

Trabajo de Fin de Grado

Ingeniería de la Energía

Estado actual de la tecnología para el cracking de amoníaco verde

Autor: Javier Gil Gamboa

Tutor: José Alfredo Iranzo Paricio

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

Sevilla, 2024



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería de la Energía

Estado actual de la tecnología para el cracking de amoníaco verde

Autor:

Javier Gil Gamboa

Tutor:

José Alfredo Iranzo Paricio

Profesor Ayudante Doctor

Dpto. de Ingeniería Energética

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2024

Trabajo Fin de Grado: Estado actual de la tecnología para el cracking de amoníaco verde

Autor: Javier Gil Gamboa

Tutor: José Alfredo Iranzo Paricio

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2024

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis maestros

A mis compañeros

Agradecimientos

Me gustaría agradecer y dedicar este trabajo a varias personas que han hecho posible que no desista en el proceso y llegue a su fin. En primer lugar, quiero agradecer a mi tutor Alfredo, que gracias a su atención, cercanía y conocimientos me ha guiado desde antes de comenzar el trabajo, cuando unos meses antes empezó a impartirme clase en el grado y que, por el contenido de la asignatura, tuve que realizar un trabajo sobre el amoníaco como vector energético, el cual ha acabado siendo la primera piedra de este Trabajo de Fin de Grado. Quiero destacar su capacidad de adaptación a mis deseos de estudio a la hora de elegir el tema, aportando su criterio y apoyando la línea que decidiese seguir, lo que me ha permitido sacar mucho más provecho en términos de aprendizaje de lo que esperaba cuando comencé. De su mano, agradecer también a la Universidad de Sevilla, concretamente a la ETSI y a todos los profesores que pertenecen a ella, ya que, durante todo mi periodo como estudiante de grado, ha sido el lugar en el que a base de esfuerzo me han permitido estudiar y especializarme en aquello que me entusiasmaba.

Gracias también a mis padres, ya que su insistencia y apoyo día a día para que no entrase en desesperación y su perseverancia a pesar de mis reticencias les hace ser parte de este trabajo. Al igual que mis hermanos, que desde una posición más cercana a los problemas que surgen en un trabajo de este tipo al haber cursado en su momento titulaciones de ingeniería, han sido un apoyo no solo moral sino también técnico y orientativo para superar las dificultades aportando su enfoque.

Gracias a todos vosotros, este trabajo también es vuestro.

Javier Gil Gamboa

Sevilla, 2024

Resumen

El presente trabajo, realiza una revisión del estado actual de la tecnología del cracking o descomposición del amoníaco verde. Partiendo de mostrar la potencial importancia de esta sustancia como portador de hidrógeno en el marco de la transición energética, el estudio se ha centrado en el proceso de descomposición de amoníaco en el punto de uso, al tratarse de la parte menos madura en este uso del amoníaco. Mediante una revisión bibliográfica se realiza un estudio teórico de las tecnologías tanto conocidas como en fase de investigación y se realiza una descripción de los procesos y equipos necesarios que supondrían una planta industrial que realice la descomposición. Además, se muestra su viabilidad económica frente al uso directo del hidrógeno y se desglosan los inconvenientes y líneas de investigación necesarias.

Abstract

This work reviews the current state of the art of cracking technology or green ammonia decomposition. Starting from showing the potential importance of this substance as a hydrogen carrier in the framework of the energy transition, the study has focused on the ammonia decomposition process at the point of use, as this is the least mature part of this use of ammonia. By means of a bibliographic review, a theoretical study is carried out of both known technologies and those in the research phase, and a description is made of the processes and equipment necessary for an industrial plant to carry out the decomposition. In addition, its economic viability compared to the direct use of hydrogen is shown and the disadvantages and necessary lines of research are broken down.

Índice

AGRADECIMIENTOS	IX
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XIII
ÍNDICE	XV
ÍNDICE DE TABLAS	XVII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
NOTACIÓN	XXI
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 CAMBIO CLIMÁTICO	2
1.2 ENERGÍAS RENOVABLES	3
1.3 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	4
1.4 AMONÍACO COMO VECTOR ENERGÉTICO	5
1.5 OBJETIVOS DEL TRABAJO	5
2 CONTEXTO Y SITUACIÓN ACTUAL. HIDRÓGENO Y AMONÍACO	7
2.1 HIDRÓGENO	7
2.1.1 <i>Hidrógeno</i>	7
2.1.2 <i>Usos</i>	11
2.1.3 <i>Previsiones</i>	13
2.1.4 <i>Problemas</i>	14
2.1.5 <i>Marco Normativo y estratégico</i>	16
2.2 AMONÍACO	18
2.2.1 <i>Producción</i>	18
2.2.2 <i>Usos</i>	20
2.2.3 <i>Sistema y capacidad actual</i>	21
2.2.4 <i>Uso como vector energético</i>	22
3 CRACKING DEL AMONÍACO	27

3.1	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	27
3.2	CRACKING CATALÍTICO	27
3.2.1	<i>Sistemas de alimentación</i>	27
3.2.2	<i>Reactor</i>	33
3.2.3	<i>Sistema de enfriamiento – Unidad de purificación</i>	37
3.2.4	<i>Problemas</i>	38
3.2.5	<i>Diagrama de planta</i>	39
3.3	OTRAS POSIBILIDADES DEL CRACKING	40
3.3.1	<i>Descomposición térmica</i>	40
3.3.2	<i>Electrólisis del amoníaco</i>	40
3.3.3	<i>Plasma de baja temperatura</i>	41
3.3.4	<i>Descomposición fotocatalítica</i>	42
3.3.5	<i>Reformado de amoníaco</i>	43
3.3.6	<i>Comparación de las tecnologías de craqueo</i>	44
3.4	PROCESO EN TÉRMINOS ENERGÉTICOS	45
3.5	PROYECTOS ACTUALES	46
3.6	ANÁLISIS ECONÓMICO	47
4	CONCLUSIONES	51
	REFERENCIAS	53
	ÍNDICE DE CONCEPTOS	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características principales de los tipos de electrolizadores disponibles y en desarrollo. [8]	11
Tabla 2. Comparativa entre los tipos de pilas de combustible. [10]	13
Tabla 3: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Densidad de hidrógeno	22
Tabla 4: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Estado físico y condiciones de almacenamiento	23
Tabla 5: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Infraestructura	23
Tabla 6: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Transporte	23
Tabla 7: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Conversión y uso	24
Tabla 8: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Impacto ambiental	24
Tabla 9. Comparativa de los tipos de almacenamiento de amoníaco. [25]	32
Tabla 10. Comparativa de aspectos principales de los reactores estudiados.	37
Tabla 11. Comparación de las ventajas y desventajas de las tecnologías de craqueo.	45
Tabla 12. Desglose de los costes estimados por el estudio citado. [37]	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Evolución del consumo mundial. [1]	1
Figura 2: Emisiones GEI en Gt de CO2 equivalente. Fuente: Climate Watch. [2]	3
Figura 3: Incremento de la potencia FV instalada. Fuente: Solar Power Europe. [3]	4
Figura 4. Previsión de las fuentes de producción de amoníaco. [21].	19
Figura 5. Previsión de la evolución de costes de producción de amoníaco. [21]	19
Figura 6. Demanda esperada del amoníaco. [21].	20
Figura 7: Producción y consumo por regiones año 2020. [23]	21
Figura 8: Puertos de importación y exportación de amoníaco a nivel mundial. [24]	22
Figura 9. Esquema del sistema de enfriamiento de un tanque de almacenamiento semirrefrigerado.	29
Figura 10. Esquema del sistema de enfriamiento de un tanque de almacenamiento totalmente refrigerado.	30
Figura 11. Precio frente a GWP de los elementos de la tabla periódica. [31]	35
Figura 12. Diagrama de ejemplo de una planta de cracking catalítico	39
Figura 13. Esquema de la descomposición fotocatalítica del amoníaco [43]	43

Notación

GEI	Gases de efecto invernadero
GHG	Gases de efecto invernadero
IEA	Agencia Internacional de la Energía
FV	Fotovoltaica
COP	Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
ONU	Organización de las Naciones Unidas
EU	Unión Europea
ADNOC	Compañía nacional de petróleo de Abu Dhabi
AEAR	Asociación Española del Amoníaco Renovable
CNH ₂	Centro Nacional del Hidrógeno
ISO	Organización Internacional de Normalización
STP	Condiciones de temperatura y presión estándar
GWP	Potencial de calentamiento global
LCOH	Coste normalizado del hidrógeno
TPM	Tasa de política monetaria
TRL	Nivel de madurez tecnológica
GLP	Gas licuado del petróleo

DRI	Reducción directa del hierro
SCR	Reducción selectiva catalítica
DBD	Descarga de barrera dieléctrica
PSA	Absorción por oscilación de presión
HEM	Membrana de intercambio de hidróxido
PEM	Membrana de electrolito polimérico
SOEC	Celda electrolizadora de óxido sólido
SOFC	Pila de combustible de óxido sólido
AFC	Pila de combustible alcalina
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico
CCS	Captura y almacenamiento de carbono
FCEV	Coche eléctrico de pila de combustible
NH ₃	Representación del amoníaco
CO ₂	Representación del dióxido de carbono
CO	Representación del monóxido de carbono o gas de síntesis
CH ₄	Representación del metano
N ₂ O	Representación del óxido nitroso
H ₂ O	Representación del agua
H ₂	Representación del hidrógeno diatómico
HC	Representación de los hidrocarburos
Ni	Representación del níquel
Ru	Representación del rutenio
C	Representación del carbono
Pt	Representación del platino
Fe	Representación del hierro
Co	Representación del cobalto
Mo	Representación del cobalto
Pd	Representación del paladio
Ag	Representación de la plata

Ir	Representación del iridio
O ₂	Representación del oxígeno diatómico
N ₂	Representación del nitrógeno diatómico
KOH	Representación del hidróxido de potasio
NaOH	Representación del hidróxido de sodio
CO(NH ₂) ₂	Representación de la urea
NH ₄ NO ₃	Representación del nitrato de amonio
(NH ₄) ₂ SO ₄	Representación del sulfato de amonio
HNO ₃	Representación del ácido nítrico
N ₂ H ₄	Representación de la hidrazina
NO _x	Representación de los óxidos de nitrógeno
MX _m	Representación de hidruro metálico
MgCl ₂	Representación del cloruro de magnesio
CaCl ₂	Representación del cloruro de calcio
TiO ₂	Representación del óxido de titanio
OH	Representación del radical hidróxilo
M(NH ₃) _n X _m	Representación de amina metálica
Mg(NH ₃) ₆ Cl ₂	Representación del cloruro de hexaminamagnesio (II)
Ca(NH ₃) ₈ Cl ₈	Representación del octaaminocalcio (II) octacloruro
Al ₂ O ₃	Representación del óxido de aluminio
La ₂ O ₃	Representación del óxido de lantano
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Representación de soportes de cerio-circonio
Ni/Al ₂ O ₃	Representación de alúmina basada en níquel
Ru/Al ₂ O	Representación de alúmina basada en rutenio
Pt/Al ₂ O ₃	Representación de alúmina basada en platino
Fe/Al ₂ O ₃	Representación de alúmina basada en hierro
Co/Al ₂ O ₃	Representación de alúmina basada en cobalto
ΔH	Calor liberado en la reacción
°C	Grados centígrados, unidad de temperatura

bar	Bar, unidad de presión
atm	Atmósfera, unidad de presión
V	Voltio, unidad de voltaje eléctrico
PC	Poder calorífico
MJ kg ⁻¹	Megajulios por kilogramo. Unidad de energía por unidad de masa.
MJ L ⁻¹	Megajulios por litro. Unidad de energía por unidad de volumen.
kJ L ⁻¹	Kilojulios por litro. Unidad de energía por unidad de volumen
Kg H ₂ m ⁻³	Kilogramos de hidrógeno por metro cúbico. Unidad de masa de H ₂ por volumen
Mol	Unidad del SI de cantidad de sustancia
Mt	Megatonelada (10 ⁶ toneladas). Unidad de masa
Gt	Gigatoneladas (10 ⁹ toneladas). Unidad de masa
kt	Kilotoneladas (10 ³ toneladas). Unidad de masa
tm	Toneladas métricas
g	Gramo. Unidad de masa
g CO ₂ equiv	Gramos de CO ₂ equivalentes.
GW	Gigavatios (10 ⁹ vatios). Unidad de potencia
mm	Milímetros (10 ⁻³ metros). Unidad de longitud

1 INTRODUCCIÓN

Desde la revolución industrial en el siglo XIX el consumo de energía y en consecuencia las emisiones contaminantes han ido en un continuo aumento hasta el día de hoy. Los descubrimientos tecnológicos y el consumismo creciente de la sociedad han provocado que nos encontremos a día de hoy con la necesidad de abordar el problema del cambio climático.

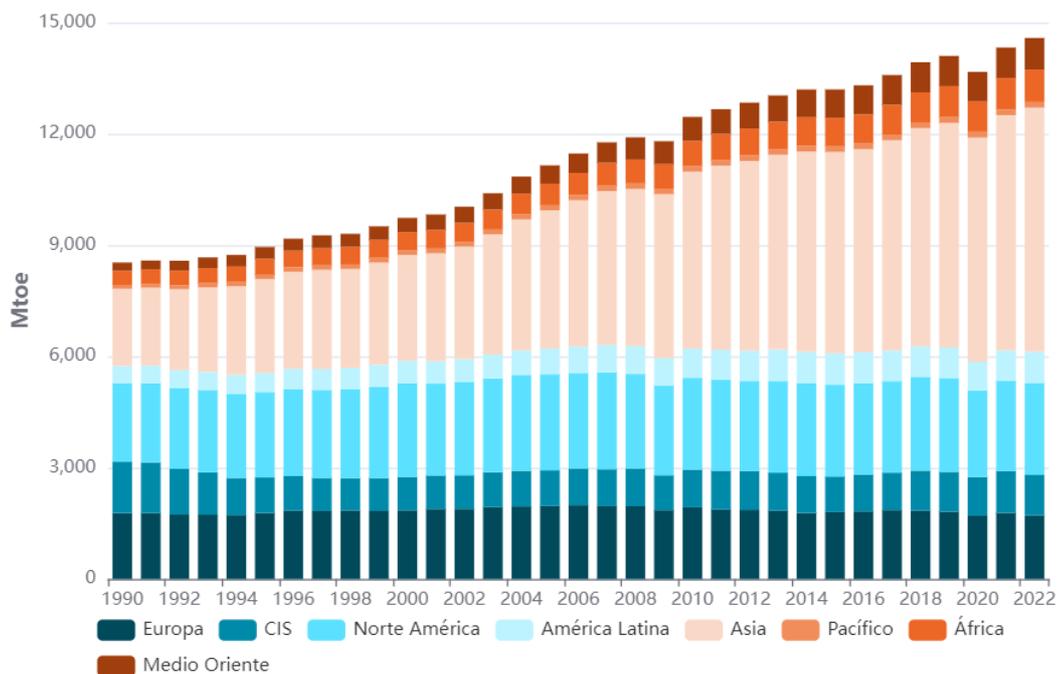


Figura 1: Evolución del consumo energético mundial. [1]

La transición energética se ha convertido en un tema de creciente relevancia en el panorama global, impulsada por la necesidad de abordar los desafíos relacionados con el cambio climático, la seguridad energética y la sostenibilidad a largo plazo. Concretamente, la transición energética implica el cambio gradual de los sistemas de energía tradicionales, basados principalmente en combustibles fósiles, hacia fuentes de energía más limpias, renovables y sostenibles.

Las energías renovables presentan un papel importante en esta transición. La energía solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y biomasa ofrecen energía ilimitada y libre de emisiones de efecto invernadero, además de una diversificación de las fuentes energéticas y por lo tanto una reducción de la dependencia de los recursos no renovables y geopolíticamente volátiles.

Sin embargo, a pesar de su importancia y potencial, también presentan ciertas limitaciones que hay que afrontar para alcanzar los objetivos marcados. Una de las limitaciones más destacada es la intermitencia, variabilidad e imprevisibilidad a medio plazo de la generación de energía renovable, ejemplificado en la energía solar y eólica que depende directamente de las condiciones climáticas y ambientales.

Sumado a esto, la necesidad de almacenamiento de energía y lo costoso que es para las citadas energías renovables, requieren la necesidad de que otras fuentes de energía aparezcan dentro de la solución necesaria para llevar a cabo una transición energética exitosa.

1.1 Cambio Climático

El cambio climático se define como el conjunto de alteraciones en los patrones climáticos a largo plazo del planeta, que se manifiestan principalmente con el aumento de la temperatura global, cambios en los patrones de precipitaciones, derretimiento de los glaciares y el hielo polar, además de una mayor frecuencia e intensidad de fenómenos meteorológicos extremos como huracanes, sequías y olas de calor.

Este fenómeno ocurre por el aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, producto de las actividades humanas que se han intensificado desde la Revolución Industrial y que van en continuo aumento.

Estos gases de efecto invernadero, CO₂, CH₄, N₂O y vapor de agua principalmente, se diluyen temporalmente en la troposfera y absorben y reemiten en todas las direcciones radiación infrarroja proveniente de la tierra, lo que provoca la retención dentro de la atmósfera de una parte de radiación que sin esos gases no ocurriría. Este proceso de absorción y reemisión es lo que provoca el aumento de la temperatura global.

Las causas principales de la presencia de estos gases de efecto invernadero, se resumen, en primer lugar, en el uso de los combustibles fósiles, carbón, petróleo y gas natural, en los que se ha basado el desarrollo industrial y económico global, y que emiten esencialmente CO₂, gas principal de efecto invernadero. Por otro lado, destacan la deforestación, al provocar la eliminación de bosques que actúan como sumideros de carbono en la absorción de CO₂, y las prácticas agrícolas y ganaderas con el uso de fertilizantes sintéticos.

Historical GHG emissions

CLIMATEWATCH

Data source: Climate Watch; Location: World; Sectors/Subsectors: Total including LUCF; Gases: All GHG; Calculation: Total; Show data by Sectors.

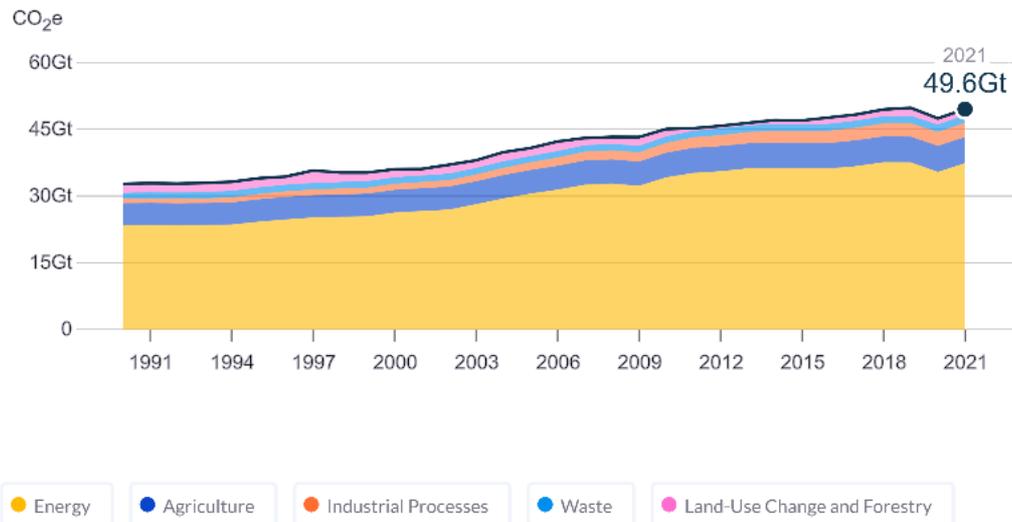


Figura 2: Emisiones GEI en Gt de CO₂ equivalente. Fuente: Climate Watch. [2]

Para mitigar los efectos del cambio climático, se han llevado a cabo numerosos esfuerzos internacionales. El Acuerdo de París de 2015 es uno de los más relevantes, en el que más de 190 países se comprometieron a limitar el calentamiento global a menos de 2 °C por encima de los niveles preindustriales, con el objetivo ideal de no superar los 1.5 °C. Este acuerdo se resumía en una drástica reducción en el uso de combustibles fósiles y un impulso hacia la adopción de tecnologías limpias y sostenibles.

Posterior a ese acuerdo, multitud de países, principalmente la Unión Europea ha apostado por políticas energéticas orientadas al impulso de las energías renovables como principal motor del cambio a un sistema más sostenible.

En este contexto de lucha contra el cambio climático, la transición hacia energías renovables se ha convertido en una prioridad global. Fuentes de energía como la solar, la eólica y la hidroeléctrica se han posicionado como opciones sostenibles que reducen la dependencia de los combustibles fósiles. No obstante, estas fuentes presentan retos, como la intermitencia y la necesidad de soluciones para el almacenamiento de energía, que aseguren un suministro constante, fiable y con capacidad de adaptación a la demanda.

1.2 Energías Renovables

Las energías renovables son fuentes de energía que se obtienen de recursos naturales que se regeneran de manera continua y sostenible, a diferencia de los combustibles fósiles que son finitos y liberan grandes cantidades de gases de efecto invernadero. Las renovables desempeñan un papel crucial en la transición hacia un modelo energético más limpio y sostenible.

Destacan principalmente por su potencial, nivel de desarrollo de las tecnologías y disponibilidad la energía solar fotovoltaica, la eólica y la hidroeléctrica.

En cuanto a las dos primeras, el sol y el viento son fuentes inagotables de energía y disponibles en buena parte de la superficie terrestre. Ambas, aunque especialmente la fotovoltaica, están en un nivel de desarrollo tecnológico que las hace ser competitivas en el mercado eléctrico y se encuentran en continuo crecimiento. Tal y como se observa en la Figura 3, la energía solar fotovoltaica está ganando importancia en términos de potencia instalada a nivel mundial y aunque es competitiva y limpia, los problemas de intermitencia del recurso y en consecuencia de la producción hacen que su importancia esté limitada dentro de la producción eléctrica.

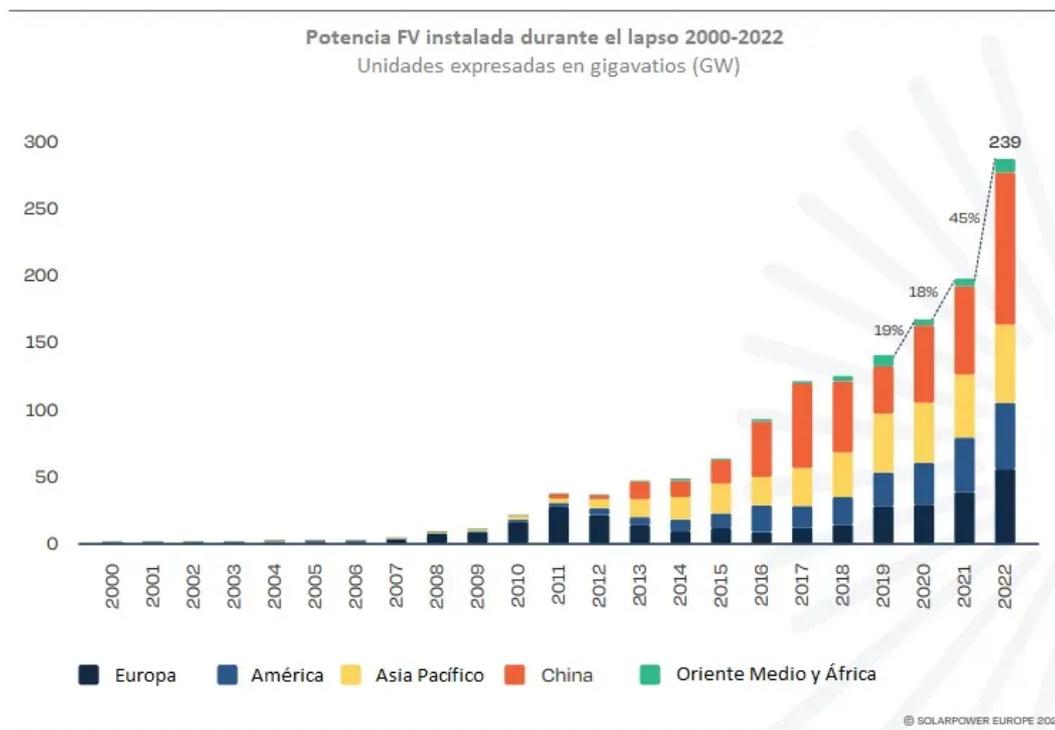


Figura 3: Incremento de la potencia FV instalada. Fuente: Solar Power Europe. [3]

Dentro de las energías renovables disponibles encontramos también la hidroeléctrica. Las centrales hidroeléctricas, a diferencia de las fotovoltaicas y eólicas, cuentan con una tecnología madura y limitan en gran medida los problemas de intermitencia e imprevisibilidad, permitiendo una producción ajustable al mercado y a los picos de demanda. Sin embargo, su potencial se ve limitado por, además del impacto ambiental, la necesidad de unas condiciones geográficas e hidrográficas concretas y restrictivas. Esto lo hace ser una solución parcial.

1.3 Hidrógeno como Vector Energético

En este marco, como parte de la solución al problema de sustituir los combustibles fósiles aparece el hidrógeno como candidato a ocupar ciertos usos, como combustible, como almacenamiento de energía y como generador de energía eléctrica.

El hidrógeno es el elemento químico más abundante en el universo y tiene propiedades únicas que lo hacen fundamental en diversos campos científicos, industriales y energéticos. Normalmente no se encuentra en su forma libre en la naturaleza, sino que lo podemos encontrar en el agua (H₂O) o en hidrocarburos (HC) por lo que para su uso requerirá de una extracción previa.

El hidrógeno es un portador de energía altamente eficiente debido a su alta densidad de almacenamiento de energía gravimétrica de 120 MJ kg^{-1} y su naturaleza libre de carbono en aplicaciones de conversión de energía [4]. Sin embargo, el hidrógeno gaseoso tiene una densidad de energía volumétrica significativamente menor de $9,8 \text{ kJ L}^{-1}$ a temperatura y presión estándar (STP) que los combustibles fósiles convencionales ($31,7 \text{ MJ L}^{-1}$ para gasolina y $15,8 \text{ MJ L}^{-1}$ para metanol a (STP)). Esto hace que el hidrógeno gaseoso sea difícil de utilizar como portador de energía a larga distancia, ya que el transporte de grandes cantidades de hidrógeno gaseoso aún no es económicamente viable.

Es un elemento químico con propiedades únicas que lo convierten en un recurso importante en una variedad de aplicaciones. Su abundancia al ser el elemento más cuantioso en el universo, su versatilidad ya que puede utilizarse como combustible en una variedad de aplicaciones, incluidos vehículos de hidrógeno, generación de electricidad, calefacción, procesos industriales y almacenamiento de energía y su bajo impacto ambiental puesto que cuando se quema, el hidrógeno produce agua como único subproducto, lo convierte en una opción atractiva como combustible limpio en comparación con los combustibles fósiles, que emiten gases de efecto invernadero y contaminantes.

1.4 Amoníaco como Vector Energético

El hidrógeno presenta como principales desafíos la dificultad y el coste de ser transportado y almacenado, debido principalmente a su baja densidad de energía volumétrica que provoca la necesidad de ser almacenado a altas presiones o en contenedores de grandes dimensiones.

Ante este problema de viabilidad y coste, aparece el amoníaco como vector energético, formándose a partir de hidrógeno verde en la planta de producción mediante el proceso Haber-Bosch, obteniendo amoníaco verde, para luego ser transportado o almacenado y finalmente crackeado en el destino para obtener de nuevo hidrógeno en el lugar de uso final de éste.

El uso del amoníaco se plantea por el alto contenido de hidrógeno (17,8% en peso), acompañado de una densidad volumétrica de $121 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-3}$ a 10 bar, y, porque puede licuarse a una temperatura razonable ($-33,34 \text{ }^\circ\text{C}$) a presión atmosférica o licuarse a baja presión, 8.6 bar a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas condiciones lo convierten en un potencial candidato para resolver ciertos problemas de almacenamiento y transporte de hidrógeno.

La opción que se plantea se resume en, producir hidrógeno verde, con él y mediante el proceso Haber-Bosch, obtener amoníaco verde, ser almacenado o transportado, y, en el lugar y momento de uso, realizar la descomposición o cracking del amoníaco para obtener hidrógeno de nuevo. Este último paso de descomposición del amoníaco será el objeto de estudio de este trabajo.

1.5 Objetivos del trabajo

En el marco de la transición energética, el presente trabajo, tiene como objetivo, en primer lugar, mostrar la importancia del amoníaco como solución a los problemas de almacenamiento y transporte de hidrógeno verde, para luego centrarse en el proceso menos estudiado de este uso del amoníaco, su descomposición para obtener hidrógeno en el punto de uso, proceso conocido como cracking de amoníaco.

De esta manera, se hará un recorrido por la transición energética en la que nos encontramos, centrándonos en el hidrógeno, su importancia, los inconvenientes que presenta, como el amoníaco puede afrontarlos y su situación actual.

El objeto de estudio principal será realizar una revisión del conocimiento actual del proceso de cracking de amoníaco, desglosando las tecnologías disponibles y en fase de estudio, analizando las ventajas competitivas y los puntos a mejorar que presentan, además de tratar de mostrar una visión general de lo que conllevaría una planta industrial de este proceso. Para ello se realizará una recopilación de estudios y artículos científicos acerca del tema.

2 CONTEXTO Y SITUACIÓN ACTUAL.

HIDRÓGENO Y AMONÍACO

2.1 Hidrógeno

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica. Es el elemento químico más ligero, con una densidad mucho menor que la del aire, ya que su átomo está formado por un protón y un electrón, y en su forma diatómica es estable (H_2).

En condiciones normales, se encuentra en estado gaseoso tratándose de un gas incoloro, inodoro e insípido y que además se suele encontrar formando compuestos, combinado en agua (H_2O), hidrocarburos o compuestos orgánicos.

En cuanto a sus propiedades, hablamos de un gas altamente reactivo, con un poder calorífico superior muy alto (141.9 MJ/kg) que en su combustión en presencia de oxígeno produce únicamente agua, tratándose así de un combustible limpio. Su ligereza provoca una densidad volumétrica bastante baja, de apenas 0.09 kg/m^3 a 0°C y presión ambiente, por lo que será un aspecto importante a tener en cuenta para determinar sus usos.

2.1.1 Hidrógeno

Según la Revisión Global del Hidrógeno realizada por la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [5], la demanda mundial de hidrógeno alcanzó los 97 Mt en el año 2023, un aumento del 2,5% en comparación con 2022. La demanda es principalmente del sector de refinación y químico, y prácticamente en su mayoría, este hidrógeno ha sido producido a partir de combustibles fósiles, apenas el 1% pertenece al de bajas emisiones, es decir, lo conocido como hidrógeno verde.

Actualmente, producir hidrógeno renovable tiene aproximadamente entre 1.5 y 6 veces más costes que producirlo sin restricciones a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, en las fases más bajas de la cadena de valor, para los consumidores, ese sobrecosto es mucho menor. Por ejemplo, en el acero producido para vehículos eléctricos con hidrógeno renovable, es aproximadamente un 1%, sin embargo, la aceptación de esos sobrecostos varía considerablemente en función del producto.

Se distinguen principalmente tres posibilidades de producción de hidrógeno: reformado de gas natural (hidrógeno gris), reformado de gas natural con captura de CO_2 (hidrógeno azul), y electrólisis (hidrógeno verde).

2.1.1.1 Hidrógeno gris - Reformado de gas natural

Desde principios del siglo XX, el reformado con vapor de gas natural ha sido el método de producción de hidrógeno a gran escala. El gas natural, compuesto mayoritariamente por metano (CH_4), reacciona a altas temperaturas (700-1000°C) y presiones intermedias (3-25 bar) con vapor de agua, produciendo así vapor de agua y gas de síntesis (CO). El calor necesario para alcanzar la temperatura necesaria de reacción se obtiene de la combustión del propio gas natural.



El gas de síntesis o syngas, es utilizado para la producción de numerosas moléculas en la industria química, por lo que, si el objetivo de reformar el metano es conseguir hidrógeno, se añade un segundo proceso para optimizarlo denominado “water gas shift” que consiste en hacer reaccionar el gas de síntesis obtenido con vapor de agua para obtener más hidrógeno y dióxido de carbono.



Por tanto, la reacción global del proceso será:



En resumen, para este proceso tendremos emisiones de CO_2 , por la propia reacción, y de CH_4 , por ineficiencias o pérdidas en el proceso, ambos gases de efecto invernadero. A continuación, se pondrán en valor las emisiones de este proceso, calculadas en kg CO_2 equivalente.

- Proceso de reformado de gas natural

Se toman como datos: $PC_{H_2} = 0.286 \text{ MJ/mol}$

$$\frac{1 \text{ mol } H_2}{0.286 \text{ MJ}_{H_2}} * \frac{1 \text{ mol } CO_2}{4 \text{ mol } CH_4} * \frac{44 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 38.5 \frac{\text{g}CO_2}{\text{MJ}_{H_2}} \quad (2-4)$$

- Aporte de energía para reformado: Combustión de gas natural.

Datos:

$$\text{Energía necesaria para el proceso} = 0.18 \text{ MJ } CH_4/\text{mol } H_2 ;$$

$$PC (CH_4) = 0.89 \text{ MJ/mol } CH_4$$



$$\frac{1 \text{ mol } CH_4 = \text{mol } CO_2}{0.89 \text{ MJ}_{CH_4}} * 44 \frac{\text{g } CO_2}{\text{MJ}_{CH_4}} * 0.18 \frac{\text{MJ}_{CH_4}}{\text{mol } H_2} * \frac{1 \text{ mol } H_2}{0.286 \text{ MJ}_{H_2}} = 31.5 \frac{\text{g } CO_2}{\text{MJ}_{H_2}} \quad (2-6)$$

- Aporte de energía para producción, procesado y transporte de gas natural.

Habitualmente se supone 7.5% de las emisiones directas del reformado de gas natural y de la combustión de gas natural necesaria.

$$0.75 * \left(38.5 \frac{\text{g } CO_2}{\text{MJ}_{H_2}} + 31.5 \frac{\text{g } CO_2}{\text{MJ}_{H_2}} \right) = 5.3 \frac{\text{g } CO_2}{\text{MJ}_{H_2}} \quad (2-7)$$

En total obtenemos unas emisiones de CO₂ por el reformado de gas natural de 75.3 g CO₂/MJ_{H₂}

- Emisiones de metano (CH₄). Fugas.

En el proceso de extracción las fugas se estiman en un 2.6 % de la producción de gas y en el almacenamiento y transporte, un 0.8 %, haciendo un total del 3.4 % del gas natural utilizado.

$$GWP(CH_4) = 86 \text{ g } CO_2 \text{ equiv} / \text{g } CH_4$$

$$\begin{aligned} & 75.3 \frac{\text{g } CO_2}{\text{MJ}_{H_2}} * \frac{1 \text{ mol } CO_2 = 1 \text{ mol } CH_4}{44 \text{ g } CO_2} * \frac{16 \text{ g } CH_4}{1 \text{ mol } CH_4} * 0.034 = \\ & = 0.9 \frac{\text{g } CH_4}{\text{MJ}_{H_2}} * \frac{86 \text{ g } CO_2 \text{ equivalente}}{1 \text{ g } CH_4} = 77.4 \frac{\text{g } CO_2 \text{ equivalente}}{\text{MJ}_{H_2}} \end{aligned} \quad (2-8)$$

Por lo tanto, las emisiones totales de CO₂ equivalente para el proceso de reformado con vapor de gas natural, serán aproximadamente de 153 g CO₂ equivalente /MJ_{H₂}, lo cual lo convierte en un proceso con emisiones considerables de gases de efecto invernadero.

2.1.1.2 Hidrógeno azul- Reformado con captura de CO₂

En la búsqueda de reducir las emisiones en la producción de hidrógeno, aparece como alternativa el hidrógeno azul. Este consiste en añadir al reformado tradicional con vapor de gas natural, la captura y almacenamiento de CO₂.

El principal método utilizado para la captura de CO₂ es la absorción química con aminas. Se produce al pasar la corriente de salida a través de soluciones químicas (con aminas) que forman enlaces químicos con el CO₂. El absorbente cargado, se somete a calentamiento (>100°C) en la columna de desorción para liberar el CO₂ y regenerar el absorbente.

Este proceso posee una alta selectividad y la capacidad de capturar CO₂ en concentraciones bajas además de tratarse de una tecnología madura. En el plano contrario, como aspectos no favorables presenta los siguientes aspectos:

- Alto consumo energético para regenerar el solvente y desgaste de este por las impurezas del gas.

- Con la captura de CO₂ se consigue que no lleguen a la atmósfera las emisiones de CO₂ del reformado de vapor. Sin embargo, las emisiones de metano (CH₄) continúan presentes y por tanto no se trata de un proceso de producción libre de emisiones. Como se demuestra en el apartado anterior, las emisiones medidas en gramos de CO₂ equivalentes, aproximadamente la mitad se deben al metano, por lo que seguiría habiendo unas emisiones de gas de efecto invernadero considerables y que difícilmente se podrían reducir.
- El CO₂ que se captura se puede comprimir para su transporte en forma líquida, sin embargo, se presenta el dilema de su posterior utilización. El destino del dióxido de carbono obtenido puede ser:
 - La industria de las bebidas gaseosas.
 - Invernaderos.
 - Procesos de hidrogenación de CO₂ para producir compuestos de interés industrial como metanol.
 - Inyectarlo en rocas porosas bajo tierra.

Estos destinos del CO₂, no dejan de ser soluciones parciales o temporales. Parciales por la limitada demanda de CO₂ de las industrias y soluciones temporales como inyectarlo en rocas, porque el CO₂ no es eliminado, sino reubicado, y en un tiempo indefinido, que puede considerarse largo si selecciona correctamente el emplazamiento, ese dióxido de carbono seguiría estando y podría aparecer de nuevo.

Esto convierte al hidrógeno azul en una solución parcial, ya que, aunque se puede considerar más limpia en cuanto a emisiones que el hidrógeno gris tradicional, presenta una serie de inconvenientes a abordar. Por ello, no son excesivos los proyectos de plantas que producen H₂ azul hoy en día, donde destacan una planta de Shell (Alberta, Canadá) en fase de desarrollo avanzado [6] y otra de Air Products (Texas, USA) que para 2026 se espera que esté en funcionamiento con la capacidad de producir 1.4 millones de toneladas de H₂ al año. [7]

2.1.1.3 Hidrógeno verde – Electrólisis

A diferencia del hidrógeno azul o gris, el hidrógeno verde no emite dióxido de carbono (CO₂) durante su producción. Esto lo convierte en un combustible limpio si es producido mediante la electrólisis del agua con electricidad generada a partir de fuentes renovables como la solar fotovoltaica o la eólica.

La electrólisis del agua consiste en descomponer las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno utilizando electricidad como fuente de energía. Concretamente, el agua (H₂O) se introduce en un electrolizador, un dispositivo que contiene dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por una membrana. Cuando se aplica una corriente eléctrica, las moléculas de agua se dividen: el oxígeno se libera en el ánodo y el hidrógeno en el cátodo. Este último se recolecta en estado gaseoso y puede ser comprimido o almacenado para diferentes aplicaciones.

Para que se trate de un proceso libre de emisiones directas, la energía eléctrica necesaria para el proceso debe provenir de fuentes renovables, que asegure que no haya emisiones de carbono en la cadena de producción.

En cuanto a los electrolizadores, hay varias tecnologías disponibles o en proceso de desarrollo actualmente:

Características/ Tipo	PEM (membrana de intercambio de protones)		
	Alcalinos	SOEC (de óxido sólido)	
Electrolito	Solución líquida de KOH o NaOH	Sólido polimérico, membrana de intercambio de protones	Sólido cerámico
Temperatura de trabajo	Baja (20 - 80°C)	Moderada (20 - 200°C)	Alta (700 - 1000°C)
Tecnología	Tecnología madura y utilizada	Comercialización a corto plazo	A escala de laboratorio
Coste instalación	Materiales económicos	Coste elevado por materiales como platino e iridio en los electrodos	Coste elevado por materiales resistentes a alta temperatura
Coste operativo	Bajo coste operativo	Moderado	Coste elevado y vida útil limitada por las altas temperaturas de trabajo
Eficiencia	59-70%	65-82%	Cercana al 100%
Adaptabilidad	Poco adaptable a fluctuaciones	Respuesta rápida a variaciones de la energía eléctrica	Poco adaptable a fluctuaciones
Densidad energética	Baja	Alta	Muy alta
Aplicaciones	Industrias con necesidad de producción estable y de gran escala	Ideal para ser integrado con energías renovables con intermitencia	Procesos industriales con recuperación de calor residual

Tabla 1. Características principales de los tipos de electrolizadores disponibles y en desarrollo. [8]

En cuanto a los desafíos que presenta el hidrógeno verde, nos encontramos con sistemas de producción de alto coste operativo, mayor que en el caso del hidrógeno azul o gris principalmente por el precio de los electrolizadores. Según BloombergNEF en 2023, el coste de producción del hidrógeno gris estaba entre 0.98 y 2.93 \$/kg, en el hidrógeno azul con captura de carbono entre 1.8 y 4.7 \$/kg y en el caso del hidrógeno verde mediante electrólisis con energías renovables, el precio oscilaba entre 4.5 y 12 \$/kg. [9]

Por otro lado, aparte de los costes de producción, actualmente la infraestructura para distribución y almacenamiento de H₂ es limitada por lo que requiere de inversiones significativas en nuevas infraestructuras.

2.1.2 Usos

2.1.2.1 Tradicionales

El hidrógeno ha tenido usos tradicionales en la industria durante décadas, pero en la actualidad se están desarrollando nuevas aplicaciones impulsadas por la transición energética y la búsqueda de soluciones sostenibles.

- Producción de amoníaco. Mediante el proceso Haber-Bosch se hace amoníaco para la industria química, principalmente para la fabricación de fertilizantes.

- Refinación de petróleo. Se utiliza en el refinado de petróleo para reducir el contenido de azufre, nitrógeno o compuestos metálicos en combustibles fósiles mediante el hidrotratamiento, para mejorar su calidad mediante el hidrocraqueo (combinar el hidrógeno con hidrocarburos pesados para hacerlos más ligeros de mejor calidad), y para cumplir las normativas ambientales al reducir la generación de emisiones nocivas.
- Producción de metanol. Utilizado como reactivo clave en el proceso de síntesis en el gas de síntesis (mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono principalmente en proporciones establecidas)
- Propulsión espacial. Se utiliza el hidrógeno líquido como combustible para cohetes, debido a su alta densidad energética y eficiencia.
- Hidrogenación de aceites. Aparece en procesos industriales para convertir aceites vegetales en grasas sólidas como la margarina.

2.1.2.2 Nuevos usos emergentes

- Electrificación. Generación de electricidad en áreas remotas mediante pilas de combustible, las cuales, a través de una reacción electroquímica, convierten la energía química del hidrógeno directamente en energía eléctrica.

En este proceso se introduce el hidrógeno en el ánodo, donde se separa en protones y electrones; los electrones viajarán por un circuito externo generando electricidad mientras que los protones atravesarán la membrana catalítica para llegar hasta el cátodo. En el cátodo, los protones, electrones y el oxígeno añadido se combinan para formar agua como único subproducto.

Existen varios tipos de pilas de combustible, que podremos analizar en la siguiente tabla de comparación:

Tipo de pila de combustible	Electrolito	T ^a de operación	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
PEM - Membrana de intercambio de protones	Membrana polimérica (Nafion)	60 – 100 °C	Alta densidad de potencia Respuesta rápida Baja temperatura	Sensibles a la pureza del H ₂ Coste	Vehículos de hidrógeno Aplicaciones portátiles
SOFC – Óxido sólido	Cerámica (óxido de zirconio)	700 – 1000 °C	Alta eficiencia Con H ₂ o gases alternativos (CH ₄)	Altas temperaturas Arranque lento, necesita un uso estacionario	Generación de energía estacionaria, cogeneración o plantas industriales
AFC - Alcalinas	Hidróxido alcalino (KOH)	50 – 250 °C	Buena eficiencia Económicas	Sensibles a la pureza del H ₂	Aplicaciones espaciales

PAFC (Ácido Fosfórico)	Ácido fosfórico	150 – 200 °C	Larga vida útil Robusta	Peor eficiencia que los otros tipos	Generación de energía estacionaria Aplicaciones industriales
-------------------------------	-----------------	--------------	----------------------------	-------------------------------------	---

Tabla 2. Comparativa entre los tipos de pilas de combustible. [10]

- Almacenamiento de energía renovable. Como vector energético para almacenar la energía eléctrica producida en plantas de producción renovable eólicas o fotovoltaicas. Con los excedentes de la producción de este tipo de plantas, utilizar esa energía eléctrica para producir hidrógeno mediante electrólisis, posteriormente almacenar físicamente ese hidrógeno, para posteriormente, en el momento que se requiera, reconvertirlo a electricidad con el uso de las pilas de combustible.

El almacenamiento físico de hidrógeno se puede realizar de diferentes maneras. En primer lugar, en tanques de alta presión, almacenando este en forma gaseosa, en segundo lugar, a bajas temperaturas en estado líquido criogénico, y, en tercer lugar, en materiales sólidos como hidrocarburos.

Mención aparte recibe la opción de almacenamiento en forma de amoníaco, produciéndolo mediante el proceso Haber-Bosch para luego crackearlo en el momento de uso. Ese proceso de crackeo o descomposición del amoníaco será el objeto de estudio de este trabajo, del que hablaremos en los siguientes apartados.

- Transporte libre de emisiones, utilizando vehículos eléctricos con pila de combustible (FCEV).
- Calefacción. Sustitución del gas natural en sistemas de calefacción tanto doméstica como industrial con calderas de hidrógeno.
- Transporte marítimo y aviación. Uso potencial como combustible alternativo en barcos y aviones con el objetivo de descarbonizar el sector del transporte pesado.

2.1.3 Previsiones

A partir de este apartado, siempre que se hable de hidrógeno se referirá a hidrógeno verde, ya que, como se ha expuesto, es el que está en la tesitura de la transición a sistema energético limpio y sostenible y el que será objeto de estudio.

En los últimos cuatro años, la inversión mundial en hidrógeno se ha multiplicado por siete, alcanzando los 1.400 millones de TPM (tasa de política monetaria) en capital comprometido en 434 proyectos a gran escala después de la aprobación de la FID [11] [12] [13]. Según se recoge en la revisión global del hidrógeno de 2024 de la IEA, en 2023 se anunciaron, asignaron o entraron en vigor cerca de 100 000 millones de dólares de fondos públicos. Además, se publicaron 19 nuevas estrategias para el hidrógeno, en su mayoría de mercados emergentes o en desarrollo, con el principal foco en la producción. Estas nuevas estrategias abarcan a los países que abarcan más del 80% de las emisiones de CO₂ en materia de energía [5].

Por otro lado, anualmente se celebra la cumbre del clima o COP en la que representantes de los países pertenecientes a la ONU se reúnen con el objetivo de discutir y establecer estrategias y políticas que tengan el objetivo de frenar el cambio climático. En la del año 2023, la COP28, 37 gobiernos se comprometieron a buscar

el reconocimiento entre sistemas nacionales de certificación, con el objetivo de facilitar el comercio transfronterizo y la certificación estandarizada del hidrógeno y derivados. En la de 2024, la COP29, se ha acordado una nueva financiación para los países en desarrollo y las reglas de un mercado global de transacciones y proyectos de créditos de carbono.

Algunos ejemplos de políticas concretas aprobadas son:

- Pacto Verde Europeo (EU Green Deal): La Unión Europea se comprometió a producir 10 millones de toneladas de hidrógeno verde anualmente para 2030, apoyando la descarbonización y la transformación industrial.
- Ley de Reducción de la Inflación (Inflation Reduction Act, EUA): Este marco incluye incentivos fiscales significativos para la producción de hidrógeno, posicionando a Estados Unidos como líder en tecnologías e infraestructuras de hidrógeno.
- Medio Oriente como Hub del Hidrógeno: Países como Arabia Saudita y los Emiratos Árabes Unidos están realizando grandes inversiones en hidrógeno, diversificando sus economías y apoyando objetivos climáticos globales
- Equinor y Hystar, que integran energía eólica marina para la producción de hidrógeno.
- Inversiones de ADNOC (Emiratos Árabes Unidos) en hidrógeno limpio para exportación.

También se están desarrollando regiones con abundantes recursos renovables, como Australia y el norte de África, que emergen como actores clave en la exportación de hidrógeno.

2.1.4 Problemas

2.1.4.1 En la producción

Como se ha mencionado previamente, la producción presenta una serie de problemas que destacaremos a continuación:

- Costos elevados: La producción de hidrógeno verde es significativamente más cara que la del hidrógeno gris (producido a partir de combustibles fósiles sin captura de carbono). Esto se debe al costo de los electrolizadores, la infraestructura de producción y el suministro de electricidad renovable, que aún es limitado en ciertas regiones.
- Eficiencia energética: La electrólisis tiene una eficiencia del 60-70%, lo que implica pérdidas de energía durante la producción. Cuando el hidrógeno se almacena, transporta y reconvierte en electricidad (por ejemplo, en pilas de combustible), las pérdidas aumentan, reduciendo la eficiencia general.
- Demanda de agua: La electrólisis consume agua purificada en grandes cantidades (aproximadamente 9 litros por cada kilogramo de hidrógeno) [14]. Esto puede ser un problema en regiones donde el agua dulce es escasa. Si se plantea la utilización de agua salada, habría que desalinizarla, lo que aumentaría el coste del producto final al añadir otro proceso además de que el aumento de impurezas podría disminuir el rendimiento de los equipos.

2.1.4.2 En aplicaciones

En materia de aplicaciones del hidrógeno, los problemas que presentan son:

- **Infraestructura insuficiente:** La falta de infraestructura de transporte, almacenamiento y distribución de hidrógeno es una barrera importante. Construir una red de hidrogeneras, gasoductos y sistemas de almacenamiento implica altos costos y tiempo de implementación.
- **Compatibilidad tecnológica:** Muchas aplicaciones actuales no están diseñadas para usar hidrógeno como combustible, lo que requiere modificaciones o el desarrollo de nuevas tecnologías (como motores de combustión adaptados al hidrógeno o pilas de combustible). Por ejemplo, en el sector industrial, cambiar a procesos basados en hidrógeno puede implicar altos costos de reconversión.
- **Riesgos de seguridad:** El hidrógeno es altamente inflamable y tiene una densidad de energía por volumen baja en comparación con otros combustibles, lo que requiere precauciones especiales en su manejo, almacenamiento y transporte.
- **Competencia con otros vectores energéticos:** En aplicaciones como el transporte, las baterías eléctricas han avanzado significativamente y son más eficientes para vehículos ligeros. Esto genera dudas sobre la competitividad del hidrógeno en ciertos sectores. A su vez, para que una tecnología se expanda masivamente, es necesario que sea competitiva en el sector. Sin embargo, actualmente el hidrógeno verde está muy lejos económicamente de ser competitivo por ejemplo con el hidrógeno gris para la industria química o con los combustibles fósiles de cara a una posible implementación en calefacción, industrias o transportes.
- **Emisiones indirectas:** Aunque el hidrógeno verde no produce emisiones directas, la fabricación de electrolizadores, paneles solares o turbinas eólicas puede generar emisiones de CO₂ si no se optimizan los procesos de fabricación. Por lo tanto, si se analiza el ciclo de vida de ese hidrógeno verde, tendría huella de carbono y, por lo tanto, cierto potencial de calentamiento global.

Centrándonos en ejemplos concretos de aplicaciones nos encontraríamos:

- **Transporte pesado y marítimo:** Los tanques de hidrógeno ocupan más espacio que los depósitos de combustibles fósiles, lo que afecta la autonomía de los vehículos y embarcaciones. Además, como se menciona anteriormente, podrían aparecer problemas de seguridad, ya que, los tanques de hidrógeno tendrían que estar a muy altas presiones o a temperaturas criogénicas lo que podría ser peligroso, y, además, desde el punto de vista energético supondría un gasto importante mantener esas condiciones de almacenamiento. Además de la dificultad tecnológica y de diseño, el factor económico estaría en una posición lejana a ser competitivo.
- **Industria del acero:** Sustituir el carbono por hidrógeno en procesos de reducción directa del hierro (DRI) requiere cambios costosos en los hornos y ajustes en la cadena de producción.
- **Generación de electricidad:** Reconvertir hidrógeno en electricidad (en pilas de combustible) es menos eficiente que otras opciones actualmente, como baterías para almacenamiento renovable. Por ello, la opción parece usarlo como respaldo en sistemas donde las renovables tienen intermitencias extremas.

2.1.5 Marco Normativo y estratégico

2.1.5.1 Normativa y estrategia en Europa

En la visión estratégica de una UE climáticamente neutra, publicada en noviembre de 2020, se prevé que la cuota de hidrógeno en la combinación energética de Europa aumente del menos del 2 % actual a entre el 13 % y el 14 % de aquí a 2050. [15]

Los costes del hidrógeno renovable están bajando rápidamente. Los costes de los electrolizadores ya se han reducido en un 60 % en los últimos diez años y se espera que se reduzcan a la mitad en 2030 en comparación con los de hoy gracias a las economías de escala.

En la segunda fase de la hoja de ruta (la primera fase era hasta 2024), desde 2025 a 2030, se debe instalar al menos 40 GW de electrolizadores de hidrógeno renovable a más tardar en 2030 y la producción de hasta 10 millones de toneladas de hidrógeno renovable en la UE.

Además, se desarrollarán agrupaciones de hidrógeno locales, como zonas remotas o islas, o ecosistemas regionales, denominadas «valles de hidrógeno», que promuevan la producción descentralizada de energía renovable y la demanda local, transportado a distancias cortas. En esos casos, se pretende que el hidrógeno no solo sea usado para aplicaciones industriales y de transporte, y el equilibrio de la electricidad, sino también para el suministro de calefacción para edificios residenciales y comerciales.

En una tercera fase, desde 2030 en adelante y hacia 2050, las tecnologías de hidrógeno renovable deben alcanzar su madurez, llegando a un punto de competitividad que permita su despliegue a gran escala para llegar a todos los sectores difíciles de descarbonizar. En esta fase, la producción de electricidad renovable debe seguir aumentando considerablemente, ya que se espera que una cuarta parte de la electricidad renovable producida se utilice para la producción de hidrógeno renovable de aquí a 2050.

Conviene destacar la presencia de la Alianza Europea por un Hidrógeno Limpio, que, inmersa en la cadena de valor industrial del hidrógeno, tiene el papel de facilitar y aplicar las acciones de la estrategia aprobada por la Comisión Europea en 2020, como de apoyar las inversiones viables para aumentar la producción y la demanda. Reuniendo a todas las entidades que participan (tanto del sector como autoridades), dará un amplio foro para coordinar las inversiones de todas las partes interesadas e implicar a la sociedad civil para crear una cartera de proyectos de inversión, facilitando la cooperación entre las diferentes partes interesadas dentro de la UE.

En cuanto a normativas o criterios de certificación, en septiembre de 2024 se ha aprobado el sistema de certificación EU RFNBO de CertifHy, que busca establecer unos parámetros comunes para verificar las características del hidrógeno producido, incluyendo su fuente energética y las emisiones de gases de efecto invernadero.

Se establece como hidrógeno renovable al producido mediante energías renovables y con factor de emisión de carbono cercano a cero. Por otro lado, el hidrógeno de bajas emisiones es definido como el que proviene de fuentes de gas natural con captura y almacenamiento de CO₂ o de electricidad de fuentes nucleares o renovables. Se permite el uso de electricidad de bajo carbono a través de contratos de compra de energía y se reconoce el uso de calor residual en algunos procesos industriales para el de bajas emisiones.

Se implementa para poder etiquetar de manera uniforme dentro del mercado europeo y así facilitar el comercio transfronterizo del hidrógeno verde o bajo en carbono. Se incluyen metodologías para calcular las emisiones, los subproductos, el calor residual o estrategias para posibles fugas.

2.1.5.2 Normativa y estrategia en España

Tanto la normativa como la estrategia del hidrógeno en España siguen las directrices europeas, tanto en objetivos como en legislación. Concretamente, en la hoja de ruta diseñada por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, se prevé para 2030: al menos 4 GW de potencia de electrolizadores y una contribución mínima del 25% de hidrógeno renovable en 2030. En el sector del transporte se pretende una participación de las energías renovables del 28% para 2030, contando con al menos 150 autobuses de pila de combustible, 5000 vehículos ligeros y pesados de pila de combustible, al menos dos líneas de trenes de larga distancia propulsados por hidrógeno. Se espera la presencia de proyectos comerciales de hidrógeno operativos para almacenamiento o aprovechamiento de excedentes.

Para llevar a cabo estos objetivos, se está invirtiendo tanto desde el gobierno como desde fondos europeos en programas específicos de ayuda que fomenten el avance del hidrógeno de cara al cumplimiento de los objetivos comentados. Algunos de estos programas de ayudas son [16]:

- Programa de incentivos para proyectos de producción y consumo de hidrógeno renovable (clústeres o valles), en el marco del Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia, financiado por la Unión Europea-Next Generation EU.
- Programa H2 PIONEROS. Programa de incentivos a proyectos pioneros y singulares de hidrógeno renovable como instalaciones de producción y distribución de hidrógeno renovable, usos industriales, nuevos usos en transporte pesado o aplicaciones estacionarias innovadoras. Financiado por la Unión Europea – NextGenerationEU.
- Programas de ayuda a la cadena de valor innovadora del hidrógeno renovable en el marco del Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia. Avances tecnológicos en líneas de ensayo y fabricación; diseño, demostración y validación de nuevos vehículos propulsados por hidrógeno; grandes demostradores de electrólisis, proyectos innovadores de producción de hidrógeno renovable; retos de investigación básica-fundamental, pilotos innovadores y formación en tecnologías habilitadoras clave dentro de la cadena de valor. Financiado por la Unión Europea – NextGenerationEU.
- Programa IPCEI Hy2. Se divide en el IPCEI Hy2Use es un proyecto común conformado entre 13 Estados miembros (Austria, Bélgica, Dinamarca, Eslovaquia, España, Finlandia, Francia, Grecia, Italia, Países Bajos, Polonia, Portugal y Suecia) para fomentar la descarbonización de la industria, mediante la instalación de electrolizadores a gran escala que generen hidrógeno en los principales centros industriales europeos y, por otro lado, el IPCEI Hy2Tech es un proyecto común conformado entre 15 Estados miembros para fomentar el avance de la tecnología en la creación de una cadena de valor del hidrógeno europea. Financiado por la Unión Europea – NextGenerationEU.

Por otro lado, algunos proyectos concretos en fases avanzadas destacan como el “Valle Andaluz del Hidrógeno Verde” de Cepsa, que incluye dos plantas de producción de hidrógeno verde con capacidad de 2 GW y una producción estimada de 300 kt anuales [17], o el “Proyecto Catalina” de Fertiberia, que conectará Aragón y

Valencia mediante un hidroduto, produciendo hidrógeno y 200 kt anuales de amoníaco verde [18]. Actualmente, Iberdrola cuenta con la mayor planta de hidrógeno renovable de Europa, con 20 MW de electrólisis, situada en Puertollano y en funcionamiento desde el año 2022. Tiene una producción de más de 200 kt/año de hidrógeno verde y se utiliza en una fábrica de amoníaco situada en la misma localidad, obteniendo amoníaco verde. A su vez, han anunciado la construcción de la mayor planta de amoníaco verde, financiada con fondos europeos, situada en Huelva que producirá 100 kt/año de amoníaco verde. Esta planta será uno de los puntos de partida del corredor marítimo del hidrógeno verde entre el sur y el norte de Europa [19].

Estos ejemplos de programas de ayudas y proyectos en curso reflejan la estrategia que se lleva a cabo en nuestro país impulsada por la Unión Europea.

2.2 Amoníaco

El amoníaco es un compuesto químico formado por un átomo de nitrógeno y tres de hidrógeno (NH₃). Es una sustancia que, en estado gaseoso, es más ligera que el aire, que se encuentra en estado líquido por debajo de -33°C a presión ambiente o a presiones moderadas (8-10 atm) a temperatura ambiente.

Se trata de un gas incoloro, pero con un olor característico reconocible incluso en bajas concentraciones y fácilmente soluble en agua. Es un gas tóxico y ciertamente inflamable, pero con una baja reactividad.

Otras propiedades importantes serían su densidad energética, ya que en estado líquido es aproximadamente 12.7 MJ/L y por lo tanto superior a la del hidrógeno comprimido, por otro lado, posee un poder calorífico inferior de 18.6 MJ/kg, inferior al de combustibles fósiles e hidrógeno y finalmente su concentración de hidrógeno en peso es del 17.6%, pudiendo plantearse su opción como portador de hidrógeno eficiente.

2.2.1 Producción

La producción de amoníaco o síntesis de amoníaco es un proceso químico que consiste en la combinación de hidrógeno y nitrógeno para formar NH₃. El proceso habitual por el que se lleva a cabo es el Haber-Bosch, desarrollado a comienzos del siglo XX y que consiste en, con una proporción de 1:3 (nitrógeno/hidrógeno) estos gases reaccionan a altas temperaturas y presiones en presencia de un catalizador.



Las condiciones del proceso son exigentes ya que se trabaja a altas presiones para favorecer la formación de amoníaco (150-200 bar), altas temperaturas que aumenten la velocidad de reacción (400-500°C) y se utiliza un catalizador normalmente a base de hierro promovido con óxidos de potasio y aluminio.

Se trata de una reacción exotérmica, es decir, libera calor (92.4 kJ/mol), por lo que dentro del reactor es necesario controlar las condiciones de operación para evitar que la reacción se des controle. Posteriormente, los productos son enfriados y comprimidos para separar el amoníaco del hidrógeno y nitrógeno no reactivo, para posteriormente ser purificado y enviado al uso final.

El grado de sostenibilidad con el medio ambiente del amoníaco dependerá casi en su totalidad del origen del hidrógeno utilizado, ya que, en la reacción llevada a cabo, las únicas emisiones a parte del producto serán

hidrógeno y nitrógeno que no ha reaccionado, y el origen del calor utilizado en la reacción. Por ello, en función del origen del hidrógeno, se nombra al amoníaco, siendo el amoníaco verde el que se produce con hidrógeno que proviene de electrólisis, amoníaco azul el obtenido por reformado de gas natural con captura de CO_2 y amoníaco gris al que se fabrica con hidrógeno producido mediante reformado de gas natural.

Aproximadamente, el 70% proviene del reformado con gas natural, mientras que el resto se realiza a través de la gasificación del carbón [20]. Aunque en el caso de introducir hidrógeno renovable no afecte al proceso, presenta ciertos retos de compatibilidad. El más importante es cómo afrontar la intermitencia de las renovables que alimentan la electrólisis para el hidrógeno, ya que, los reactores del proceso Haber-Bosch son sistemas exotérmicos que generan su propio calor de reacción a unas determinadas condiciones de alimentación de N_2 y H_2 . De esta manera, si disminuye por debajo del umbral la alimentación, el calor generado no es suficiente para sostener la reacción, por lo que se detiene.

Esto, conlleva a la necesidad de tener un almacenamiento de hidrógeno que permita mantener una producción de amoníaco lo más continua posible, aumentando así la infraestructura necesaria y, por tanto, los costes.

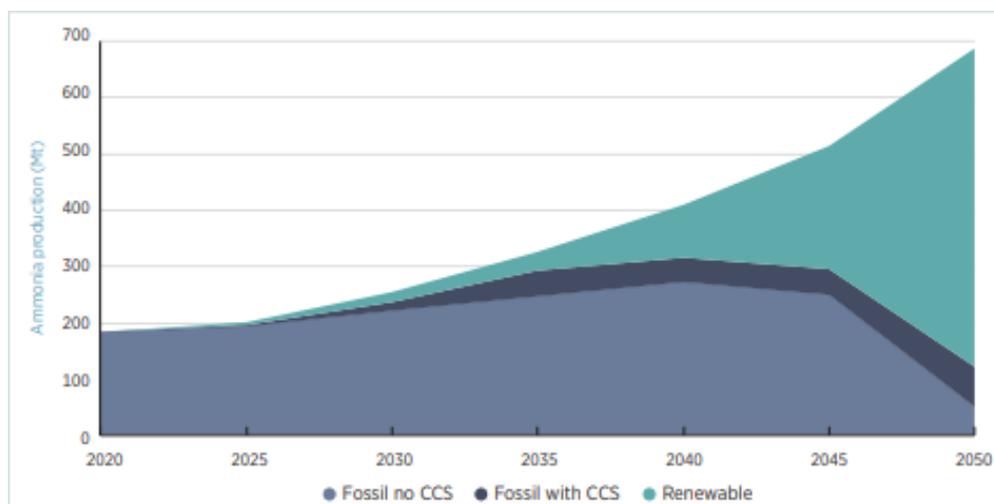


Figura 4. Previsión de las fuentes de producción de amoníaco. [21].

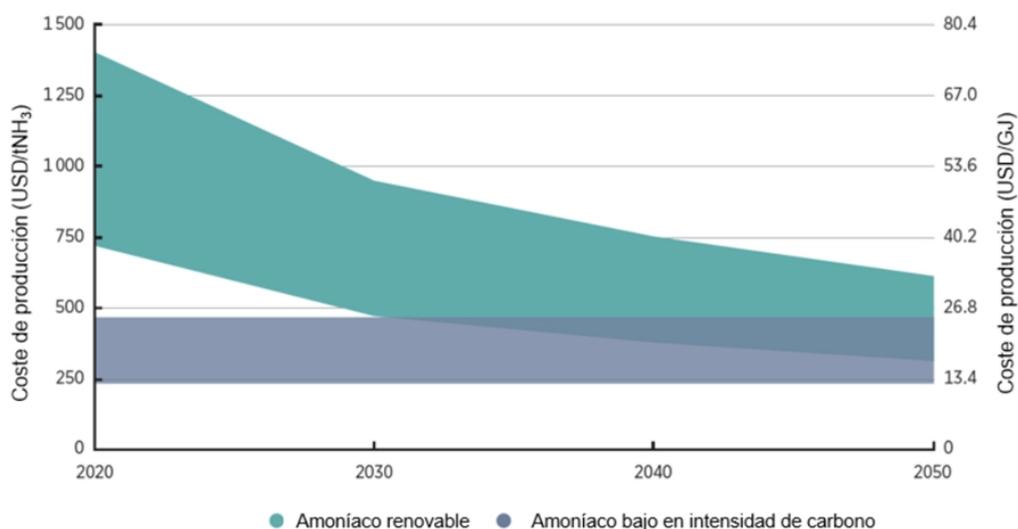


Figura 5. Previsión de la evolución de costes de producción de amoníaco. [21]

2.2.2 Usos

2.2.2.1 Usos tradicionales

Según la AEAR (Asociación Española del Amoníaco Renovable, el NH_3 es uno de los productos químicos más producidos, con una media de 185 millones de toneladas anuales, suponiendo el 1% de las emisiones globales de GEI. [22]

Actualmente, aproximadamente el 80% de la producción de amoníaco está asociada a la fabricación de fertilizantes nitrogenados o aplicado directamente al suelo como amoníaco anhidro. Estos son fundamentales en la agricultura por el aporte de nitrógeno, elemento esencial para el crecimiento de las plantas y algunos ejemplos de fertilizantes son la Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), el Nitrato de amonio (NH_4NO_3) o el sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

También destaca por su uso como refrigerante por su alta eficiencia térmica y bajo impacto ambiental en cámaras frigoríficas y sistemas de aire acondicionado industrial, y, por su papel en la producción de productos químicos, siendo un precursor importante en la síntesis del ácido nítrico (HNO_3 utilizado para fertilizantes y explosivos), de la hidrazina (N_2H_4 utilizada como combustible para cohetes y reactores químicos), del acrilonitrilo (fabricación de plásticos y fibras sintéticas o de aminas (para productos farmacéuticos y detergentes). Otros usos minoritarios son para limpieza en soluciones acuosas, en la industria alimentaria como agente antimicrobiano, en explosivos o en el tratamiento de emisiones residuales, siendo un factor clave en la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x) mediante tecnologías como la reducción selectiva catalítica (SCR).

2.2.2.2 Usos emergentes

Tal y como se muestra en la Figura 6, aunque se espera que el uso principal del amoníaco continúe siendo su uso para fertilizantes, están apareciendo nuevas variantes principalmente en el sector energético que debemos tener en cuenta.

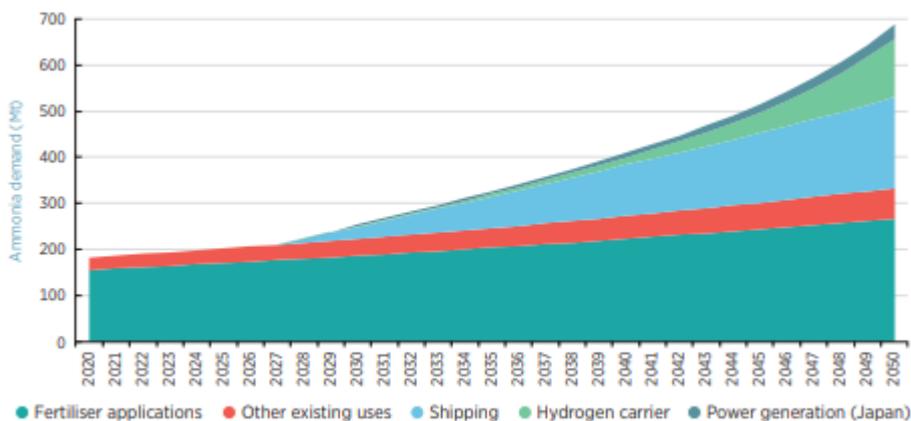


Figura 6. Demanda esperada del amoníaco. [21].

Los principales nuevos usos son:

- Combustible limpio y sostenible. Por un lado, como combustible directo en motores adaptados o turbinas de combustión, o, en celdas de combustible que generen electricidad.

- Tecnologías de captura y almacenamiento de carbono. Puede ser utilizado como reactivo en los procesos de captura de dióxido de carbono.
- Combustible en el transporte marítimo y aviación. Su facilidad de almacenamiento y manejo debido a sus propiedades, lo convierte en una posibilidad como combustible libre de emisiones directas de CO₂.
- Portador de hidrógeno. Por su contenido de hidrógeno y sus condiciones de almacenamiento y transporte, se convierte en un medio eficiente y clave para solucionar los problemas que presenta el hidrógeno. Se desarrollará más adelante el concepto al ser el objeto de estudio de este trabajo.

2.2.3 Sistema y capacidad actual

El amoníaco es un producto químico que se comercializa ampliamente a nivel mundial en el que el tamaño de las plantas de generación se mide en función de su capacidad de producción de amoníaco, que suele oscilar entre 200-500 tm/día para las de pequeña escala y 500-4500 tm/día para las de tamaño industrial. En cuanto al rendimiento de estas plantas, este varía alrededor del 50%, que depende en gran medida del consumo energético de la planta, el cual hay que tener en cuenta que, aunque las centrales nuevas puedan tener una quinta parte menos de consumo, la mayoría de las que hay en funcionamiento son instalaciones antiguas.

Tanto la producción como el consumo aparente está repartido de manera parecida, destacando la presencia de Asia del Este por China, Europa del este, Norteamérica y Asia del Sur como se puede observar en la Figura 7.

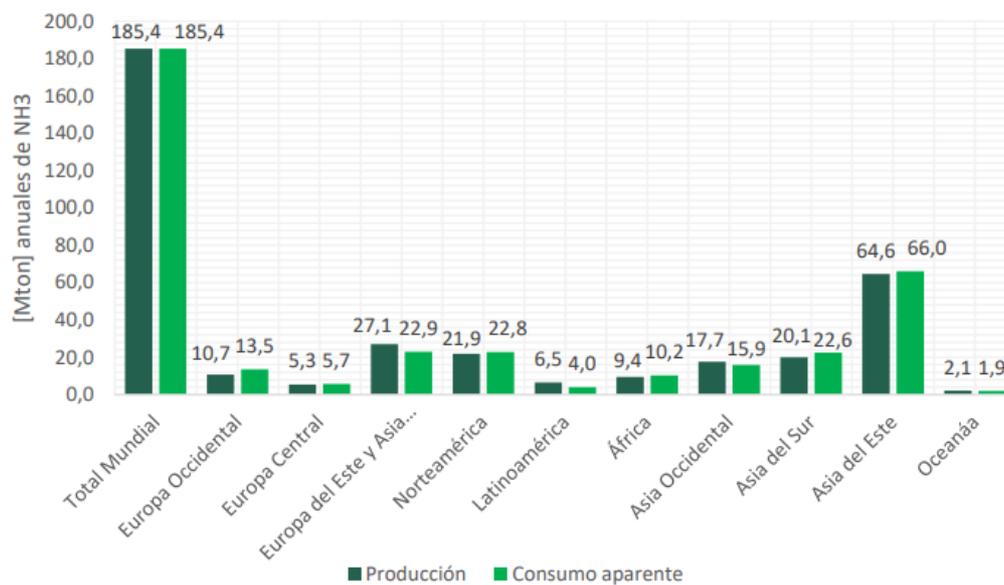


Figura 7: Producción y consumo por regiones año 2020. [23]

El amoníaco es un producto que se comercializa en todo el mundo de dos formas principales, como amoníaco anhidro, como gas o líquido dependiendo de la presión de almacenamiento, o en solución acuosa. No obstante, solo una fracción aproximada del 10% del total de amoníaco producido es comercializado internacionalmente. Los países con mayor importancia en el mercado han sido constantes durante décadas, debido principalmente a que estos países son los que cuentan con grandes reservas de gas natural, teniendo así la materia prima hasta ahora. Las décadas de funcionamiento del mercado del amoníaco a escala mundial, hacen que a día de hoy el almacenamiento y el transporte sea una tecnología madura y que haya una infraestructura portuaria sólida, unas

rutas marítimas establecidas, y una importante red de puertos tanto de importación como de exportación en multitud de países como se observa en la Figura 8.

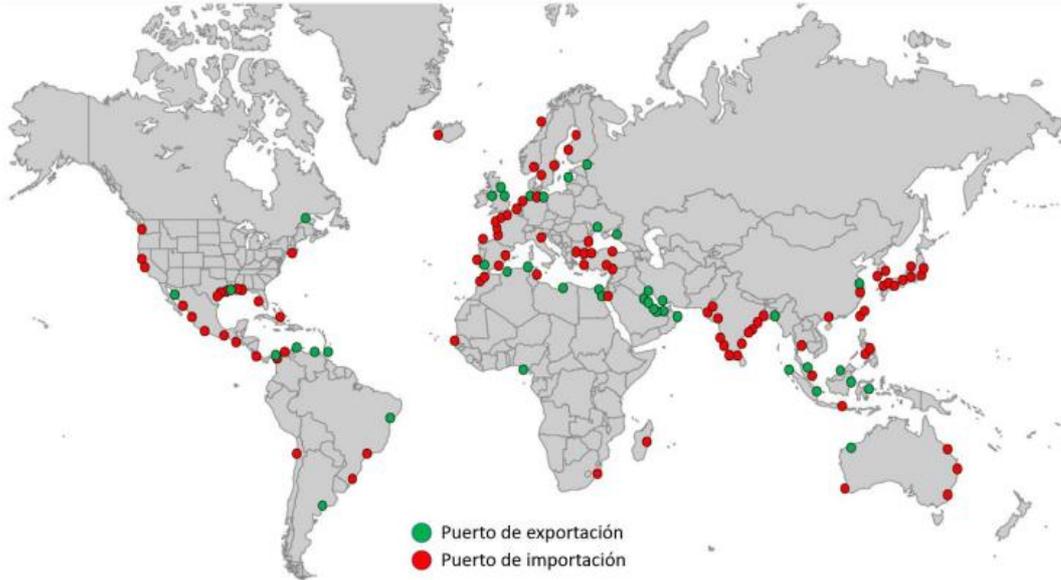


Figura 8: Puertos de importación y exportación de amoníaco a nivel mundial. [24]

2.2.4 Uso como vector energético

En primer lugar, para estudiar por qué se plantea su uso como portador de hidrógeno, se hace a continuación una comparación entre hidrógeno y amoníaco que muestre los problemas y ventajas de cada elemento sobre el otro, viendo así como el uso de amoníaco para portar hidrógeno soluciona ciertos problemas importantes que presenta este.

- Densidad de hidrógeno

Característica	Hidrógeno (H ₂)	Amoníaco (NH ₃)	Aunque el NH ₃ tiene menor contenido de H ₂ , su densidad volumétrica en estado líquido permite un fácil transporte y almacenamiento
Contenido de hidrógeno	100 % en peso	17.6 % del peso es H ₂	
Densidad energética	120 MJ/kg 8.5 MJ/L (líquido)	18.6 MJ/kg 12.7 MJ/L (líquido)	

Tabla 3: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Densidad de hidrógeno

- Estado físico y condiciones de almacenamiento

Característica	Hidrógeno (H ₂)	Amoníaco (NH ₃)	Condiciones del amoníaco mucho menos extremas que el hidrógeno. Reduce
Estado a T ^a ambiente	Gas	Gas, pero fácilmente licuable	

Condiciones de licuefacción	-253°C o alta presión (700 bar)	-33°C a presión atmosférica	costos y complejidad de la infraestructura a pesar de su toxicidad.
Almacenamiento	Tanques criogénicos o altamente presurizados	Líquido a temperaturas moderadas o baja presión	
Riesgos principales	Altamente inflamable con riesgo de fugas.	Tóxico y corrosivo, con riesgo de exposición y fugas	

Tabla 4: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Estado físico y condiciones de almacenamiento

- Infraestructura

Característica	Hidrógeno (H₂)	Amoníaco (NH₃)	La infraestructura global existente y la tecnología madura del amoníaco lo hacen más viable a corto plazo.
Infraestructura actual	Limitada, costosa, aunque en expansión.	Bien desarrollada globalmente (usada en la industria química y de fertilizantes).	
Compatibilidad con sistemas existentes	Requiere inversiones en nueva infraestructura de transporte y almacenamiento.	Puede aprovechar infraestructura existente para transporte y almacenamiento.	

Tabla 5: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Infraestructura

- Transporte

Característica	Hidrógeno (H₂)	Amoníaco (NH₃)	Es más eficiente y práctico para transporte el amoníaco.
Transporte por tuberías	Limitado, pérdidas por permeabilidad y necesidad de materiales especiales.	Factible con materiales y tecnologías estándar, dado su manejo consolidado.	
Transporte marítimo	Necesita barcos especializados para hidrógeno líquido a altas presiones o criogénico.	Ya se transporta en grandes volúmenes como carga líquida.	

Tabla 6: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Transporte

- Conversión y uso

Característica	Hidrógeno (H ₂)	Amoníaco (NH ₃)	
Uso directo como combustible	Puede usarse directamente en celdas de combustible o quemarse en motores adaptados.	Puede quemarse en motores o reconvertirse a hidrógeno para celdas de combustible.	Aunque en el hidrógeno su uso es directo, hay que tener en cuenta la versatilidad del amoníaco.
Conversión a hidrógeno	No requiere conversión adicional.	Puede descomponerse (cracking) en hidrógeno y nitrógeno, requiriendo energía adicional.	

Tabla 7: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Conversión y uso

- Impacto ambiental

Característica	Hidrógeno (H ₂)	Amoníaco (NH ₃)	
Emisiones directas	Ninguna al quemarse o en celdas de combustible.	Sin emisiones de CO ₂ , pero puede generar óxidos de nitrógeno (NO _x) al quemarse.	Ambos se encuentran en una transición hacia una producción sostenible.
Producción actual	Mayoritariamente a partir de gas natural (hidrógeno gris), con esfuerzos hacia el hidrógeno verde.	Principalmente del proceso Haber-Bosch, aunque se desarrolla el amoníaco verde.	

Tabla 8: Comparación Hidrógeno vs Amoníaco. Impacto ambiental

- Costes: aunque para la producción el amoníaco verde será más caro que el hidrógeno al necesitar un proceso más para su formación (Haber-Bosch), su menor exigencia en el almacenamiento y transporte puede hacer que para determinadas aplicaciones sea una opción competitiva.

Teniendo en cuenta estas características, el amoníaco verde producido mediante el proceso Haber- Bosch con hidrógeno verde proveniente de electrólisis, representa una alternativa a aplicaciones de transporte de largo alcance o almacenamiento a medio-largo plazo dadas sus condiciones de operatividad, su densidad energética por volumen y su infraestructura existente.

De esta manera, se desarrolla a continuación un ejemplo de un posible funcionamiento del amoníaco como portador de hidrógeno:

España, es una de las promotoras en cuanto a la producción y uso de hidrógeno y amoníaco verde con la inversión en proyectos como el Valle Andalúz del Hidrógeno Verde que cuenta con una planta en Palos de la Frontera, Huelva, de producción de hidrógeno verde, y otra en San Roque, Cádiz de producción de amoníaco verde, con una capacidad de producción anual de hasta 750 kt/año, siendo la instalación más grande de Europa.

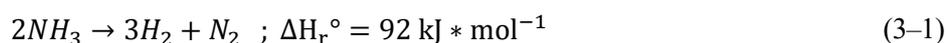
Bajo este contexto y con la creación del corredor verde entre Algeciras y Róterdam, España exporta a Países Bajos cierta cantidad de amoníaco verde para sus industrias de fertilizantes y para su crackeo y posterior uso como hidrógeno en pilas de combustible a nivel local y de transporte. Por lo tanto, contaremos con:

- Planta de San Roque: Producción de electricidad con energías renovables para suministrar al electrolizador que, a partir de agua y esa energía eléctrica producirá hidrógeno verde. Con la obtención del hidrógeno verde, estará a continuación el proceso de producción de amoníaco verde, mediante el proceso Haber-Bosch.
- Transporte: Una vez obtenido el producto, este se pone a baja presión, 8-10 bares, se licua y se almacena en contenedores de amoníaco. Se llevan hasta el puerto de Algeciras que, utilizando la ruta del corredor verde, llegará hasta el puerto marítimo de Róterdam, uno de los más grandes de Europa y de los más activos a nivel mundial.
- Planta de Rotérdam: Una vez recibido el amoníaco licuado, se llevará hasta la planta de crackeo. Esta recibirá el amoníaco y tras un proceso de descomposición térmica, se obtendrá hidrógeno verde y nitrógeno. De esta manera, se habrá transportado el hidrógeno verde hasta su punto de uso con un coste de transporte previsiblemente más bajo que si se hubiese llevado directamente el hidrógeno.

3 CRACKING DEL AMONÍACO

3.1 Descripción del proceso

El cracking de amoníaco es un proceso químico que consiste en descomponer el amoníaco (NH₃) en sus componentes básicos, hidrógeno (H₂) y nitrógeno (N₂), a través de una reacción que es endotérmica. Este proceso se puede realizar de diferentes maneras, como veremos en los siguientes apartados, pero se basa en el calentamiento del amoníaco a una determinada temperatura, en presencia o no de un catalizador.



El rango típico de temperaturas es de 400 a 900 °C, y suele darse a presiones atmosféricas o ligeramente superiores, en función del tipo de catalizador utilizado. En función de las condiciones de operación que se consideren óptimas y el uso final del hidrógeno obtenido, que determinará la pureza necesaria, se tornará a un tipo de proceso o a otro.

Este proceso químico es una técnica clave en la economía del hidrógeno al permitir utilizar el amoníaco como un portador de hidrógeno viable para su transporte y almacenamiento.

3.2 Cracking catalítico

El cracking catalítico del amoníaco es un proceso químico que se basa en la utilización de catalizadores para reducir la energía necesaria para romper los enlaces de las moléculas de NH₃. Esa energía necesaria será aportada en forma de calor, con unas condiciones de operación de 300 a 600°C y presiones bajas, atmosférica o ligeramente superiores, que variarán en función del catalizador que se utilice.

Se explicará este sistema en profundidad, parte por parte, como punto de referencia para explicar los otros tipos de sistemas de descomposición del amoníaco.

3.2.1 Sistemas de alimentación

3.2.1.1 Almacenamiento

En los sistemas de alimentación encontramos en primer lugar los tanques de amoníaco, donde, generalmente, tendremos el amoníaco en estado líquido y se tratará de tanques que incluyen sistemas de enfriamiento,

aislamiento térmico y una gran estanqueidad como medida de seguridad ante la toxicidad y volatilidad que presenta el amoníaco.

- Almacenamiento a presión

Los recipientes de presión se utilizan para almacenar amoníaco líquido a temperatura ambiente, similares a los empleados para el almacenamiento de gas licuado de petróleo (GLP). Estos depósitos pueden tener capacidades que van desde unos pocos kilogramos hasta 1.500 toneladas. Su forma varía según la capacidad de almacenamiento: los recipientes cilíndricos horizontales, comúnmente usados para almacenar hasta 150 toneladas, y los esféricos, que pueden contener entre 250 y 1.500 toneladas, descansando sobre columnas de soporte tangenciales o en depresiones diseñadas específicamente por razones de estabilidad y seguridad.

Los recipientes cilíndricos suelen diseñarse para soportar presiones de aproximadamente 25 bar, mientras que los esféricos, para evitar espesores de pared superiores a 30 mm, operan generalmente a presiones de 16 bar. En climas cálidos, los depósitos no refrigerados deben protegerse del sobrecalentamiento mediante aislamiento exterior, pintura reflectante, sistemas de aspersión de agua o circulación de amoníaco a través de un enfriador de agua. Estos sistemas son especialmente útiles en diversas aplicaciones, como el almacenamiento intermedio entre la planta de producción y los clientes, la regulación de variaciones de producción, y la carga y descarga de vehículos y buques que transportan amoníaco presurizado.

Los depósitos de presión también forman parte de los sistemas de distribución de amoníaco, permitiendo la entrada y salida en sistemas de tuberías, y su uso en tanques de campo para la aplicación directa de amoníaco como fertilizante. Estos depósitos incluyen equipos auxiliares como medidores de flujo, válvulas de seguridad, bombas centrífugas para la carga y descarga de amoníaco líquido, y dispositivos de alivio de presión para el amoníaco en estado gaseoso e inertes.

La elección del acero utilizado en la fabricación de los tanques, recipientes de transporte y tuberías es crucial debido a su susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión inducido por el amoníaco. Aunque este fenómeno ha sido ampliamente investigado, aún no se comprende completamente la influencia del agua y el papel del oxígeno en su desarrollo. Se ha establecido que mantener un contenido de agua mínimo del 0,2 % en los recipientes de transporte de ciertos aceros puede reducir este riesgo. Adicionalmente, la protección catódica mediante recubrimientos de aluminio o zinc puede ofrecer una defensa adicional.

Cada tipo de acero tiene una temperatura de transición por debajo de la cual es más propenso a fracturarse de manera frágil. Estas fracturas suelen iniciarse en puntos críticos, como soldaduras, donde se concentran tensiones. Una vez iniciada, la fractura puede propagarse rápidamente. Por esta razón, los recipientes y tuberías no deben operar por debajo de esta temperatura de transición, a menos que hayan sido sometidos a un tratamiento térmico de alivio de tensiones, un proceso costoso y a menudo impráctico.

Para evitar problemas de fragilidad, los recipientes de presión no deben llenarse con amoníaco refrigerado. En su lugar, el amoníaco debe calentarse a una temperatura superior a la temperatura de

transición del acero utilizado en el recipiente, garantizando así su integridad estructural y seguridad durante el almacenamiento y transporte. [25]

- Almacenamiento semirrefrigerado

El amoníaco líquido a baja presión en un recipiente aislado. 0°C y 3-4 bar manométrico, permite usar tanques de aceros mucho más livianos que si la temperatura no estuviese controlada. Normalmente esféricos y capacidades de hasta 3000 t. El sistema de refrigeración de estos recipientes es simple: el vapor de amoníaco del contenedor se comprime en un compresor de una sola etapa y se licua mediante enfriamiento con agua, y el líquido se devuelve al tanque. Por lo tanto, el sistema es similar en principio al almacenamiento totalmente refrigerado, pero mucho menos sofisticado y relativamente económico. [25]

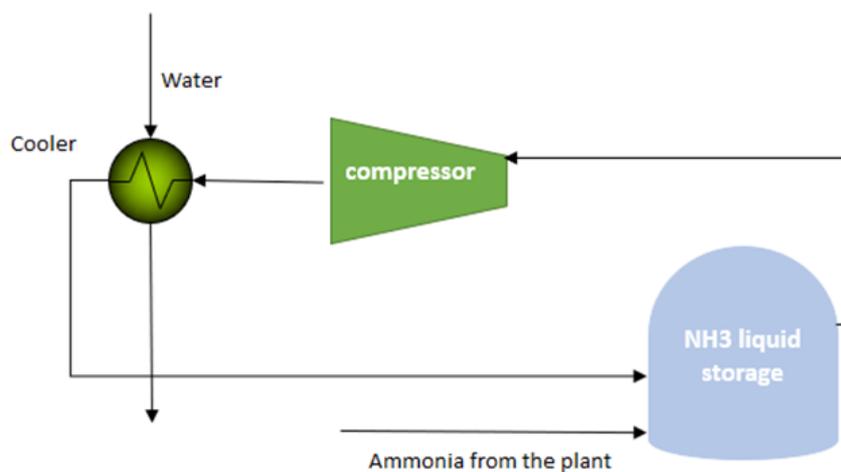


Figura 9. Esquema del sistema de enfriamiento de un tanque de almacenamiento semirrefrigerado.

- Almacenamiento de baja presión

También denominados almacenamientos totalmente refrigerados (tanques de almacenamiento de amoníaco atmosférico). Tanques cilíndricos, aislados con fondo plano y techo en forma de bóveda, funcionan ligeramente por encima de la presión atmosférica y a -33°C. Capacidades de hasta 50000t. Sistema de refrigeración más complejo, habitualmente lo proporciona un equipo frigorífico con un compresor de dos etapas. El vapor de amoníaco del tanque se comprime en primera instancia hasta 2 a 4 bares y se lleva hasta un tanque flash. En él, la parte líquida volverá al tanque de almacenamiento y el vapor se comprimirá de nuevo hasta una presión de condensación de 10 a 16 bares, para luego ser enfriado en intercambiadores y llevarlo de nuevo al tanque flash.

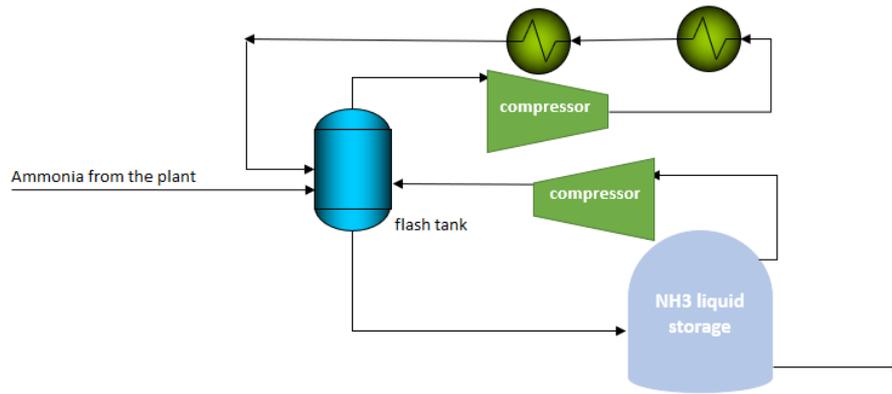


Figura 10. Esquema del sistema de enfriamiento de un tanque de almacenamiento totalmente refrigerado.

Hay dos tipos de tanques de almacenamiento de amoníaco refrigerados: de pared simple y doble. El primero consta de una única carcasa aislada en el exterior para evitar la humedad helada. El aislamiento debe ser completamente estanco al vapor y se requiere un nivel muy alto de construcción y mantenimiento para evitar riesgos. Los tanques de doble pared de aluminio constan de un tanque interior diseñado para la temperatura y presión de almacenamiento rodeado por un segundo tanque, con un espacio entre las dos carcasas en el que, el espacio anular entre las paredes se llena con materiales aislantes como perlita suelta, mientras que el espacio intersticial se llena con gas seco (aire, nitrógeno o gas inerte) para proteger el aislamiento. Últimamente, es más común diseñar la carcasa exterior con los mismos estándares que la carcasa interior de modo que, en caso de que el tanque interior falle, el tanque exterior pueda contener el amoníaco. Si este no es el caso, se recomienda un muro de contención alrededor de los tanques atmosféricos con una capacidad del 100% del tanque más grande más el 10% de la capacidad de todos los demás tanques dentro del mismo muro. [26]

Los tanques se pueden colocar directamente sobre el suelo o sobre pilotes. En el primer caso, es necesario calentar el suelo para evitar la congelación que podría dañar el fondo y los cimientos de los tanques. El uso de plataformas de hormigón con ventilación debajo elimina la necesidad de calefacción. Aunque el coste de inversión para el tanque de doble pared es mayor que para la construcción de pared simple, los costos de mantenimiento suelen ser menores.

El agrietamiento por corrosión bajo tensión también es un riesgo en los tanques atmosféricos, aunque es mayor en los tanques no refrigerados y semirrefrigerados que opera a presiones y temperaturas más altas. La base del tanque de baja temperatura generalmente se construye utilizando un acero al carbono-manganeso certificado para limitar el efecto del agrietamiento por corrosión bajo tensión.

- Almacenamiento en estado sólido

El almacenamiento de amoníaco en estado sólido ha surgido como una alternativa prometedora frente al almacenamiento convencional presurizado, especialmente en aplicaciones de pequeña escala. Este método busca solucionar el principal inconveniente de las técnicas tradicionales: la alta presión de vapor del amoníaco (7-8 bar a temperatura ambiente) y sus riesgos asociados, tanto por su toxicidad como por la posibilidad de fugas. Al utilizar materiales sólidos, el amoníaco solo se libera cuando se calienta o despresuriza, mejorando significativamente la seguridad del sistema.

Diversos materiales complejos se han investigado para este propósito, como sistemas de amidas/ímidas, haluros metálicos, hidruros complejos, fuleruros metálicos y borohidruros. De estos, los haluros metálicos destacan por su capacidad para absorber y desorber amoníaco de manera reversible a temperatura ambiente, formando sales sólidas denominadas aminas metálicas. Un ejemplo típico es la reacción de un haluro metálico MX_m (como $MgCl_2$ o $CaCl_2$) con amoníaco, que da lugar a una amina metálica $M(NH_3)_nX_m$.

Entre las aminas metálicas más estudiadas, el $Mg(NH_3)_6Cl_2$ se destaca por su baja presión de vapor (2 mbar a temperatura ambiente) y una densidad de hidrógeno gravimétrica de 9,19 % en peso, comparable a la del amoníaco líquido. Sin embargo, el $Ca(NH_3)_8Cl_8$ ha ganado interés reciente debido a su mayor densidad de hidrógeno (9,78 % en peso) y su capacidad para liberar amoníaco a temperaturas más bajas, lo que reduce el consumo energético durante la desorción. No obstante, esta ventaja viene acompañada de una menor estabilidad y una presión de vapor más alta (0,7 bar), aunque aún inferior a la del amoníaco líquido.

Una configuración práctica para el almacenamiento en estado sólido consiste en cilindros de entre 0,5 y 1 metro de diámetro y varios metros de altura. Tras la desorción a 350 °C, los cilindros se enfrían utilizando un flujo de nitrógeno proveniente de una unidad de absorción por cambio de presión. Esto permite gestionar de manera eficiente la liberación y recarga de amoníaco en el sistema.

A pesar de la alta capacidad teórica de los haluros metálicos para almacenar amoníaco, en la práctica solo se alcanza entre el 1 % y el 5 % de la capacidad de equilibrio. Además, la inestabilidad de los haluros metálicos bajo condiciones de absorción y la disminución de su rendimiento tras cada ciclo de carga y descarga complican su implementación práctica.

Por estas razones, aunque el almacenamiento de amoníaco en estado sólido ofrece ventajas en términos de seguridad y densidad energética, aún requiere investigación adicional antes de poder ser implementado comercialmente como una solución viable. [25]

- Comparación de los tipos de almacenamiento

Los métodos de almacenamiento de amoníaco varían según la capacidad y las condiciones económicas, siendo los principales: almacenamiento presurizado, semirrefrigerado y refrigerado. El almacenamiento atmosférico refrigerado es el más rentable para grandes volúmenes (hasta 50.000 toneladas) debido a sus menores costos de inversión, a pesar de los mayores gastos energéticos asociados. Este tipo se utiliza principalmente en terminales de exportación e importación de amoníaco. En cambio, el almacenamiento presurizado es más adecuado para pequeñas cantidades y aplicaciones intermedias, como procesos aguas abajo y carga/descarga de vehículos. Para capacidades intermedias, los tanques semirrefrigerados ofrecen una opción equilibrada, con capacidades de hasta 2.700 toneladas. Las terminales suelen combinar tanques esféricos presurizados y refrigerados para adaptarse a diferentes formas de transporte y temperaturas del amoníaco, ya sea líquido frío, líquido cálido o gaseoso.

Tipo	TRL	Presión típica (bar)	Temperatura de diseño (°C)	t NH ₃ / t acero	Capacidad (t NH ₃)	Compresor de refrigeración
Almacenamiento a presión	9	16-18	20-25	2.8-6.5	<270 a <1500	Ninguno
Almacenamiento semirrefrigerado	9	3-5	Ca. 0	10	420-2700	Una etapa
Almacenamiento a baja presión	9	1.1-1.2	-33	41-45	4500-4500 (<50000)	Dos etapas
Almacenamiento en estado sólido	3-4	1-30	20-250	-	-	Ninguno

Tabla 9. Comparativa de los tipos de almacenamiento de amoníaco. [25]

A continuación de los tanques de almacenamiento, aparece el sistema de bombeo y pretratamiento, que se encargarán de que el amoníaco este en las condiciones deseadas a la entrada del reactor o sistema de calentamiento.

3.2.1.2 Sistema de bombeo

El bombeo tiene como propósitos, transportar el amoníaco líquido o gaseoso desde los tanques de almacenamiento hasta el reactor de cracking y asegurar un flujo constante y controlado para optimizar el funcionamiento del reactor. Para ello se pueden utilizar bombas criogénicas, utilizadas cuando el almacenamiento es atmosférico (a temperaturas criogénicas de -33°C) al estar diseñadas para manejar líquidos volátiles evitando fugas, o, bombas de presión, que pueden ser bombas comunes como las centrífugas o de desplazamiento positivo. Se añaden además un sistema de válvulas y controladores de flujo que regulan el caudal que se dirige al reactor y sistemas de sellado para prevenir fugas, de gran importancia por la toxicidad y corrosividad del amoníaco.

3.2.1.3 Pretratamiento

En cuanto al pretratamiento, este tiene como objetivo garantizar que el amoníaco que llegue al reactor esté libre de contaminantes que puedan dañar el catalizador o variar la reacción química. Suele contar con:

- Filtrado de partículas. Eliminación de partículas sólidas o contaminantes físicos, utilizando filtros mecánicos o membranas.
- Secado del amoníaco. Sistemas de evaporación, secadores químicos o adsorbentes como zeolitas para eliminar las posibles trazas de humedad que tenga el amoníaco.
- Desulfuración. Aunque no es habitual en el amoníaco verde, si hay contaminación cruzada, se utilizan lechos con óxido de zinc o alúmina dopada para eliminar los compuestos sulfurosos. También se incluye

en ocasiones pequeñas unidades catalíticas secundarias que limpian el gas antes de su llegada al reactor. Estas dos medidas están especialmente diseñadas para proteger al catalizador, elemento de mayor valor de la planta, garantizando que no le lleguen hidrocarburos ni azufres que podrían dañarlo.

- Control de impurezas gaseosas. Impurezas como trazas de oxígeno, dióxido de carbono o argón, derivadas del aire utilizado en la síntesis del hidrógeno. Absorción por oscilación de presión (PSA), purgado controlado o scrubbers. [27] [28]
- Acondicionamiento de temperatura. Depende del sistema, puede darse antes del reactor o dentro de este mismo, o en ocasiones en ambos lados. Su objetivo es poner el amoníaco a las condiciones de temperatura y en forma de gas necesarias para la reacción catalítica. Por norma general, se supondrá el calentamiento dentro del reactor. En todos los casos que se expondrán a continuación, se realizará al menos un precalentamiento para que el amoníaco se encuentre en forma gaseosa a la entrada del reactor, ya que el amoníaco líquido en esa situación incluye una transferencia de calor limitada y un cierto riesgo de ineficiencia en la reacción. Para este precalentamiento, en el caso que sea posible, se utilizará un recuperador de calor con los gases de escape del reactor o, en su defecto con la corriente de productos caliente.

Aunque el amoníaco verde se produce a partir de hidrógeno verde y nitrógeno atmosférico, lo que minimiza significativamente la posibilidad de contener impurezas como azufre o dióxido de carbono (CO₂), una planta de cracking catalítico de amoníaco generalmente incluirá medidas de control para garantizar la pureza del amoníaco alimentado. Esto es especialmente relevante en aplicaciones donde la eficiencia del catalizador y la calidad del hidrógeno producido son críticas. Estas medidas se toman como precaución para manejar cualquier contaminación que pueda surgir en etapas de almacenamiento, transporte (contaminación cruzada) o manipulación, también porque el diseño de las plantas industriales suele hacerse con cierto margen para una amplia gama de calidades del amoníaco. De esta manera, se asegura una mayor pureza en el resultado final y una protección del catalizador, elemento sensible y generalmente más costoso de la instalación.

3.2.2 Reactor

El reactor es el alma y la parte fundamental del proceso de descomposición del amoníaco al ser el lugar donde se provoca que el gas esté en las condiciones necesarias para que se rompan los enlaces entre sus átomos y obteniendo hidrógeno y nitrógeno por separado. Por ello, el diseño del reactor y la elección del catalizador son aspectos cruciales en el proceso de cracking catalítico del amoníaco, ya que determinarán en gran medida la eficiencia, la pureza del hidrógeno obtenido y la viabilidad económica de la planta. En primer lugar, se analizarán los diferentes tipos de catalizadores para luego continuar con las posibilidades de reactores.

3.2.2.1 Tipos de catalizadores

Los catalizadores tienen gran importancia ya que reducir la energía requerida para romper los enlaces covalentes entre los átomos de hidrógeno y nitrógeno, aumentando la velocidad de reacción, y en su defecto, la eficiencia del proceso. Están formados por una fase activa, un soporte y un promotor, ordenados respectivamente por grado de importancia. Por las variaciones en estos materiales, se diferencian varios tipos de catalizadores:

- Basados en Níquel (Ni). Compuestos por Níquel soportado en alúminas (Ni/Al₂O₃), poseen una buena actividad catalítica a temperaturas moderadas (550-650°C) presentando una eficiencia de conversión en

torno al 98% funcionando a temperaturas óptimas. Son catalizadores asequibles económicamente por el bajo coste del níquel, que es abundante y económico. [29]

Como limitaciones encontramos principalmente la desactivación rápida debido a sinterización y el envenenamiento por impurezas. En el caso de la primera, esta es reducida en parte gracias al uso de soportes como alúmina, que ayuda a la estabilización del níquel, y, respecto a la segunda, el amoníaco verde si se ha tratado correctamente presenta un nivel muy bajo de impurezas.

- De Rutenio (Ru). Rutenio soportado en carbón activo (Ru/C) o alúmina (Ru/Al₂O₃), combinados habitualmente con promotores como potasio o cesio. Son catalizadores con actividades catalíticas muy altas operando a temperaturas más bajas en comparación con el níquel (400-500°C) y que consiguen una conversión de amoníaco del 95-99% en ese rango de temperaturas. [29]

Se trata de catalizadores estables y duraderos funcionando en sus condiciones, pero con un coste muy alto, por el precio del rutenio y por su escasez.

- De platino (Pt). Platino soportado en alúmina (Pt/Al₂O₃) o sílice presenta unas propiedades similares a las de níquel en cuanto a resultados, pero los mejoran en su estabilidad y resistencia a la sinterización y su alto coste, cercano al rutenio, lo que provoca descartar su competitividad.
- Basados en hierro (Fe). Hierro en forma de óxidos metálicos soportados (Fe/Al₂O₃) y dopados con otros metales para aumentar su actividad. Presentan actividad catalítica y conversión de amoníaco moderada, requiriendo de mayores temperaturas (800-950°C) respecto a las otras alternativas. En cambio, es un material accesible económicamente y fácil de producir a gran escala. Se investiga en soluciones de combinación de catalizadores bimetálicos, como molibdeno (Mo), agregando trazas de cobalto (Co) a Fe. [29]
- Catalizadores basados en Cobalto (Co). Cobalto soportado en alúmina (Co/Al₂O₃) o carbón activado, presenta una actividad catalítica moderada, del orden del níquel, con una eficiencia de conversión algo menor que el níquel trabajando a temperaturas parecidas. En cambio, presenta un coste medio, situado por encima del níquel, pero más económico que los metales nobles.

Actualmente, a nivel comercial, el más utilizado para el cracking de amoníaco es el de níquel soportado sobre alúmina por sus propiedades mecánicas y de resistencia al calor, además de ser competitivo económicamente y en términos de disponibilidad.

Sin embargo, diversos estudios [30] apuntan que con el que se ha obtenido mayor actividad catalítica, es con rutenio soportado sobre diferentes óxidos o carbono estructurado y no estructurado, aunque no es competitivo ya que el rutenio es un elemento raro en la naturaleza y, por lo tanto, escaso y caro.

Además del precio del metal en el que se basa el catalizador, se recomienda tener en cuenta también el impacto ambiental del material utilizado, es decir, su potencial de calentamiento global (GWP), su huella de carbono o la demanda energética de su extracción y refinación.

En la Figura 11, se muestra la relación entre el precio de los diferentes elementos conocidos en el planeta y su GWP para un periodo de 100 años. Por la relación que les une con la abundancia de un elemento en la tierra,

está relación tiende a ser lineal, por lo tanto, cuanto más escaso es un material, mayor demanda de energía para su disponibilidad y mayor es su precio. Como ejemplo tenemos a los metales nobles como el rutenio, que como se menciona previamente, tiene un alto coste e impacto ambiental, y se observan también los metales de transición como el Fe, Ni, Mo o Co que se encuentran en la parte baja, presentando así unas características más interesantes.

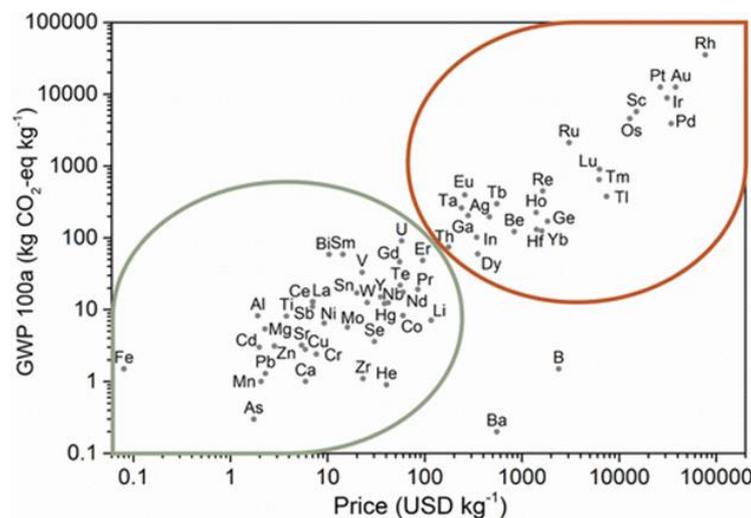


Figura 11. Precio frente a GWP de los elementos de la tabla periódica. [31]

3.2.2.2 Tipos de reactores

Las variantes disponibles de reactores para este uso se ven limitadas por las altas temperaturas, unas presiones moderadas y una reacción endotérmica. De esta manera podemos encontrar las siguientes alternativas.

- Reactor multitubular con quemadores de hidrógeno y amoníaco

La configuración de este reactor se asemeja a la de los reformadores de metano con vapor. En este caso, se reemplaza el metano con amoníaco y se cuenta con quemadores externos en donde se utilizarán parte del amoníaco y el hidrógeno producido como combustibles. Su diseño multitubular permitirá un control más preciso de la temperatura, disminuyendo los problemas que ocasiona las características de la llama del hidrógeno, reduciendo el riesgo de sinterización del catalizador y mejorando la estabilidad del sistema. Suelen utilizarse catalizadores basados en Ni, Fe-Co o Ru. Sin embargo, la combustión de hidrógeno y amoníaco requiere un control exhaustivo de la llama y del sistema de alimentación de los quemadores debido principalmente a la inflamabilidad del hidrógeno y su alto poder calorífico. Además, unas altas temperaturas en la combustión pueden ocasionar emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y N₂O, gases con un alto potencial de calentamiento global y, por lo tanto, deseablemente evitables en el sistema. En estos casos, se podrán incluir sistemas como la reducción catalítica selectiva (SCR). [32]

- Reactor multitubular con calentador eléctrico

A diferencia del multitubular con quemadores de hidrógeno y amoníaco, el calor generado mediante resistencias eléctricas es uniforme y controlado, de rápida respuesta de encendido y apagado, minimizando las fluctuaciones de temperatura y por lo tanto protegiendo la estabilidad del proceso y un buen funcionamiento del catalizador. [33]

Al utilizar electricidad, permite el uso directo de energías renovables y elimina emisiones directas asociadas al proceso de calentamiento, garantizando así una mayor sostenibilidad. Sin embargo, el calentamiento eléctrico es menos eficiente que los quemadores directos en cuanto a transferencia de calor, además de requerir un importante consumo de electricidad. Su tecnología supone un considerable coste inicial.

- Reactor de membrana

Este tipo de reactores tienen el mismo principio de funcionamiento que los anteriores, pero presenta ciertas diferencias por la incorporación de membranas. Éstas, hechas de materiales selectivos como el paladio (Pd), aleaciones de Pd-Ag o cerámicas avanzadas y dispuestas en haces dentro del reactor, permiten gracias a su permeabilidad el paso del hidrógeno generado mientras el nitrógeno y el amoníaco residual permanecen en el lado del reactor. Por lo tanto, se obtiene un hidrógeno de mayor pureza, permitiendo eliminar o disminuir unidades de purificación posteriores, ofreciendo así un sistema más robusto. [34]

Los materiales empleados para estas membranas requieren estabilidad y uniformidad térmica, dentro de un rango de temperaturas limitado (300-550°C en el caso del paladio). Además, las membranas de paladio, las más establecidas hasta ahora, tienen un alto coste debido a su material, lo que hace a este sistema justificable para aplicaciones concretas y de pequeña escala. Por ello se investiga en soluciones cerámicas o aleaciones. [34]

Aspecto	Reactor multitubular con quemadores de Hidrógeno y Amoníaco	Reactor multitubular con calentador eléctrico	Reactor de membrana
Conversión de Hidrógeno	Alta, limitada por el equilibrio (~90-95%)	Alta, limitada por el equilibrio (~90-95%)	Muy alta (>99%), gracias a la separación de membrana
Hidrógeno Puro	No (requiere unidades de purificación)	No (requiere unidades de purificación)	Sí
Coste del Sistema	Medio	Alto, gran demanda de electricidad	Alto (materiales avanzados como membranas de Pd)
Complejidad Operativa	Media (gestión de quemadores y seguridad)	Baja (calentamiento eléctrico más sencillo)	Alta (gestión de membranas, recirculación, y presiones)

Madurez de la Tecnología	Muy alta (ampliamente utilizada)	Alta (tecnología bien conocida, pero menos común en cracking)	Media (emergente, en desarrollo industrial)
Control de la Temperatura	Medio (quemadores requieren monitoreo constante)	Alto (control eléctrico más preciso)	Muy alto (membranas requieren estabilidad térmica y homogénea)
Emisiones Directas	CO ₂ /N ₂ O posibles si se queman combustibles fósiles	Ninguna (fuente eléctrica renovable ideal)	Ninguna (depende de la energía empleada para calentar)
Requerimientos Energéticos	Medio-alto (quemadores requieren mucha energía para calentar gases)	Medio-bajo (calentador eléctrico más eficiente)	Medio (calor indirecto para proteger membranas, alta presión requerida)

Tabla 10. Comparativa de aspectos principales de los reactores estudiados.

3.2.3 Sistema de enfriamiento – Unidad de purificación

Estos dos sistemas están interconectados y relacionados entre sí. A la salida del reactor, disponemos de una mezcla de gases (NH₃, H₂, N₂...) calientes a altas temperaturas. Por ello, para trabajar con ellos y llevarlo a las unidades de purificación se deberá bajar su temperatura ajustándola a la de trabajo de cada equipo de purificación.

- Membranas de separación. Se basan en el paso selectivo de H₂ a través de una membrana semipermeable, mientras que el resto de gases (N₂, NH₃), queda retenido. La eficiencia de este proceso depende de la membrana utilizada y de la permeabilidad de esta al hidrógeno, que puede variar con la temperatura. Por ello, nos encontramos con dos tipos de membranas principalmente:
 - Membranas de paladio: Las más comunes para este uso, la permeabilidad al hidrógeno aumenta a temperaturas más altas, que suelen variar entre el rango de 200°C a 400°C.
 - Membranas poliméricas: menos comunes, presentan menor permeabilidad al hidrógeno, operan a temperaturas menores, entre 50°C y 150°C. Funcionan peor, pero son más sencillas en cuanto a fabricación y más económicas.

Como se comenta, generalmente se utilizan las de paladio, ya que en estos procesos se requiere de una purificación eficiente que dote del mayor hidrógeno puro posible al final del proceso. En consecuencia a esta elección, se debe refrigerar de la salida del reactor a temperaturas dentro del rango de funcionamiento de las membranas de paladio (200-400°C), para lo que se utilizan intercambiadores de calor, pudiendo aprovechar esa energía calorífica para el NH₃ inicial, en la fase de pretratamiento.

A continuación, se procederá a la segunda parte de la purificación mediante la adsorción por oscilación de presión (PSA). En este, a temperaturas cercanas a la ambiental (30-60°C), se hace pasar el gas a través de un material adsorbente que atrapa impurezas de nitrógeno, posibles trazas de oxígeno o amoníaco residual. Este material adsorbente puede ser zeolitas o carbón activado. Por lo tanto, previo a este proceso, tendremos que realizar una nueva refrigeración hasta las temperaturas mencionadas, pudiendo ser aprovechado también ese calor.

3.2.4 Problemas

En este apartado, se analizarán los principales inconvenientes que presenta el proceso de cracking catalítico. En primer lugar, el coste. Es un proceso que requiere altas temperaturas, por lo tanto, un considerable gasto energético para llegar a ellas además de la necesidad de trabajar con materiales capaces de soportar esas temperaturas de trabajo. Esto, sumado a que los materiales necesarios para los catalizadores actualmente desarrollados no son una solución total, ya que, el níquel es viable, pero presenta peores índices de conversión frente al rutenio que es escaso y caro y si presenta muy buenos resultados. Esto provoca que principalmente a gran escala, aún sea difícilmente competitivo.

En segundo lugar, los diferentes tipos de reactores que se han presentado tienen cada uno una serie de dificultades. Por un lado, el reactor multitubular con quemadores de hidrógeno y amoníaco necesita una tecnología de control de llama importante que dote de la uniformidad térmica necesaria al amoníaco y catalizadores, además de poder presentar ciertas emisiones no deseadas de NO_x . Por otro lado, el reactor multitubular con calentamiento eléctrico, aunque su funcionamiento es ideal para la estabilidad y uniformidad térmica, para que sea limpio debe ser alimentado por fuentes de energía renovables, lo que, por regla común, presenta problemas de intermitencia e imprevisibilidad. Finalmente, el reactor de membrana, aunque mejora el rendimiento considerablemente y es una alternativa a tener en cuenta, se presenta como una posibilidad emergente ante la necesidad de reducir los costes en los materiales que forman la membrana.

En tercer lugar, y en relación con lo anterior, una posible utilización de un reactor de calentamiento eléctrico impediría la recuperación de calor de los gases de combustión, lo que conllevaría a aumentar la demanda energética disminuyendo la eficiencia del proceso.

Finalmente, la necesidad de la pureza tanto a la entrada al reactor (amoníaco) como en el producto (hidrógeno) provoca la necesidad de sistemas de purificación y de una producción limpia y cuidadosa de principio a fin, y, por lo tanto, compleja.

3.2.5 Diagrama de planta

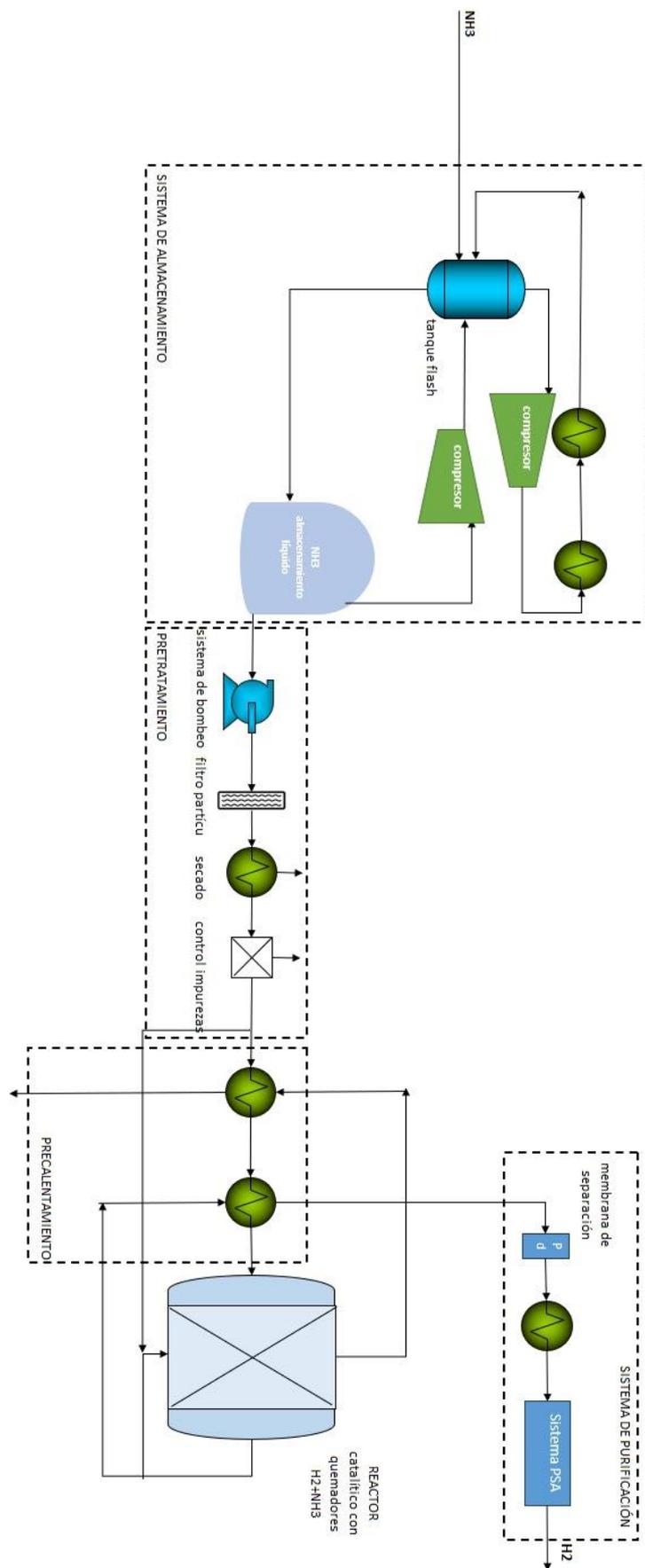


Figura 12. Diagrama de ejemplo de una planta de cracking catalítico

En la Figura 12, se muestra un ejemplo teórico de una posible disposición de las diferentes partes de una planta de descomposición de amoníaco.

Analizando la planta, de izquierda a derecha encontramos en primer lugar el sistema de almacenamiento. Se supone a modo de ejemplo la implementación de un sistema totalmente refrigerado o de baja presión formado por una doble etapa de compresión, una zona de condensación, un tanque flash y el propio depósito de almacenamiento líquido de amoníaco.

A continuación, se encuentra la fase de pretratamiento, en la que se incluye el sistema de bombeo, para absorber la corriente del depósito y llevarla hasta el filtrado, secado y control de impurezas gaseosas. Esta parte debe proporcionar un amoníaco líquido en condiciones óptimas de pureza para ser precalentado y llevado al reactor.

Luego llega la zona de precalentamiento y el reactor, en ella, se utiliza para precalentar el gas, intercambiadores de calor con la mezcla que sale del reactor y los gases de combustión como fluidos calientes para el tren de intercambiadores. Éstos provienen del reactor, que se ha supuesto catalítico y que funciona con quemadores de hidrógeno y amoníaco, teniendo así dos corrientes calientes a la salida, por un lado, los gases de combustión, principalmente H_2O , O_2 (podrían aparecer NO_x) y, por otro, la mezcla de salida (H_2 principalmente, N_2 y NH_3 residual) a altas temperaturas tras producirse la reacción y con la necesidad de bajar su temperatura antes de llegar a la unidad de purificación concretamente a la membrana de separación que para no ser dañada, se necesita disminuir esa temperatura.

Finalmente, en la unidad de purificación, aparece primero la membrana de separación, un intercambiador de calor para enfriar el hidrógeno y finalmente el sistema de absorción por oscilación de presión (PSA), para optimizar la pureza del hidrógeno resultante.

3.3 Otras posibilidades del cracking

3.3.1 Descomposición térmica

El proceso original de descomposición del amoníaco se basa en el uso únicamente de altas temperaturas para romper las moléculas de hidrógeno y nitrógeno. Esto supone unas temperaturas de operación extremadamente altas cercanas a los $1000^\circ C$, además de una velocidad de reacción considerablemente menor en comparación con el uso de catalizadores. Esto provoca una eficiencia de conversión menor y un consumo energético lógicamente mayor. [35] [36]

Como aspectos positivos, el no uso de catalizadores supone un ahorro en costes de materiales además de evitar problemas relacionados con el envenenamiento o la degradación de los catalizadores. Estos, no suponen motivos suficientes para estudiar su posible implementación aún en casos de que se tengan disponibles esas temperaturas como parte de otro proceso industrial. Por ello, el cracking puramente térmico de amoníaco no es una opción que se contemple actualmente.

3.3.2 Electrólisis del amoníaco

La electrólisis de amoníaco es una tecnología emergente para convertir el amoníaco (NH_3) en hidrógeno (H_2) utilizando electricidad, presuntamente renovable, libre de emisiones directas.

El proceso comienza introduciendo el amoníaco en el electrolizador. Al estar en contacto con un medio electroquímico, en el ánodo, el amoníaco se oxida a nitrógeno, liberando electrones, estos viajan a través del circuito hacia el cátodo y en él, los protones (H^+) se combinan con los electrones para formar hidrógeno molecular (H_2). El hidrógeno (H_2) es recolectado en el cátodo, y el nitrógeno (N_2) es liberado en el ánodo.

Presenta ventajas energéticas, con un potencial termodinámico bajo (aproximadamente 0.06V), mucho menor que la electrólisis del agua (aprox. 1.2V) reduciendo significativamente el consumo energético. En el estudio citado, se utilizan membranas de intercambio de hidróxido (HEM) que permiten operar a bajas temperaturas cercanas a $90^\circ C$, simplificando el diseño del sistema y obteniendo purzas de hidrógeno producido mayores del 90%. [37]

Como aspectos a pulir, se estudian membranas alternativas con menor permeabilidad al nitrógeno y mayor durabilidad, ya que, el desgaste de éstas limita la vida útil aumentando costes por reemplazo.

A pesar de ser una tecnología prematura por el momento, presenta características interesantes respecto al cracking catalítico, al ser un proceso menos exigente térmicamente, menos complejo y con potencial de ser menos costoso.

3.3.3 Plasma de baja temperatura

Según define National Geographic, el plasma es el cuarto estado de la materia y se trata de un estado parecido al gas, pero compuesto por átomos ionizados donde los electrones circulan libremente, teniendo así una gran conductividad eléctrica. En este estado, las partículas deben poder existir en un estado excitado, deben cumplir la condición de cuasi-neutralidad eléctrica y una concentración apropiada de portadores de carga eléctrica. [38] [39]

El plasma no térmico o de baja temperatura, está formado por varios componentes y se puede establecer una temperatura para cada uno por separado. La energía de los electrones se estima en 40000K mientras que el resto de partículas lo hacen a temperaturas ligeramente superiores a la de ambiente. Esto permite que los electrones rompan enlaces químicos sin requerir un calentamiento global del sistema. [40]

En cuanto al proceso de descomposición de amoníaco con plasma no térmico, este comienza con la creación de plasma mediante la aplicación de un campo eléctrico intenso en parte del gas NH_3 . El campo eléctrico, acelera los electrones del gas, incrementando su energía cinética y provocando la ionización del NH_3 . A partir de los electrones energéticos se producen especies reactivas al colisionar con las moléculas de NH_3 (radicales, iones y especies excitadas). Estas reaccionan entre sí y con las moléculas de NH_3 sin ionizar descomponiendo el amoníaco.

La utilización del plasma de baja temperatura minimiza la energía necesaria para descomponer NH_3 en comparación con los procesos térmicos estudiados previamente, que requieren de altas temperaturas, y su rendimiento, dependerá en gran medida de la densidad de energía, las condiciones del plasma y de la utilización de un catalizador. La selección de un catalizador apropiado permite obtener hidrógeno de gran pureza y a gran escala de manera más económica. Al igual que en el crackeo catalítico, el de rutenio es el que presenta mayor actividad catalítica, pero se estudian diversas opciones más asequibles. [41]

A continuación, se muestran los principales tipos de reactores de plasma: [41]

- Descarga resplandeciente. Se lleva una corriente eléctrica a través de un gas de baja presión en el interior de un tubo de vidrio. Utilizado ampliamente para obtener hidrógeno al dividir otros compuestos orgánicos.
- Descarga de barrera dieléctrica (DBD). Utiliza un dieléctrico recubriendo uno de los dos electrodos para evitar descargas no controladas y obtener una mejor distribución del plasma. Es el más estudiado para la descomposición de amoníaco.
- Descarga de arco deslizante. Se genera un arco eléctrico en el espacio que separa los electrodos que provoca la producción de un plasma débilmente ionizado que provoca desequilibrios térmicos locales, pero permite una mayor potencia.
- Reactores híbridos. Combina el uso de plasma con membranas selectivas para separar el hidrógeno del resto de productos, mejorando considerablemente la pureza del hidrógeno obtenido. La membrana aumenta la eficiencia del proceso al impedir la regeneración de amoníaco en los productos.

En conclusión, el proceso de descomposición de amoníaco con la utilización de plasma de baja temperatura aparece como alternativa innovadora y prometedora para la producción de hidrógeno verde al presentar unas condiciones de trabajo que disminuyen las limitaciones de los procesos térmicos tradicionales, al disminuir considerablemente la energía necesaria para realizar la descomposición. Sin embargo, esta tecnología aún se encuentra en fase de laboratorio, y, de las alternativas de reactores mencionadas, la mayoría de los estudios realizados en su uso para amoníaco son las de descarga de barrera dieléctrica.

Dentro de este marco aparecen las microondas, ya que también se pueden utilizar como método de calentamiento para la descomposición de amoníaco, y requieren menos energía que los métodos de tradicionales al necesitar de 390-490°C en función del catalizador que se utilice. La ventaja más importante de utilizar un reactor de microondas es un mayor control del proceso, ya que es fácil encender y apagar el microondas, sin embargo, un reactor de microondas tiene ciertas restricciones, ya que no todos los materiales pueden calentarse con microondas, lo que limita en parte la elección del catalizador. [41]

3.3.4 Descomposición fotocatalítica

La descomposición fotocatalítica del amoníaco es un proceso químico impulsado por luz en el cual un catalizador de material semiconductor (como TiO_2 o grafeno), denominado fotocatalizador, facilita la transformación de amoníaco en nitrógeno e hidrógeno. Al ser iluminado con luz, el catalizador absorbe energía y genera pares electrón-hueco que al interactuar con agua o con el amoníaco, se producen radicales reactivos (OH , H^+) que atacan al NH_3 rompiendo sus moléculas. [42]

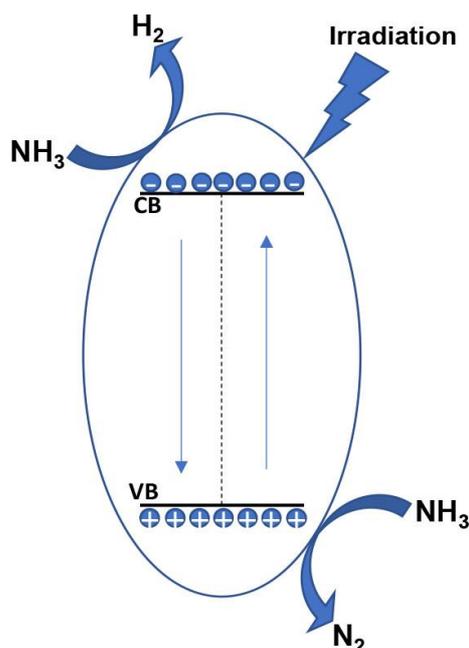


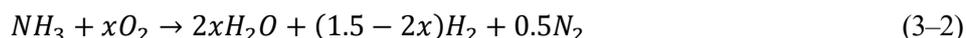
Figura 13. Esquema de la descomposición fotocatalítica del amoníaco [43]

Se han revisado todas las nanoestructuras heterogéneas para la descomposición fotocatalítica del NH₃. Sin embargo, hasta la fecha, solo algunos óxidos de titanio cargados con metales han demostrado ser fotocatalizadores efectivos para la conversión de amoníaco.

En la descomposición fotocatalítica del NH₃ hay que tener en cuenta la producción no deseada de óxido de nitrógeno, perjudicial para el rendimiento de H₂ del proceso. Se necesita de estudios e investigación para identificar un fotocatalizador adecuado con buena actividad y estabilidad, gran área superficial y un enfoque de síntesis simple. Además, la eficiencia fotocatalítica todavía es demasiado baja para aplicaciones industriales prácticas. [44]

3.3.5 Reformado de amoníaco

El reformado de amoníaco para la producción de hidrógeno es un proceso que combina la oxidación parcial del amoníaco (NH₃) con su descomposición endotérmica. La oxidación genera el calor necesario para sostener la reacción endotérmica, haciendo que el proceso sea autosuficiente. En este contexto, el reformado busca maximizar la producción de hidrógeno (H₂) mientras se minimizan las emisiones de contaminantes. Para garantizar una alta producción de H₂, el coeficiente estequiométrico del oxígeno (x) debe mantenerse por debajo de 0.75. [43]



El proceso tiene dos reacciones principales: una de oxidación parcial y otra de disociación endotérmica. Durante la oxidación parcial, el amoníaco reacciona con oxígeno para formar hidrógeno, nitrógeno y agua, liberando energía térmica. Por otro lado, en la disociación endotérmica, el amoníaco se descompone directamente en nitrógeno e hidrógeno, pero requiere una cantidad significativa de calor externo.

Un componente crítico del reformado de amoníaco es el uso de catalizadores. Los metales nobles, como el rutenio (Ru) y el iridio (Ir), se destacan como materiales altamente efectivos. Por ejemplo, estudios han

demostrado que nanopartículas de óxidos de rutenio soportadas en Al_2O_3 y La_2O_3 pueden lograr resultados satisfactorios a escala de laboratorio [45]. Otro enfoque incluye sistemas catalíticos basados en soportes de cerio-zirconio ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$), que también han mostrado alta eficiencia en estudios recientes. Sin embargo, el elevado costo de estos materiales representa un desafío significativo para su implementación a gran escala. [46]

La gestión térmica es otro aspecto fundamental en este proceso. El calor generado en la sección de combustión debe transferirse eficientemente a la sección de reformado para garantizar la conversión adecuada de amoníaco a hidrógeno y nitrógeno. En este sentido, se han desarrollado tecnologías como los microreactores autotérmicos. Por ejemplo, estudios han explorado microcombustores con recirculación de calor, mostrando que mezclas ricas en combustible pueden reducir emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) mientras mantienen una alta conversión de amoníaco. [47]

A pesar de los avances en la síntesis de catalizadores y el diseño de reactores, persisten desafíos relacionados con la escalabilidad. Aunque tecnologías como los reactores de microcanales ofrecen ventajas para la modularización y escalado, la transferencia de calor a gran escala y la reducción de pérdidas térmicas siguen siendo áreas críticas de mejora. En operaciones de laboratorio, la eficiencia térmica puede alcanzar hasta un 98% en condiciones óptimas, pero este nivel de eficiencia aún no se ha logrado en sistemas industriales.

En conclusión, el reformado de amoníaco representa un método prometedor para producir hidrógeno limpio. Sin embargo, su implementación a gran escala requiere avances en la optimización de catalizadores, la gestión térmica y la adaptación tecnológica para aplicaciones industriales. [43]

3.3.6 Comparación de las tecnologías de craqueo

Tecnología	Ventajas	Desventajas	T [°C]	TRL
Descomposición térmica (sin catalizador)	-Proceso simple sin necesidad de catalizadores costosos. -Posibilidad de uso de energía térmica directamente renovable.	-Requiere temperaturas muy altas. -Baja eficiencia energética por pérdida de calor.	700-1200	4-5
Termocatalítica (Catalizadores Ru)	-Especie activa más estudiada. -Altamente activa incluso a bajas temperaturas. -Alta eficiencia.	-Muy cara, se están investigando formas de reducir la carga de metales nobles. -Alto GWP, directamente relacionado con la escasez de metales nobles.	400-500	3-4
Termocatalítica (No basados en Ru)	-Más barata que los catalizadores basados en Ru.	-Requiere temperaturas de reacción más altas que los catalizadores basados en Ru.	>500	8-9 (Ni)

	-Catalizadores basados en Ni muy desarrollados para pequeña escala. -Buena estabilidad térmica.			
Reformado	-Puede sostener la endotermicidad de la reacción de disociación de NH ₃ .	-Diseño del reactor debe maximizar la transferencia de calor. -Sistema SCR necesario para la mitigación de NO _x .	>500	3-4
Plasma no térmico	-Operación a temperatura ambiente. -Alta eficiencia energética.	-Baja concentración de NH ₃ . -Separación de aire necesaria aguas abajo del reactor de plasma.	Ambiente o ligeramente superior	3-4
Electrólisis	-Baja temperatura de reacción. -Alta eficiencia farádica con menor energía necesaria que el agua electrolítica.	-Costes prohibitivos debido a electrocatalizadores de metales nobles. -Problemas de corrosión en los electrodos.	Ambiente	3
Fotocatálisis	-Baja temperatura de reacción. - Proceso ecológico (energía solar).	-Baja conversión de NH ₃ . -Catalizadores fotocatalíticos sufren de baja actividad y estabilidad.	Ambiente	3

Tabla 11. Comparación de las ventajas y desventajas de las tecnologías de craqueo.

3.4 Proceso en términos energéticos

Mirando el proceso en términos energéticos, los equipos que demandarán energía serán el sistema de almacenamiento, básicamente los compresores en el caso de un almacenamiento refrigerado o semirrefrigerado como se explica anteriormente, y las bombas necesarias para impulsar el amoníaco líquido proveniente del depósito en cuanto al sistema de alimentación. En la fase de pretratamiento, el secado demandará cierta energía para poder extraer la humedad que posea el amoníaco pero el resto de soluciones, incluido el precalentamiento, no demandarán energía en el caso de que se utilice recuperación de calor de los gases de combustión (en función de que tipo de reactor se utilice) y del producto de la reacción siempre que ésta se haya dado en condiciones de alta temperatura donde es posible recuperar el calor, como en el caso de la utilización de quemadores de hidrógeno y amoníaco.

El principal gasto energético en cualquier caso recae sobre el reactor y en la necesidades térmicas o eléctricas que demande el sistema implementado para poner el amoníaco en las condiciones operativas en las que se produzca la reacción de craqueo. Como se expone previamente, la mayor demanda caerá sobre la descomposición térmica, luego sobre la descomposición térmica catalítica y en el resto de los sistemas será difícil cuantificar debido bajo grado de madurez de sus tecnologías. Finalmente, en la unidad de purificación, el PSA requerirá un aporte energético destacable en su fase de presurización.

3.5 Proyectos actuales

La empresa Siemens, en 2020 inició estudios de viabilidad sobre craqueadores de amoníaco a gran escala, mientras que en el norte de Europa han planificado plantas de descomposición de amoníaco a gran escala para la producción de hidrógeno. Proton Ventures BV informa que el consorcio de la Alianza Transhidrógeno, que también incluye el Puerto de Rotterdam, ha planeado una planta de descomposición de amoníaco de 3,7 Mt de NH_3 por año para una producción de 500 kt de H_2 por año (75% de conversión de amoníaco en hidrógeno en masa), con una primera fecha límite para la finalización del proyecto en 2024.

Además, UNIPER anunció en el puerto de Wilhelmshaven un craqueador de amoníaco con una producción de hidrógeno de 295 kt por año, lo que corresponde al 10% de la demanda de H_2 esperada en Alemania hasta 2030. Nuevamente, considerando una conversión de amoníaco del 75% en hidrógeno en masa, la alimentación de amoníaco al craqueador corresponde a 2,2 Mt por año.

Además, Cadent, Equinor y Northern Gas Networks pretenden convertir el norte del Reino Unido al hidrógeno de aquí a 2035 en el marco del proyecto H21 Norte de Inglaterra. [48]

ARENHA: La planta piloto de craqueo de amoníaco, diseñada y construida por H2SITE de Grupo Fertiberia, está en Puertollano, y va a ser operada por el CNH₂ - Centro Nacional del Hidrógeno. Se trata de un prototipo totalmente automatizado que produce 1 kg/h de hidrógeno a partir de amoníaco, en el marco del Proyecto ARENHA, "Advanced materials and Reactors for ENergy storage tHrough Ammonia" (Materiales y reactores avanzados para el almacenamiento de energía mediante amoníaco). El proyecto de investigación ha sido financiado por el programa H2020 de la UE. [49]

Apolo: Se desarrollará una tecnología de craqueo de amoníaco flexible y eficiente junto con pilas de combustible o motores para descarbonizar completamente el sector marítimo. Tiene como objetivo demostrar escalabilidad más allá de los 3 MW. Por lo tanto, el proyecto se centrará en [50]:

- Un sistema de conversión de energía de 125 kW que utiliza un craqueador de amoníaco acoplado a un sistema de celdas de combustible PEM, para lograr una eficiencia general del sistema de entre el 51% y el 54%. El craqueador de amoníaco se personalizará para que funcione en diferentes condiciones de presión y niveles de eficiencia para evaluar la flexibilidad del sistema de craqueo para todos los tipos de celdas de combustible PEM.
- Un craqueador parcial de amoníaco de 125 kW acoplado a un motor de 4 tiempos, que tiene una eficiencia general del sistema de más del 45%. También se desarrollará un sistema de reducción catalítica selectiva (SCR) para eliminar las emisiones de NO_x del escape del nuevo motor.

Air Liquide: Construcción de una planta piloto de craqueo de amoníaco (NH_3) a escala industrial en el puerto de Amberes, Bélgica. Utilizando una tecnología innovadora, esta planta permitirá convertir, con una huella de carbono optimizada, amoníaco en hidrógeno (H_2) [50].

AFC Energy: Proveedor de tecnologías de generación de energía a partir de hidrógeno con sede en el Reino Unido, ha lanzado su primera planta de demostración de craqueo de amoníaco a hidrógeno. Se dice que es la planta de craqueo modular de amoníaco a hidrógeno más grande del mundo en funcionamiento. Según AFC Energy, la planta ahora será operada y validada durante varios meses con una producción de hidrógeno de grado ISO (99,97 %). El hidrógeno producido en la planta podría suministrarse a los clientes de H-Power Generators de la empresa (incluido Speedy Hydrogen Solutions) y a clientes de terceros. Está diseñado para producir hidrógeno para celda de combustible a una tasa de 400 kg/día. AFC Energy dijo que su sistema de craqueo consume una pequeña fracción de la energía consumida por los electrolizadores, lo que destaca un potencial ideal de fuente de hidrógeno distribuido, ya sea para su uso en aplicaciones estacionarias o marítimas. [51]

3.6 Análisis económico

El estudio citado, analiza los costos económicos asociados al transporte de hidrógeno en dos modalidades principales: como hidrógeno licuado (H_2) y como amoníaco, con reconversión a hidrógeno mediante dos métodos: cracking térmico ($\text{H}_2\text{-NH}_3$ (cracking)) y electrólisis ($\text{H}_2\text{-NH}_3$ (electrólisis)).

Suponiendo una capacidad de procesamiento de hidrógeno de 30 toneladas por día para ambas rutas tecnológicas, el costo total está compuesto por la producción de hidrógeno, la conversión de hidrógeno a un portador, el transporte de larga distancia (2000 km), la reconversión del portador a hidrógeno y la distribución terminal a estaciones de servicio. Ambas vías comienzan con la producción rentable de hidrógeno verde utilizando electricidad renovable, como la energía solar y eólica. Al mismo tiempo, estas fuentes de electricidad renovable también impulsan otros procesos, a excepción del craqueo de amoníaco, en el que se utiliza amoníaco e hidrógeno como combustible, suministrando la energía necesaria para el craqueo. Para los portadores de H_2 (licuado), los costos asociados con la licuefacción, transmisión, almacenamiento y distribución de hidrógeno se modelan utilizando el modelo de análisis de escenarios de entrega de hidrógeno (HDSAM) [52], que, como herramienta tecnoeconómica, permite estimar el LCOH. Para los portadores de amoníaco, se comparan dos tecnologías distintas, el craqueo térmico de amoníaco y la electrólisis de amoníaco, para su conversión a hidrógeno. Los portadores de amoníaco se transportan a largas distancias a través de tanques de amoníaco líquido. En particular, se descuida el costo del almacenamiento de amoníaco ya que los tanques de almacenamiento de gas natural licuado existentes se pueden usar directamente para almacenar amoníaco debido a sus propiedades físicas similares. Los costos asociados con el craqueo de amoníaco se estimaron a partir de un informe de la literatura mediante la reducción de escala en consecuencia. [53] El costo de la electrólisis de amoníaco se dedujo de la producción de hidrógeno basada en electrólisis de agua. Todos los costos de los componentes finalmente se normalizaron a LCOH ($\$/\text{kg H}_2$). [37]

- Transporte de hidrógeno licuado (H_2)

Se estima un costo total de $\$6.662/\text{kg}$ de H_2 , lo que lo convierte en el método más caro analizado, con la siguiente distribución de costes:

- La mayor parte proviene de la licuefacción y transporte, que juntos suman \$4.13/kg de H₂ (aproximadamente dos tercios del costo total).
- El almacenamiento cuesta \$0.283/kg de H₂, relacionado principalmente con la infraestructura especializada requerida.
- La distribución terminal añade un costo adicional de \$0.041/kg de H₂.

Presenta como desafíos una infraestructura insuficiente y altos costos asociados con la tecnología de licuefacción y almacenamiento.

- Transporte y reconversión de amoníaco (H₂-NH₃-H₂)

- a) Reconversión mediante cracking térmico

Tiene un costo total de \$4.505/kg de H₂, 32.4% más económico que el hidrógeno licuado, distribuido de la siguiente manera:

- Transporte del amoníaco: \$0.194/kg de H₂, casi diez veces menor que el transporte de hidrógeno licuado (\$1.610/kg de H₂).
- Reconversión (cracking): \$1.151/kg de H₂, impulsada por el alto consumo energético y la separación de productos.

Como desafíos, se encuentran los altos requerimientos energéticos para la descomposición y la purificación y un costo elevado de los equipos de cracking (\$85.4 millones para una planta).

- b) Reconversión mediante electrólisis

Con un costo total de \$3.896/kg de H₂, representa el método más económico. Está distribuido de la siguiente manera:

- Transporte del amoníaco: Igual al método de cracking (\$0.194/kg de H₂).
- Reconversión (electrólisis): \$0.542/kg de H₂, menos de la mitad del costo del cracking térmico.

Aunque tiene un menor consumo energético gracias a un voltaje operativo bajo (0.06 V teóricos frente a 1.23 V de la electrólisis de agua) y tiene un sistema más sencillo que equivale a equipos más económicos (\$54 millones frente a \$85.4 millones del cracking), presenta como principal desafío que la electrólisis de amoníaco está menos desarrollada comercialmente.

Se establecen como conclusiones de este estudio:

- La ruta H₂-NH₃-H₂ (electrólisis) ofrece los menores costos y un consumo energético más bajo.
- La ruta H₂-NH₃-H₂ (cracking) también es competitiva en costos, pero con mayores desafíos energéticos y de infraestructura.

- El hidrógeno licuado, aunque técnicamente viable, enfrenta costos significativamente más altos debido a las necesidades especializadas de transporte y almacenamiento.

Method	Item	Capital	Other O&M	Energy/Fuel	Total
H₂-L_{H2}-H₂	Production				2.204
	Liquefaction	1.333	0.388	0.802	2.524
	Transportation	0.548	0.658	0.404	1.610
	Reconversion	0.158	0.125	0	0.283
	Terminal	0.020	0.011	0.011	0.041
	Total				6.662
H₂-NH₃ (Electrolysis)-H₂	Production				2.204
	Synthesis				0.915
	Transportation	0.060	0.055	0.078	0.194
	Reconversion	0.219	0.018	0.305	0.542
	Terminal	0.020	0.011	0.011	0.041
	Total				3.896
H₂-NH₃ (Cracking)-H₂	Production				2.204
	Synthesis				0.915
	Transportation	0.060	0.055	0.078	0.194
	Reconversion	0.316	0.092	0.743	1.151
	Terminal	0.020	0.011	0.011	0.041
	Total				4.505

Tabla 12. Desglose de los costes estimados por el estudio citado. [37]

4 CONCLUSIONES

El amoníaco se presenta como una alternativa limpia y sostenible como portador de hidrógeno para reducir los costes y dificultades de su transporte y almacenamiento. Las condiciones de almacenamiento del hidrógeno, altas presiones o temperaturas criogénicas, suponen un problema económico y funcional, que reduce sus posibilidades de uso y que limita su capacidad para ser usado como vector energético que solucione en parte la intermitencia de las renovables. La producción de amoníaco verde, con hidrógeno proveniente de la electrólisis del agua alimentada energéticamente con energías renovables, su transporte y su posterior crackeo en el punto de uso, suponen una alternativa sin emisiones directas para maximizar la utilización del hidrógeno.

En cuanto al proceso de cracking, la inversión en las tecnologías emergentes marcará el rumbo. Hasta el momento, el cracking catalítico con catalizadores de níquel y quemadores de hidrógeno y amoníaco para la fase de calentamiento representa una opción considerablemente madura y con unos costes aceptables, aunque se necesita de una optimización del proceso, identificando principalmente como reducir la temperatura necesaria para el proceso y como aprovechar al máximo ese calor residual. En cuanto a los catalizadores, para alcanzar altas purezas para determinadas aplicaciones como pila de combustible, el rutenio (Ru) se ha demostrado como un elemento eficaz, sin embargo, su alto coste y escasez, provocan la necesidad de búsquedas alternativas como un catalizador formado con hierro (Fe) y molibdeno (Mo) con trazas de cobalto (Co). Por otro lado, los reactores presentados presentan limitaciones al no poder aprovechar el calor residual en el caso de utilizar calentador eléctrico, las posibles emisiones de NO_x y el difícil control de la uniformidad de la temperatura en el caso de utilizar quemadores de hidrógeno y amoníaco o la necesidad de encontrar membranas formadas a partir de materiales asequibles en el caso de reactores de membrana.

De esta manera, la tecnología del cracking catalítico puede representar una opción a corto-medio plazo, con una optimización del proceso que limite las pérdidas de energía en forma de calor y que reduzca la utilización de materiales raros. En cuanto a las tecnologías emergentes, la electrólisis o la utilización de plasma suponen alternativas de baja temperatura, que, en sus primeras fases de investigación presentan resultados prometedores y escalables y que, por el concepto de los procesos, eliminan el principal problema de la descomposición por temperatura al reducir considerablemente su demanda energética. Al necesitar temperaturas cercanas al ambiente, eliminan no sólo la necesidad energética sino buena parte de la instalación necesaria, reduciendo considerablemente sus costes al no necesitar el uso de materiales resistentes a altas temperaturas. Sin embargo, el nivel de desarrollo de estas tecnologías provoca que difícilmente puedan ser alternativas competitivas a corto plazo.

El trabajo ha alcanzado los objetivos marcados, ya que, en primer lugar, se ha realizado un recorrido por la situación energética actual, los usos del hidrógeno, sus previsiones a futuro, las líneas de inversión europeas y españolas y los problemas que presenta actualmente, para entender la importancia de buscar alternativas que disminuyan sus limitaciones, mostrando el papel que puede tener el amoníaco gracias a sus condiciones operativas, su madura tecnología y sus infraestructuras existentes.

En segundo lugar, se ha realizado una revisión que recoge lo que supone el proceso de cracking de amoníaco, realizando un desglose del proceso paso por paso, de una posible planta de descomposición, las tecnologías que existen, las que se encuentran en investigación, las ventajas e inconvenientes que presenta cada una.

Además, se muestra finalmente un análisis económico que compara los costes de: licuefacción y transporte de hidrógeno; producción, transporte y craqueo catalítico de amoníaco verde; producción transporte y craqueo mediante electrólisis de amoníaco verde. Sus resultados muestran, por un lado, el alto coste que supone la licuefacción y el transporte de hidrógeno en comparación con el uso de amoníaco como portador, y, por otro lado, el potencial que representa la electrólisis respecto al método más tradicional (termocatalítico). Así, se puede concluir que el uso de amoníaco como portador de hidrógeno representa una alternativa viable y necesaria, pero que demanda inversión e investigación en el proceso de cracking que explote sus posibilidades competitivas.

Referencias

- [1] «Estadísticas de consumo energético mundial,» Enerdata, [En línea]. Available: <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>. [Último acceso: 23 Noviembre 2024].
- [2] J. F. a. L. V. Mengpin Ge, "Cuatro gráficos que explican las emisiones de gases de efecto invernadero por país y por sector," 2 Septiembre 2021. [Online]. Available: <https://es.wri.org/insights/cuatro-graficos-que-explican-las-emisiones-de-gases-de-efecto-invernadero-por-pais-y-por>. [Accessed 24 Noviembre 2024].
- [3] A. B. F., "Estos son los diez gráficos que muestran el boom que la energía solar está experimentando en todo el mundo," 14 Junio 2023. [Online]. Available: <https://www.energias-renovables.com/fotovoltaica/estos-son-los-diez-graficos-que-muestran-20230614>. [Accessed 24 Noviembre 2024].
- [4] P. P. H. W. Q. X. & P. C. Teng He, "Hydrogen carriers," *Nature Reviews Materials*, vol. 16059, no. 1, 11 Octubre 2016.
- [5] IEA, "Global Hydrogen Review 2024," Octubre 2024. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>. [Accessed 24 Noviembre 2024].
- [6] "Affordable Blue Hydrogen Production," Shell Catalysts & Technologies, [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>. [Accessed 20 Noviembre 2024].
- [7] "Air Products Construirá la Mayor Planta de Hidrógeno Azul de Europa y Refuerza el Acuerdo a Largo Plazo," Air Products, 14 Noviembre 2023. [Online]. Available:

- <https://www.carbueros.com/company/news-center/2023/11/1106-air-products-blue-hydrogen-plant-europe-and-exxonmobil-long-term-agreement>. [Accessed 21 Noviembre 2024].
- [8] H. Y. Jun Chi, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production," *ELSEVIER*, vol. 39, no. 3, pp. 390-394, Marzo 2018.
- [9] "BloombergNEF," BloombergNEF, [Online]. Available: <https://about.bnef.com/>. [Accessed 19 Noviembre 2024].
- [10] IEA, "Technology Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells," Junio 2015. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells>. [Accessed Noviembre 2024].
- [11] M. Théragé, "Industry Leaders Call for Decisive Action on Clean Hydrogen at COP29," Hydrogen Council, 11 Noviembre 2024. [Online]. Available: <https://hydrogencouncil.com/es/industry-leaders-call-for-decisive-action-on-clean-hydrogen-at-cop29/>. [Accessed 28 Noviembre 2024].
- [12] "Tasa de política monetaria, ¿cómo influye en las inversiones?," Inversiones Popular, [Online]. Available: <https://inversionespopular.com.do/Pages/IPSA.Noticias/Tasa-de-politica-monetaria-como%20influye-en-las-inversiones.aspx#:~:text=La%20TPM%20es%20la%20tasa,entidades%20bancarias%20en%20el%20mercado>. [Accessed 23 Noviembre 2024].
- [13] "What is a Final Investment Decision (FID)?," Local Content, 7 Mayo 2024. [Online]. Available: [https://www.localcontent.com/what-is-a-final-investment-decision-fid/#:~:text=Final%20Investment%20Decision%20\(FID\)%20is,proceed%20with%20the%20project's%20execution](https://www.localcontent.com/what-is-a-final-investment-decision-fid/#:~:text=Final%20Investment%20Decision%20(FID)%20is,proceed%20with%20the%20project's%20execution). [Accessed 22 Noviembre 2024].
- [14] W. Reynolds, "Researchers Move Closer to Green Hydrogen via Water Electrolysis," Northwestern University, 11 Julio 2024. [Online]. Available: <https://www.mccormick.northwestern.edu/news/articles/2024/07/researchers-move-closer-to-green-hydrogen-via-water-electrolysis/>. [Accessed 25 Noviembre 2024].
- [15] "Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo europeo, al consejo, al comité económico y social europeo, al comité de las regiones y al banco europeo de inversiones," Comisión Europea, Bruselas, 2018.
- [16] "Ayudas y financiación | Idae," IDAE, [Online]. Available: <https://www.idae.es/ayudas-y-financiacion>. [Accessed 12 Noviembre 2024].

- [17] "Valle andaluz del hidrógeno verde," Moeve, [Online]. Available: <https://www.moeveglobal.com/es/negocios/commercial-clean-energies/hidrogeno-verde/valle-andaluz>. [Accessed 25 Noviembre 2024].
- [18] "Proyecto Catalina," Fertiberia, [Online]. Available: <https://www.fertiberia.com/amoniacoverde/proyecto-catalina-hidrogeno-verde-sagunto-comunidad-valenciana/>. [Accessed 24 Noviembre 2024].
- [19] "Planta de hidrógeno verde de Puertollano," Iberdrola, [Online]. Available: <https://www.iberdrola.com/conocenos/nuestra-actividad/hidrogeno-verde/puertollano-planta-hidrogeno-verde>. [Accessed 26 Noviembre 2024].
- [20] "Producción de Amoníaco Renovable," atlantHy, 17 Junio 2024. [Online]. Available: <https://www.atlanthy.com/amoniaco/>.
- [21] IRENA, Innovation Outlook Renewable Ammonia, IRENA and AEA, 2022.
- [22] E. D. Aragón, "En marcha la AEAR, Asociación Española del Amoníaco Renovable," Hidrógeno Verde, 4 Octubre 2023. [Online]. Available: <https://hidrogeno-verde.es/nace-asociacion-espanola-amoniaco-renovable-aear/>.
- [23] "IFASAT," ifa, [Online]. Available: <https://www.ifastat.org/>. [Accessed 26 Noviembre 2024].
- [24] Y. A. G. R. F. H. Jose Fuster Justiniano, Industria del Amoníaco: estado actual y oportunidades para la descarbonización, Santiago de Chile, 2022.
- [25] A. S. R. (. A. C. A. G. (NACAG)), Ammonia Transport & Storage, Berlin: Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, 2024.
- [26] O. Elishav, B. Mosevitzky Lis, A. Valera-Medina and G. Grader, "Storage and Distribution of Ammonia," in *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*, Academic Press, 2020, pp. 85-103.
- [27] "Pressure Swing Adsorption," Science Direct, [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/pressure-swing-adsorption>. [Accessed 15 Noviembre 2024].
- [28] "Qué son los scrubbers y para qué se utilizan," Bilogistik S.A., 18 Febrero 2019. [Online]. Available: <https://www.bilogistik.com/blog/que-son-scrubbers-para-que-utilizan/>. [Accessed 25 Noviembre 2024].

- [29] H. Yousefi Rizi and D. Shin, "Green Hydrogen Production Technologies from Ammonia Cracking," *Energies*, vol. 8246, 2022.
- [30] G. Li, X. Yu, F. Yin, Z. Lei, H. Zhang and X. He, "Production of hydrogen by ammonia decomposition over supported Co₃O₄ catalysts," *Catalysis Today*, vol. 402, pp. 45-51, 15 Septiembre 2022.
- [31] D. Nuevo, "Catalizadores para la producción de hidrógeno," TECPA, 4 Octubre 2023. [Online]. Available: <https://www.tecpa.es/catalizadores-de-hidrogeno/>. [Accessed 27 Noviembre 2024].
- [32] C. Makhloufi and N. Kezibri, "Large-scale decomposition of green ammonia for pure hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 70, pp. 34777-34787, 2021.
- [33] J. Lee, S. Ga, D. Lim, S. Lee, H. Cho and J. Kim, "Carbon-free green hydrogen production process with induction heating-based ammonia decomposition reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 457, p. 141203, 2023.
- [34] V. Cechetto, L. D. Felice and F. Gallucci, "Advances and Perspectives of H₂ Production from NH₃ Decomposition in Membrane Reactors," *Energy & Fuels*, vol. 37, no. 15, pp. 10775-10798, 2023.
- [35] D. d. I. Química, "Craqueo Catalítico," in *Cátedra de procesos industriales*, Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rosario.
- [36] G. Maldonado, "Cracking de Amoniaco," SynerHy, 16 Octubre 2023. [Online]. Available: <https://synerhy.com/2023/10/cracking-de-amoniaco/>. [Accessed 27 November 2024].
- [37] K. Zhang, Y. Han, Y. Zhao, T. Wei, J. Fu, Z. Ren, X. Xu, L. Zhou and Z. Shao, "Energy-efficient and cost-effective ammonia electrolysis for converting ammonia to green hydrogen," *Cell Reports Physical Science*, vol. 5, no. 9, p. 102171, 18 Septiembre 2024.
- [38] J. Flores, "Plasma, el cuarto estado de la materia," National Geographic España, 15 Diciembre 2022. [Online]. Available: https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/plasma-cuarto-estado-materia_14421. [Accessed 27 Noviembre 2024].
- [39] S. Eliezer and Y. Eliezer, *The Fourth State of Matter. An Introduction to Plasma Science*, Philadelphia: Taylor & Francis Group, 2001.
- [40] L. Mercedes, C. Tamara, P. Miguel, M.-V. Rodolfo, M.-F. Ignacio, A.-E. Fernando and A.-O. Avelino, "A Review on Non-thermal Atmospheric Plasma for Food Preservation: Mode of Action, Determinants of Effectiveness, and Applications," *Frontiers in Microbiology*, vol. 10, 2019.

- [41] J. Moszczyńska, X. Liu and M. Wiśniewski, "Green Hydrogen Production through Ammonia Decomposition Using Non-Thermal Plasma," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, no. 18, p. 14397, 2023.
- [42] S. Khatiwada and S. Plasmonics, "Photocatalytic Decomposition of Ammonia," in *Ammonia Energy Conference 2021*, 2021.
- [43] E. Spatolisano, L. A. Pellegrini, A. R. d. Angelis, S. Cattaneo and E. Roccaro, "Ammonia as a Carbon-Free Energy Carrier: NH₃ Cracking to H₂," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 62, no. 28, pp. 10813-10827, 2023.
- [44] H. Yuzawa, T. Mori, H. Itoh and H. Yoshida, "Reaction Mechanism of Ammonia Decomposition to Nitrogen and Hydrogen over Metal Loaded Titanium Oxide Photocatalyst," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 6, pp. 4126-4136, 2012.
- [45] K. Nagaoka, T. Eboshi, Y. Takeishi, R. Tasaki, K. Honda, K. Imamura and K. Sato, "Carbon-free H₂ production from ammoniatriggered at room temperature with an acidicRuO₂ /g-Al₂O₃ catalyst," *Science Advances*, vol. 3, no. 4, 2017.
- [46] T. Matsunaga, S. Matsumoto, R. Tasaki, Y. Ogura, T. Eboshi, Y. Takeishi, K. Honda, K. Sato and K. Nagaoka, "Oxidation of Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x} at Ambient Temperature as a Trigger for Carbon-Free H₂ Production by Ammonia Oxidative Decomposition," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 35, pp. 13369-13376, 2020.
- [47] J. Kim, D. Um and O. Kwon, "Hydrogen production from burning and reforming of ammonia in a microreforming system," *Energy Conversion and Management*, vol. 56, pp. 184-191, 2012.
- [48] E. Spatolisano, L. A. Pellegrini, A. R. d. Angelis, S. Cattaneo and E. Roccaro, "Ammonia as a Carbon-Free Energy Carrier: NH₃ Cracking to H₂," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 62, no. 28, 2023.
- [49] "H₂SITE entrega su planta de craqueo de amoníaco a Fertiberia para ser operada por el Centro Nacional del Hidrógeno," BH2C, 14 Junio 2024. [Online]. Available: <https://www.bh2c.org/es/noticias/h2site-entrega-su-planta-craqueo-amoniaco-fertiberia-ser-operada-centro-nacional-del>. [Accessed 28 Noviembre 2024].
- [50] "APOLO Project," Fertiberia, [Online]. Available: <https://www.fertiberia.com/en/projects/apolo-project/>. [Accessed 24 Noviembre 2024].

- [51] A. Čučuk, "AFC Energy starts its first ammonia-to-hydrogen cracker demonstration plant," *Offshore Energy*, 4 Diciembre 2024. [Online]. Available: <https://www.offshore-energy.biz/afc-energy-starts-its-first-ammonia-to-hydrogen-cracker-demonstration-plant/>. [Accessed 23 Noviembre 2024].
- [52] "Hydrogen Delivery Scenario Analysis Model (HDSAM)," Argonne, [Online]. Available: <https://hdsam.es.anl.gov/index.php?content=hdsam>. [Accessed 28 Noviembre 2024].
- [53] C. Makhloufi and N. Kezibri, "Large-scale decomposition of green ammonia for pure hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 70, pp. 34777-34787, 2021.
- [54] J. Rumbo Morales, G. Lopez-Lopez, V. Alvarado, J. Valdez Martínez, J. A. Brizuela Mendoza and F. Sorcia-Vázquez, "Simulación y control de un Proceso de Adsorción por Oscilación de Presión para Deshidratar Etanol," *Revista mexicana de ingeniería química*, vol. 17, no. 3, pp. 1051-1082, 2018.

ÍNDICE DE CONCEPTOS

Water gas shift: Proceso por el cual se hace reaccionar el gas de síntesis (CO) con vapor de agua (H₂O) para obtener hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂), con el objetivo de aumentar la producción de hidrógeno.

Kg CO₂ equivalente: forma de representar la emisión total de gases de efecto invernadero (GEI) llevándolos a una medida a través de una conversión que considera la masa de los gases y la capacidad de atrapar calor.

GWP: cada gas de efecto invernadero, tiene un Potencial de Calentamiento Global (Global Warming Potential, GWP) para reflejar cuánto tiempo permanece en la atmósfera (en promedio) y con qué fuerza absorbe energía.

Haber-Bosch: la síntesis Haber-Bosch supone la utilización de altas temperaturas y alta presión para combinar el hidrógeno y el nitrógeno (del aire) con miras a la producción de amoníaco (NH₃).

SCR: la tecnología de reducción catalítica selectiva (SCR) reduce las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) mediante el uso de un catalizador. La tecnología SCR ofrece una reducción de hasta un 95% de NO_x en el proceso de combustión.

PSA: tecnología utilizada para separar algunas especies de gas de una mezcla de gases bajo presión de acuerdo con las características moleculares de las especies y la afinidad por un material adsorbente.

Scrubbers: sistemas de depuración de emisiones atmosféricas con forma de dispositivo cilíndrico que captura los gases contaminantes y nocivos mediante agua líquida, un reactivo químico o mezcla de ambos.

TPM: tasa de referencia que determina las tasas a las que se financian los bancos comerciales con el Banco Central, así como el porcentaje al cual se pagan los depósitos que se reciben en dicha institución. Esto, a su vez, influye sobre las tasas de interés de las entidades bancarias en el mercado.

DFI: la decisión final de inversión (DFI) es un hito crucial en el desarrollo de un proyecto importante, especialmente en sectores como la energía, la infraestructura y la construcción a gran escala. Representa el punto en el que una empresa o un inversor compromete recursos financieros significativos para proceder con la ejecución del proyecto.

Contaminación cruzada: residuos de equipos o tuberías previamente utilizadas con amoníaco convencional (que podría contener azufre o trazas de hidrocarburos). Si los tanques no están dedicados exclusivamente al amoníaco verde, las impurezas podrían ser transferidas.

Sinterización: proceso que ocurre cuando las partículas metálicas del níquel se aglomeran o crecen, lo que reduce significativamente su área superficial activa, disminuyendo los sitios disponibles para la reacción.

Envenenamiento por impurezas: más común en amoníacos provenientes de reformado de metano o gas natural, al tener restos de carbono o sulfuros principalmente.

Disposición en haces: los haces o manojos son agrupaciones de barras combustibles que se colocan dentro del reactor.

