranes*, 13(2). doi: 10.3390/membranes13020218.

Greig Chisholm, Leroy Cronin. (2016) Chapter 16 - Hydrogen from Water Electrolysis. *Storing Energy*, 315-343. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803440-8.00016-6>.

Higginbotham, P., White, V., Fogash, K., & Guvelioglu, G. (2011). Oxygen supply for oxyfuel CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 (SUPPL. 1), S194-S203. doi:10.1016/j.ijggc.2011.03.007.

Hofs, B., Ogier, J., Vries, D., Beerendonk, E. F., & Cornelissen, E. R. (2011). Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water. *Separation and Purification Technology*, 79(3), 365-374. doi: 10.1016/j.seppur.2011.03.025.

IRENA, ., 2020b. Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling Up Electrolysers to Meet the 1.5 °C Climate Goal. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, ISBN: 978-92-9260-295-6.

Kianfar, E., & Cao, V. (2021). Polymeric membranes on base of PolyMethyl methacrylate for air separation: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 1437-1461. doi: 10.1016/j.jmrt.2020.12.061.

Kim, K., Roh, G., Kim, W., & Chun, K. (2020). A preliminary study on an alternative ship propulsion system fueled by ammonia: Environmental and economic assessments. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(3). doi: 10.3390/jmse8030183.

Kovač, A., Marciuš, D., & Budin, L. (2019). Solar hydrogen production via alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9841-9848. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.007.

Li, G., Ma, Z., Zhao, J., Zhou, J., Peng, S., Li, Y., & Wang, B. (2023). Research progress in green synthesis of ammonia as hydrogen-storage carrier under 'hydrogen 2.0 economy'. *Clean Energy*, 7(1), 116-131. doi:10.1093/ce/zkac095.

Machaj, K., Kupecki, J., Malecha, Z., Morawski, A. W., Skrzypkiewicz, M., Stanclik, M., & Chorowski, M. (2022). Ammonia as a potential marine fuel: A review. *Energy Strategy Reviews*, 44. doi: 10.1016/j.esr.2022.100926.

Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Kirov, Y. (2012). Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 82, 384-391. doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.011.

Miller, J., Luyben, W. L., & Blouin, S. (2008). Economic incentive for intermittent operation of air separation plants with variable power costs. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(4), 1132-1139. doi:10.1021/ie070593n

Min, G., Choi, S., & Hong, J. (2022). A review of solid oxide steam-electrolysis cell systems: Thermodynamics and thermal integration. *Applied Energy*, 328. doi: 10.1016/j.apenergy.2022.120145.

Osman, O., Sgouridis, S., & Sleptchenko, A. (2020). Scaling the production of renewable ammonia: A techno-economic optimization applied in regions with high insolation. *Journal of Cleaner Production*, 271. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121627.

Razon, L. F. (2014). Life cycle analysis of an alternative to the haber-bosch process: Non-renewable energy usage and global warming potential of liquid ammonia from cyanobacteria. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(2), 618-624. doi: 10.1002/ep.11817.

Razon, L. F. (2014). Life cycle analysis of an alternative to the haber-bosch process: Non-renewable energy usage and global warming potential of liquid ammonia from cyanobacteria. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(2), 618-624. doi: 10.1002/ep.11817.

Rouwenhorst, K. H. R., Krzywda, P. M., Benes, N. E., Mul, G., & Lefferts, L. (2020). Ammonia production technologies. *Techno-economic challenges of green ammonia as an energy vector* (pp. 41-83). doi: 10.1016/B978-0-12-820560-0.00004-

7

Rouwenhorst, K. H. R., Van der Ham, A. G. J., Mul, G., & Kersten, S. R. A. (2019). Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114. doi: 10.1016/j.rser.2019.109339.

Sánchez, A., & Martín, M. (2018). Scale up and scale down issues of renewable ammonia plants: Towards modular design. *Sustainable Production and Consumption*, 16, 176-192. doi: 10.1016/j.spc.2018.08.001.

Scamardella, F., Zamboni, G., Canepa, E., Gualeni, P., & MacOcco, A. (2022). Ammonia as an alternative fuel for large passenger ships: Benefits and challenges. Paper presented at the Progress in Marine Science and Technology, 6 138-145. doi: 10.3233/PMST220018.

Shiva Kumar, S., & Lim, H. (2022). An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports*, 8, 13793-13813. doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.127.

Singh-Ghosal, A., & Koros, W. J. (2000). Air separation properties of flat sheet homogeneous pyrolytic carbon membranes. *Journal of Membrane Science*, 174(2), 177-188. doi: 10.1016/S0376-7388(00)00392-6.

Smith, C., Hill, A. K., & Torrente-Murciano, L. (2020). Current and future role of haber-bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. *Energy and Environmental Science*, 13(2), 331-344. doi: 10.1039/c9ee02873k.

Van Der Ham, L. V. (2012). Improving the exergy efficiency of a cryogenic air separation unit as part of an integrated gasification combined cycle. *Energy Conversion and Management*, 61, 31-42. doi: 10.1016/j.enconman.2012.03.004.

Wang, L., Zhong, W., & Yu, A. (2023). Simulation of O₂/N₂ behaviors on multi-component polymeric membranes in oxy-fuel combustion system. *Powder Technology*, 419. doi: 10.1016/j.powtec.2023.118288.

Wang, T., Cao, X., & Jiao, L. (2022). PEM water electrolysis for hydrogen production: Fundamentals, advances, and prospects. *Carbon Neutrality*, 1(1). doi: 10.1007/s43979-022-00022-8.

Yeoh, K. P., & Hui, C. W. (2022). Integration of a cryogenic ASU within an IGCC process with simultaneous optimization and energy targeting. *Computers and Chemical Engineering*, 167. doi: 10.1016/j.compchemeng.2022.108020.

Zhai, H., & Rubin, E. S. (2013). Techno-economic assessment of polymer membrane systems for postcombustion carbon capture at coal-fired power plants. *Environmental Science and Technology*, 47(6), 3006-3014. doi: 10.1021/es3050604.

6. ANEXOS:

Anexo 1: Resultados corrientes módulo de obtención de nitrógeno.

Tabla 14: Resultados corrientes módulo de obtención de nitrógeno.

	Unidades	AIRFEED	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S10	S11	S12
Fase		Vapor	Vapor	Vapor									
Temperatura	°C	13.50	14.50	153.60	22.00	22.00	22.00	24.25	24.25	22.00	20.00	24.25	28.34
Presión	bar	1.01	1.01	2.90	2.90	2.70	2.90	2.90	2.90	2.70	2.70	2.90	2.90
Entalpia molar	kJ/kmol	-343.31	-314.63	3757.31	-111.54	-112.05	-110.76	-46.11	-45.82	-112.98	-171.87	-43.92	71.93
Fracción Molar													
N2		0.78	0.71	0.71	0.71	0.17	0.87	0.62	0.68	0.18	0.18	1.00	0.18
O2		0.21	0.29	0.29	0.29	0.79	0.13	0.38	0.32	0.82	0.82	0.00	0.82
AR		0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Flujo de masa	kg/h	842.44	971.82	971.82	971.82	242.91	728.91	1166.41	1037.02	129.38	437.49	599.53	437.49
N2	kg/h	636.40	657.28	657.28	657.28	37.41	619.86	690.46	669.58	20.88	70.59	598.99	70.59
O2	kg/h	195.00	303.50	303.50	303.50	194.46	109.04	475.94	367.44	108.50	366.90	0.54	366.90
AR	kg/h	11.04	11.05	11.05	11.05	11.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00

Anexo 2: Resultados corrientes módulo de obtención de hidrógeno.

Tabla 15: Resultados corrientes módulo de obtención de hidrógeno.

	Unidades	AGUA	KOH	S1	S2	S3
Fase		Liquido	Liquido	Liquido	Liquido	Liquido
Temperatura	°C	25.00	25.00	63.26	64.46	65.00
Presión	bar	1.01	1.01	1.01	25.00	25.00
Entalpia molar	kJ/kmol	-286005.78	-237945.55	-237936.29	-237824.70	-237773.47
Fracción molar						
H2		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O2		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O		1.00	0.11	0.18	0.18	0.18
KOH		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H+		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K+		0.00	0.44	0.41	0.41	0.41
OH-		0.00	0.44	0.41	0.41	0.41
Flujo de masa	kg/h	113.14	218.19	2301.05	2301.05	2301.05
H2	kg/h	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
O2	kg/h	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10
H2O	kg/h	113.14	16.21	281.14	281.14	281.14
KOH	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H+	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K+	kg/h	0.00	140.75	1407.52	1407.52	1407.52
OH-	kg/h	0.00	61.23	612.28	612.28	612.28

Tabla 16: Resultados corrientes módulo de obtención de hidrógeno.

	Unidades	V	H2	O2	H2O-1	H2O	H2O-2
Fase		Liquido	Liquido	Liquido	Liquido	Liquido	Liquido
Temperatura	°C	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00
Presión	bar	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Entalpia molar	kJ/kmol	1105.65	1169.17	906.20	-233831.77	-233831.76	-233813.19
Fracción molar							
H2		0.67	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O2		0.33	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
H2O		0.00	0.00	0.00	0.12	0.12	0.12
KOH		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H+		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K+		0.00	0.00	0.00	0.44	0.44	0.44
OH-		0.00	0.00	0.00	0.44	0.44	0.44
Flujo de masa	kg/h	112.47	12.58	99.89	2188.58	218.86	1969.72
H2	kg/h	12.58	12.58	0.00	0.01	0.00	0.01
O2	kg/h	99.86	0.00	99.86	0.11	0.01	0.10
H2O	kg/h	0.03	0.00	0.03	168.66	16.87	151.79
KOH	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H+	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K+	kg/h	0.00	0.00	0.00	1407.52	140.75	1266.77
OH-	kg/h	0.00	0.00	0.00	612.28	61.23	551.06

Anexo 3: Resultados corrientes módulo de obtención de amoníaco.

Tabla 17: Resultados corrientes módulo de obtención de amoníaco.

	Unidades	H2	N2	1	2	3	4	5	6
Fase		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperatura	°C	65.00	24.30	33.92	180.39	-2.01	211.56	242.02	400.50
Presión	bar	25.00	2.90	6.00	16.91	16.91	85.00	100.00	100.00
Entalpia molar	kJ/kmol	1175.77	-42.55	232.56	4519.75	-4802.99	1607.55	2564.00	7684.20
Fracción molar									
H2		1.00	0.00	0.23	0.23	0.06	0.06	0.06	0.06
N2		0.00	1.00	0.77	0.77	0.86	0.86	0.86	0.86
NH3		0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08	0.08	0.08
O2		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AR		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AGUA		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Flujo de masa	kg/h	12.58	599.53	612.11	612.11	5816.70	5816.70	5816.70	5816.70
H2	kg/hr	12.58	0.00	12.58	12.58	27.31	27.31	27.31	27.31
N2	kg/hr	0.00	598.99	598.99	598.99	5460.26	5460.26	5460.26	5460.26
NH3	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	323.79	323.79	323.79	323.79
O2	kg/hr	0.00	0.54	0.54	0.54	5.35	5.35	5.35	5.35
AR	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AGUA	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 18: Resultados corrientes módulo de obtención de amoníaco.

	Unidades	7	8	9	10	11	12	13	NH3	PURGA
Fase		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquido	Vapor
Temperatura	°C	405.00	245.77	161.80	94.35	-26.00	-26,00	-26.00	-26.00	-26.00
Presión	bar	100.00	100.00	40.00	16.91	16,91	16.91	16.91	16.91	16.91
Entalpia molar	kJ/kmol	7096.42	1893.65	-663.37	-2658.84	-6517,63	-6091.43	-6091.43	-71087.00	-6091.43
Fracción molar										
H2		0.04	0.04	0.04	0.04	0,04	0.04	0.04	0.00	0.04
N2		0.86	0.86	0.86	0.86	0,86	0.87	0.87	0.00	0.87
NH3		0.10	0.10	0.10	0.10	0,10	0.10	0.10	1.00	0.10
O2		0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00
AR		0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00
AGUA		0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00
Flujo de masa	kg/h	5816.67	5816.67	5816.67	5816.67	5816,67	5791.64	5204.59	25.03	587.05
H2	kg/hr	16.39	16.39	16.39	16.39	16,39	16.39	14.72	0.00	1.66
N2	kg/hr	5409.63	5409.63	5409.63	5409.63	5409,63	5409.60	4861.27	0.02	548.33
NH3	kg/hr	385.31	385.31	385.31	385.31	385,31	360.31	323.79	25.00	36.52
O2	kg/hr	5.35	5.35	5.35	5.35	5,35	5.35	4.81	0.00	0.54
AR	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00
AGUA	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00

Anexo 4: Principales fabricantes de electrolizadores.

Tabla 19: Principales fabricantes de electrolizadores alcalinos.

Empresa	País	Producto	H2 Capacidad (Nm ³ /h)	Presión (bar)	Consumo Energético (kWh/Nm ³)	Referencia
Nel	Noruega	A3880	150-3880	200	3.8-4.4	Atmospheric Alkaline Electrolyser Nel Hydrogen
Cummins	Canadá	HySTAT®-100-10	100	10	5.0-5.4	https://www.cummins.com/sites/default/files/2021-08/cummins-hystat-100-specsheet.pdf
John Cockerill	Bélgica	DQ-500	500	30	4.0-4.3	https://hydrogen.johncockerill.com/en/products/electrolysers/
McPhy	Francia	MeLyzer 100-30	100	30	4.5	https://mcphy.com/en/equipment-services/electrolyzers/large/?cn-reloaded=1
		McLyzer 200-30	30	200	4.5	
		McLyzer 400-30	30	400	4.5	
		McLyzer 800-30	30	800	4.5	
Sunfire	Alemania	HyLink Alkaline	2030	30	4.7	https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20(neu)/Sunfire-Factsheet-HyLink-Alkaline.pdf
TIANJIN Mainland	China	FDQ5	2-8	50	4.9	Products-TianJin Mainland Hydrogen Equipment Co., Ltd. (cnthe.com)
		FDQ10	8-20	50	4.8	Products-TianJin Mainland Hydrogen Equipment Co., Ltd. (cnthe.com)
		FDQ20	20-40	50	4.7	Products-TianJin Mainland Hydrogen Equipment Co., Ltd. (cnthe.com)
		FDQ60	40-80	50	4.6	Products-TianJin Mainland Hydrogen Equipment Co., Ltd. (cnthe.com)
		FDQ100	80-150	40	4.5	Products-TianJin Mainland Hydrogen Equipment Co., Ltd. (cnthe.com)
		FDQ400	150-400	30	4.4	Products-TianJin Mainland Hydrogen Equipment Co., Ltd. (cnthe.com)
		FDQ800	400-1000	30	4.4	http://www.cnthe.com/en/product_detail-35-43-30.html
GreenHydrogen	Dinamarca	HyProvide A-30	30	35	4.17	A-Series-brochure-120421.pdf (greenhydrogen.dk)
		HyProvide A-60	60	35	4.17	
		HyProvide A-90	90	35	4.33	

Tabla 20: Principales fabricantes de electrolizadores de membrana de intercambio de protones.

Empresa	País	Producto	H2 Capacidad (Nm3/h)	Presión (bar)	Consumo Energético (kWh/Nm3)	Referencia
Nel	Noruega	Serie S	0.27-1.05	13,8	6.1	https://nelhydrogen.com/product/s-series/
		Serie H	2-6	15	<7.3	https://nelhydrogen.com/product/h-series/
		Serie C	10-30	30	<6.2	https://nelhydrogen.com/product/c10-c20-c30/
		Serie M	1698-4920	30	4.5	https://nelhydrogen.com/product/m-series-3/
Cummins	Canadá	HyLYZER® - 500-30	500	30	<5.1	https://hybalance.eu/wp-content/uploads/2020/09/20200924_HyBalance_Hydrogenics_vFINAL.pdf
		HyLYZER® - 1.000-30	1000	30	4.3	
		HyLYZER® - 4.000-30	4000	30	4.3	
Siemens	Alemania	Silyzer 300	100–2000	35	N/A	datasheet-silyzer300.pdf (siemens-energy.com)
Proton onsite	EE. UU.	Serie H	2-6	30	<7.3	https://www.protononsite.com/sites/default/files/2017-04/PD-0600-0062%20Rev%20F.pdf
		Seire C	10-30	30	<6.2	https://www.protonenergy.com/sites/default/files/2017-07/PD-0600-0068-rev%20F.pdf
		Serie M	104-417	30	5.3	https://www.protononsite.com/sites/default/files/2017-04/PD-0600-0119%20REV%20A.pdf
Elogen	Francia	ELYTE 260	260	30	4.9	https://elogenh2.com/wp-content/uploads/2021/04/Elogen_Product_sheet-Elyte260.pdf

Tabla 21: Principales fabricantes de electrolizadores de oxido sólido.

Empresa	País	Producto	H2 Capacidad (Nm3/h)	Presión (bar)	Consumo Energético (kWh/Nm3)	Referencia
Sunfire	Alemania	HyLink SOEC	750	40	3.6	https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20(neu)/Sunfire-Factsheet-HyLink-SOEC-20210303.pdf