

Diseño de un reactor multifuncional para la integración e intensificación de la producción de hidrógeno ultrapuro a partir de amoníaco

Izurietta, Eduardo M.^{1,2*}, Oddi, Julieta², Pedernera, Marisa N.^{1,2} y López, Eduardo²

1. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avenida Alem 1253, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

2. Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

*eizurietta@plapiqui.edu.ar

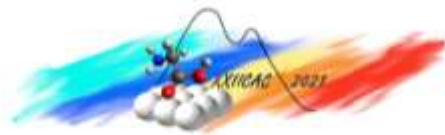
Palabras Claves: Producción de hidrógeno; Intensificación de procesos; Reactores multifuncionales; Reactores de membrana; Amoníaco

Resumen

El amoníaco se presenta como uno de los principales medios para el transporte y almacenaje de altas densidades de hidrógeno en condiciones no demasiado severas. En este contexto, el presente trabajo plantea la integración e intensificación del proceso de obtención de hidrógeno ultrapuro a partir de amoníaco como materia prima. Se focaliza una escala de producción de modo de satisfacer los requerimientos de una estación hidrogenera típica (200 kg_{H2}/día). Se propone el diseño de un reactor multifuncional de casco y tubos. El sistema opera a una presión moderada (8 bar) y en un rango de temperaturas para la reacción de descomposición de amoníaco de entre 300 °C y 650 °C. En el proceso propuesto se logra conversión total del amoníaco debido al desplazamiento del equilibrio químico por extracción de H₂ mediante la incorporación de membranas selectivas. Las membranas de Pd-Ag propuestas proporcionan una recuperación de cerca del 86 % del hidrógeno producido, con una pureza del 100 %. El hidrógeno restante es utilizado como única fuente de energía térmica del proceso a través de la combustión catalítica de la corriente no permeada mezclada con aire.

Abstract

Ammonia is presented as one of the main carriers for the transport and storage of high densities of hydrogen under conditions that are not too severe. In this context, the present work introduces the integration and intensification of an ultrapure hydrogen production process from ammonia as a feedstock. A production scale is focused in order to satisfy the requirements of a typical hydrogen station (200 kg_{H2}/day). The design of a multifunctional shell and tube reactor is proposed. The system operates at a moderate pressure (8 bar) and in a temperature range for the ammonia decomposition reaction between 300 °C and 650 °C. In the proposed process, total ammonia conversion is achieved due to the displacement of the chemical equilibrium by H₂ extraction through the incorporation of selective membranes. The proposed Pd-Ag membranes provide a recovery of about 86 % of the hydrogen produced, with a purity of 100 %. The remaining hydrogen is used as the only source of heat for the process through the catalytic combustion of the non-permeated stream mixed with air.



Introducción

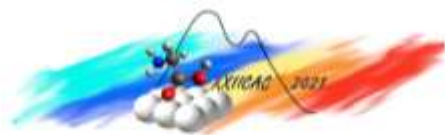
Desde hace algunas décadas, los gobiernos de los países industrializados intentan implementar políticas energéticas que aseguren una operabilidad menos nociva para el planeta. Un futuro asociado a un consumo energético sostenible es una parte fundamental del actual debate mundial sobre el cambio climático debido a las emisiones de dióxido de carbono, principal gas de efecto invernadero resultante de las actividades humanas. De acuerdo con el Acuerdo de París [1], la temperatura global promedio debe mantenerse debajo de los 2 °C por encima de los niveles pre-industriales, con esfuerzos para limitar este aumento a 1.5 °C, reconociendo que esto reduciría significativamente los riesgos y efectos del cambio climático. Las fuentes de gases de efecto invernadero producidas por el humano son numerosas, siendo una parte muy importante la que corresponde al uso de la energía. En un planeta que se mueve alimentado por los combustibles fósiles, actividades como el transporte, la generación eléctrica, la industria y las prestaciones de confort residenciales contribuyen a la generación de emisiones, lo que desafía a buscar soluciones para reducir las.

Para tal fin, ya sea desde un punto de vista económico o político, se buscan alternativas a corto, mediano y largo plazo en desarrollos tecnológicos que permitan una reestructuración de los sistemas de energía actuales. En línea con este enfoque, la intensificación de procesos es una de las principales estrategias de la ingeniería química para hacer frente a las demandas, cada vez mayores, de diseñar y operar industrias químicas tan eficiente y sustentablemente como sea posible. Este concepto se basa en el desarrollo de equipos y técnicas novedosas que conduzcan a tecnologías limpias, más eficientes energéticamente y con equipamiento sustancialmente más pequeño [2]. Por lo tanto, la intensificación de procesos y el desarrollo de nuevas aplicaciones requieren una mejora significativa en el diseño y el desempeño de las unidades de reacción. Los reactores multifuncionales (aquellos que integran múltiples operaciones unitarias en un único equipo) se vislumbran como una alternativa interesante en la búsqueda de alcanzar los objetivos medioambientales planteados.

Hoy en día, las acciones para reducir las emisiones dióxido de carbono y garantizar el suministro de energía incluyen la minimización del empleo de combustibles fósiles, el desarrollo de tecnologías de captura de CO₂ y la producción de energía alternativas a partir de fuentes renovables. En la búsqueda de una diversificación armoniosa de estas fuentes renovables para diferentes sectores y a diferentes escalas se señala al hidrógeno como un sustituto natural para los hidrocarburos. El hidrógeno es un combustible limpio, ya que su combustión solo produce vapor de agua, evitándose la generación de óxidos de carbono. Además, el hidrógeno, a diferencia del calor y la electricidad, es un vector energético de gran versatilidad que no solo permite transportar energía, sino también almacenarla de manera eficiente. Sin embargo, existe un debate acerca de cuáles serían las mejores alternativas de almacenamiento. Entre las propuestas existentes, el transporte y almacenamiento como amoníaco (-33 °C y 1 bar o 25 °C y 10 bar), para ser reconvertido en H₂ al momento del consumo aparece entre las más eficientes frente al transporte de H₂ como gas comprimido (típicamente a 350 bar o 700 bar), licuado (a -253 °C), o por medio de otro vector hidrogenado (por ejemplo, metanol) [3].

El desarrollo de la infraestructura de estaciones hidrogeneras es otro punto fundamental para el reemplazo gradual de los combustibles tradicionales. Algunos países como Estados Unidos o Alemania proyectan un fuerte crecimiento en el número de estaciones de expendio minorista y, en un futuro cercano, esta tendencia debería replicarse en las diferentes naciones firmantes del Acuerdo de París para poder alcanzar los objetivos pactados.

De acuerdo con bibliografía acerca de estaciones hidrogeneras actuales, las instalaciones promedio se estiman con capacidades de expendio en el rango de 200 a 1600 kg_{H₂}/día, siendo las más pequeñas las más habituales [4,5]. En la búsqueda de simplificar la infraestructura de estas estaciones, en este trabajo se estudia un proceso que parte de amoníaco como materia prima, que puede estar almacenado a temperatura ambiente en el sitio de expendio a presiones relativamente bajas, para convertirse en H₂ al momento de ser dispensado o almacenado en contenedores *buffer* en horas de bajo consumo. Para este fin, la implementación de la teoría de la intensificación de procesos se vuelve fundamental para llevar a cabo una reacción con fuerte consumo energético y limitada por el equilibrio químico.



Marco teórico

El presente caso de estudio plantea un proceso de producción de hidrógeno ultrapuro a partir de amoníaco (NH_3), tal como se muestra en la Figura 1. El amoníaco se almacena en un depósito como líquido a su presión de saturación a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 10\text{ bar}$). Una válvula de descompresión permite regular la presión del circuito aguas abajo del tanque de almacenamiento. Posteriormente, dos intercambiadores de calor se utilizan, en primer lugar, para evaporar el NH_3 y, posteriormente, para precalentar la corriente hasta las condiciones de reacción.

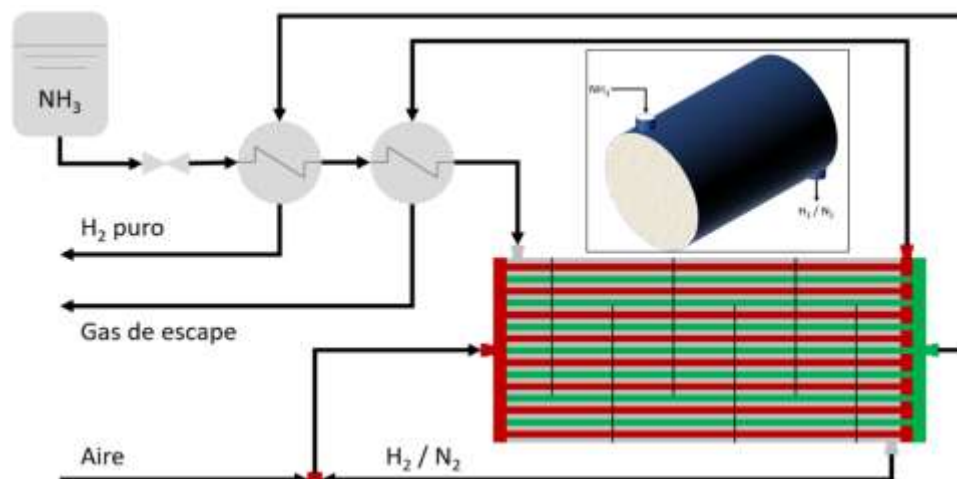


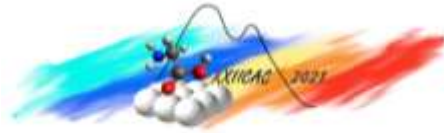
Figura 1: Diagrama de flujo del proceso propuesto.

Para el reactor se seleccionó un formato de casco y tubos en arreglo triangular, con dos clases diferentes de tubos alternados. El casco (d.i. = 33.33 cm, $L = 1\text{ m}$) contiene un relleno catalítico de Ru-K/CaO [6] en forma de *pellets* esféricos de 1 mm de diámetro para llevar a cabo la reacción de *cracking* de amoníaco (Ec. 1). Respecto a los tubos (d.i. = 8.0 mm/d.e. = 13.4 mm), el conjunto se divide en dos partes. Por un lado, 200 tubos se encuentran recubiertos con una membrana compuesta de Pd-Ag, de 15 μm de espesor (δ_M), capaz de permear el H_2 con selectividad infinita (circuito verde en la Fig. 1). Por otra parte, la fracción sin permear de la corriente resultante del *cracking* (corriente de retenido, circuito gris en la Fig. 1) se mezcla de manera adiabática con una línea de aire (alimentada a $25\text{ }^\circ\text{C}$), siendo esta la alimentación al segundo haz, formado por 100 tubos (circuito rojo en la Fig. 1). Allí se lleva a cabo la combustión catalítica de hidrógeno (Ec. 2), con el fin de generar el calor requerido por el *cracking* endotérmico (Ec. 1). Para este fin, los tubos destinados a la combustión están recubiertos por dentro por una capa de catalizador de Pd/ Al_2O_3 [7].



Las corrientes de salida de ambos tipos de tubos (es decir, gases de escape de combustión y de hidrógeno ultrapuro permeado) se utilizan como corrientes calientes en los intercambiadores de calor, con la doble finalidad de precalentar la corriente de amoníaco y recuperar el poder calorífico de las corrientes de salida del proceso.

La permeación de hidrógeno a través de una membrana es controlada por la diferencia de presión parcial de hidrógeno entre ambas secciones, que actúa como fuerza impulsora del proceso de separación. Por otro lado, el equilibrio de la reacción de *cracking* de amoníaco se ve favorecido operando a presiones bajas (para el mismo nivel térmico). Como situación de compromiso, se decidió fijar la operatoria de la corriente de *cracking* en 8 bar en este primer estudio, mientras que la corriente de permeado se mantiene en 1 bar, aunque la variación de estos parámetros son parte fundamental de un proceso de optimización de este sistema.



Con el objetivo de producir 200 kg_{H₂}/día neto, se ajustó iterativamente el caudal de amoníaco. Por lo tanto, en este caso el ingreso al reactor se fijó en 1.8 mol/s. De acuerdo a la Ec. 1, este caudal generaría una producción mayor a la de H₂ objetivo (a conversión y recuperación de hidrógeno completa), pero parte de lo obtenido debe destinarse a la combustión.

Modelo matemático

El reactor multifuncional estudiado se representó por medio de un modelo matemático unidimensional pseudohomogéneo y en estado estacionario. Además, se asumió operación isobárica, sin pérdidas de calor al medioambiente, distribución uniforme del flujo en los tubos y reacciones homogéneas despreciables. Las ecuaciones que componen el modelo son las siguientes:

Corriente de *cracking* de amoníaco:

$$\frac{dF_{NH_3,1}}{dz} = A_{T1} \cdot (-r_1 \cdot \rho_B) \quad (3)$$

$$\frac{dF_{H_2,1}}{dz} = A_{T1} \cdot (1.5 \cdot r_1 \cdot \rho_B) - \sigma_{t3} \cdot J_{H_2} \quad (4)$$

$$\sum(F_{i,1} \cdot C_{P,i,1}) \cdot \frac{dT_1}{dz} = A_{T,1} \cdot r_1 \cdot (-\Delta H_1) - \sigma_{t2} \cdot U_{12} \cdot (T_1 - T_2) - \sigma_{t3} \cdot U_{13} \cdot (T_1 - T_3) \quad (5)$$

Corriente de combustión de hidrógeno:

$$\frac{dF_{H_2,2}}{dz} = \sigma_{t2} \cdot (-r_2) \quad (6)$$

$$\sum(F_{i,2} \cdot C_{P,i,2}) \cdot \frac{dT_2}{dz} = \sigma_{t2} \cdot r_2 \cdot (-\Delta H_2) + \sigma_{t2} \cdot U_{12} \cdot (T_1 - T_2) \quad (7)$$

Corriente de permeado de hidrógeno:

$$\frac{dF_{H_2,3}}{dz} = \sigma_{t3} \cdot J_{H_2} \quad (8)$$

$$F_{H_2,3} \cdot C_{P,H_2,3} \cdot \frac{dT_3}{dz} = \sigma_{t3} \cdot (J_{H_2} \cdot C_{P,H_2,3} + U_{13}) \cdot (T_1 - T_3) \quad (9)$$

Velocidades de reacción:

$$r_1 = k_1 \cdot p_{NH_3}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{-1.9} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \left(\frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}{p_{NH_3}}\right)\right) \quad (10)$$

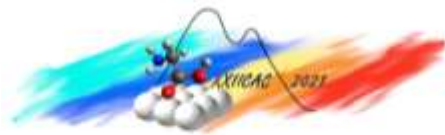
$$r_2 = k_2 \cdot p_{H_2} \quad (11)$$

Flujo de permeado de hidrógeno:

$$J_{H_2} = \frac{Q_0}{\delta_M} \cdot \exp\left(-\frac{E_{aM}}{R \cdot T_1}\right) \cdot (p_{H_2,1}^{0.5} - p_{H_2,2}^{0.5}) \quad (12)$$

En las ecuaciones 3 a 12, F representa el flujo molar de cada especie en cada corriente (1: *cracking*, 2: combustión, 3: permeado), z es la coordenada axial del reactor, A_T es el área transversal al flujo, σ_i es el perímetro total de los tubos asignados a cada sección de combustión o permeado (número de tubos por diámetro de cada tubo) y T es la temperatura de cada corriente. U es el coeficiente global de transferencia de calor entre dos secciones (*cracking* y combustión o *cracking* y permeado) de acuerdo a las correlaciones presentadas en [8], J_{H_2} es el flujo de hidrógeno permeado a través de la membrana de acuerdo a la ley de Sievert y los parámetros de permeación (Q_0 y E_{aM}) fueron extraídos de [9], r es la velocidad de reacción (de *cracking* [6] o combustión [7]) y C_P la capacidad calorífica de cada compuesto [10]. La constante de equilibrio de la reacción de *cracking* se obtuvo siguiendo los lineamientos descritos en [11]. Los balances molares de las demás especies se resolvieron de acuerdo a la estequiometría de cada reacción (Ecuaciones 1 y 2).

La simulación del diagrama de flujo del proceso se llevó a cabo en gPROMS 4.0. Las ecuaciones diferenciales del reactor multifuncional se discretizaron mediante un método de diferencias finitas centrales. Los intercambiadores de calor, el mezclador y la válvula de descompresión se resolvieron mediante balances de masa y energía, considerando cada equipo como adiabático con respecto al medioambiente. De la resolución del sistema presentado se obtienen los perfiles axiales de temperatura y concentración para cada una de las corrientes del reactor, así como las condiciones de salida de los intercambiadores de calor, la válvula y el mezclador. Se impuso un límite de entre 300 °C y 650 °C para las corrientes de *cracking* y permeado para asegurar la integridad de las membranas [9].



Resultados y discusión

La Figura 2 presenta los perfiles axiales de flujo molar de cada especie en el reactor. La Fig. 2A muestra los compuestos de la corriente de *cracking* y, adicionalmente, se incluye el caudal de H_2 en los tubos de permeado (línea verde). La Fig. 2B presenta flujos por componente en los tubos de combustión (se omite el flujo de N_2 para una mejor visualización de los perfiles). La Figura 3 reporta perfiles axiales de temperatura para cada una de las corrientes del reactor. Cabe destacar aquí que la temperatura de la corriente de entrada a los tubos de combustión surge de un mezclado adiabático de la corriente de aire a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), con la corriente de salida de la zona de *cracking* a $608\text{ }^\circ\text{C}$.

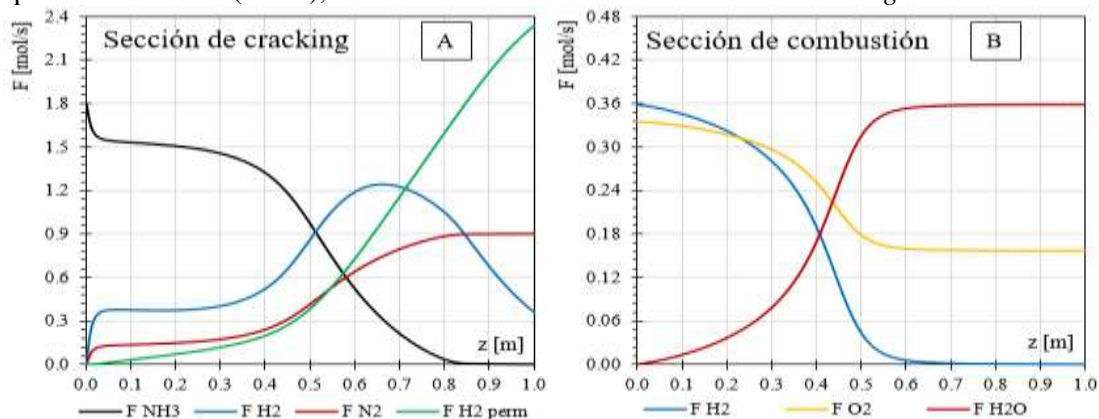


Figura 2: Perfiles axiales de flujo molar en (A) el reactor de *cracking* de amoníaco y en los tubos de hidrógeno permeado y (B) en los tubos de combustión de hidrógeno.

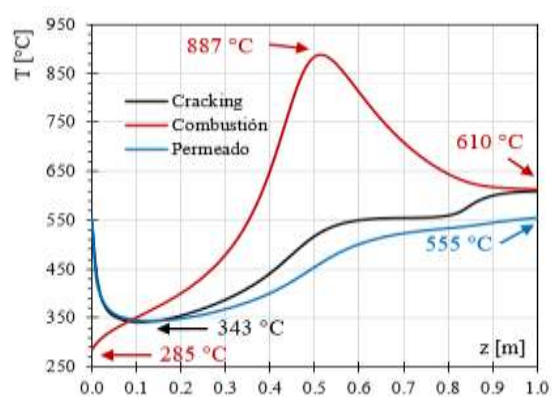
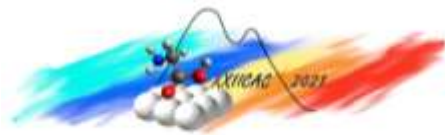


Figura 3: Perfiles de temperatura en el reactor.

De acuerdo con los resultados presentados en las Fig. 2A y 2B, puede apreciarse una rápida caída del flujo de NH_3 , de aproximadamente 15 % en los primeros 5 cm. Luego, se ralentiza hasta convertir el 20 % del amoníaco cerca del primer tercio del equipo. A partir de allí la reacción se enciende nuevamente. Finalmente, en una posición axial de aproximadamente 85 cm del reactor, la concentración de amoníaco ya se encuentra reducida a trazas. Este comportamiento por zonas está en línea con el nivel térmico a lo largo del reactor. Así, en el primer sector, la elevada temperatura de entrada conduce a una alta velocidad de reacción y se aprecia un comportamiento que podría considerarse cuasiadiabático. Como se ve en la Fig. 3, en esta zona, la endotermicidad de la reacción conduce a una fuerte caída de temperatura, llegando a un mínimo de $343\text{ }^\circ\text{C}$. Este bajo nivel térmico, sumado a la inhibición de la velocidad de reacción de consumo de amoníaco por la aparición de hidrógeno en la corriente (véase Ec. 10), conlleva a una fuerte disminución de la velocidad de reacción que se refleja en la zona amesetada del flujo de NH_3 (Fig. 2A). Luego de los primeros 10 cm del reactor, la temperatura de la corriente de combustión ya se encuentra por encima de la correspondiente a la del *cracking*, cediendo calor al lado de la reacción y es a partir de los 35 cm que la reacción vuelve a encenderse verificándose una fuerte caída en el contenido de amoníaco. La corriente de combustión alcanza un máximo de $887\text{ }^\circ\text{C}$ a los 52 cm, donde la conversión de hidrógeno ya es mayor al 90 % y el calor generado por la reacción comienza a disminuir drásticamente. Desde ese punto en adelante, el nivel térmico se equilibrará hasta su temperatura final de $610\text{ }^\circ\text{C}$.

Como se ha mencionado, la permeación de H_2 facilita la posibilidad de conseguir una conversión completa de amoníaco debido al desplazamiento del equilibrio químico. Es importante aclarar que, de no existir la permeación, la conversión de NH_3 alcanzaría un valor cercano al 99 % a la temperatura de



salida del reactor. Si bien esta conversión es elevada, el amoníaco efluente se convierte en un problema que se debe tratar (pérdida de rendimiento del proceso, necesidad de su combustión o reciclo, etc.).

Los perfiles axiales de hidrógeno y nitrógeno en la corriente de *cracking* presentan, en la primera zona, la evolución esperada de acuerdo a la estequiometría de la reacción (Ec. 1). Sin embargo, la permeación de hidrógeno a través de la membrana provoca que el caudal de este componente alcance un máximo de aproximadamente 1.24 mol/s a los 65 cm. Sin embargo, gracias al fuerte efecto de la permeación, el perfil axial del flujo de hidrógeno cae hasta un valor de salida de 0.36 mol/s, siendo el caudal de salida de la corriente de permeado de 2.34 mol/s de H₂ puro. Este comportamiento representa una recuperación del hidrógeno generado del 86.6 %, y una producción neta de 200 kg_{H₂}/día.

Debe destacarse que el H₂ sin permear (remanente en la corriente de *cracking* de salida) es la única fuente de calor del proceso completo, generado a través de la combustión en los tubos que se alternan con los de permeación, tal como se presenta en la Fig. 2B. De acuerdo con el esquema propuesto en la Fig. 1, el proceso logra la integración energética buscada ya que la corriente de escape de la combustión, a 610 °C, posee un poder calorífico suficiente para precalentar la corriente de NH₃ desde su punto de vapor saturado, ~18 °C, hasta la temperatura de ingreso al reactor (550 °C), saliendo del proceso a aproximadamente 110 °C. Por otra parte, la corriente de H₂ ultrapuro de salida a 555 °C puede utilizarse para la evaporación del amoníaco (almacenado como líquido) en el primer intercambiador de calor, abandonando el proceso a 27 °C. Como se mencionó anteriormente, el poder calorífico de la corriente de salida de la zona de *cracking* se aprovecha para el precalentamiento de la corriente de entrada a los tubos de combustión (285 °C), luego de su mezclado adiabático con aire a temperatura ambiente.

Conclusiones

Este trabajo introduce una primera propuesta para la intensificación del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro a partir de amoníaco a escalas requeridas por estaciones hidrogeneras. Se propone un diseño de reactor multifuncional de casco y tubos para una producción neta de 200 kg_{H₂}/día. La reacción de descomposición de NH₃ se llevó a cabo a una presión moderada (8 bar) y en un rango de temperaturas que satisface los límites impuestos por las membranas de Pd-Ag de purificación de H₂. El proceso propuesto logra una conversión total del NH₃ debido a la incorporación del separador de membranas que contribuye al desplazamiento del equilibrio químico. Además, se estima una recuperación del 86.6 % del H₂ producido, mientras que el remanente es utilizado como única fuente de calor para todo el proceso a través de su combustión catalítica luego de su mezcla con aire atmosférico.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de CONICET, ANPCYT y UNS para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] Organización de las Naciones Unidas; Acuerdo de París (2015).
- [2] A. I. Stankiewicz y J. A. Moulijn; Chem. Eng. Prog. (2000) 22–34.
- [3] N. Salmon and R. Bañares-Alcántara; Sustain. Energy Fuels 5(11) (2021) 2814–2839.
- [4] USA Department of Energy; Hydrogen Fueling Stations Cost. DOE Hydrogen Program Record (2020).
- [5] K. Reddi, A. Elgowainy, N. Rustagi y E. Gupta; Int. J. Hydrogen Energy 42(34) (2017) 21855–21865.
- [6] A. Gritsch; Tesis Doctoral de la Universität Stuttgart, Alemania (2008).
- [7] S. Sayas, N. Morlanés, S. P. Katikaneni, A. Harale, B. Solami y J. Gascon; Catal. Sci. Technol. 10(15) (2020), 5027–5035.
- [8] G. F. Froment, K. B. Bischoff y J. De Wilde; Chemical reactor analysis and design. John Wiley & Sons (2011).
- [9] M. E. Adrover; Tesis Doctoral de la Universidad Nacional del Sur, Argentina (2012).
- [10] C. L. Yaws; Chemical properties handbook. McGraw-Hill, 1999.
- [11] J. R. Elliott y C. T. Lira; Introductory Chemical Engineering Thermodynamics, 2nd ed. Prentice Hall (2012).