



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SIMULACIÓN DE LA SÍNTESIS DE AMONÍACO EN CASCADA
IMPULSADO POR HIDRÓGENO COMO ENERGÍA
RENOVABLE”**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Propuesta Tecnológica

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA: JIMENA ALEXANDRA MACAS MACAS

DIRECTORA: Ing. MABEL MARIELA PARADA RIBERA MSc.

Riobamba – Ecuador

2021

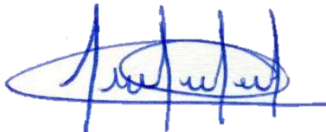
©2021, Jimena Alexandra Macas Macas

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Jimena Alexandra Macas Macas, declaro que el presente trabajo de integración curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que proviene de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autora asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de integración curricular; El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 20 de agosto de 2021



Jimena Alexandra Macas Macas

060544444-7

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo Integración Curricular: Tipo: Propuesta Tecnológica, **SIMULACIÓN DE LA SÍNTESIS DE AMONÍACO EN CASCADA IMPULSADO POR HIDRÓGENO COMO ENERGÍA RENOVABLE**, realizado por la señorita: **JIMENA ALEXANDRA MACAS MACAS**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. Daniel Antonio Chuquin Vasco Msc. PRESIDENTE DEL TRIBUNAL	_____	2021-08-20
Ing. Mabel Mariela Parada Rivera MSc. DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR	_____	2021-08-20
Ing. Mayra Paola Zambrano Vinueza MSc. MIEMBRO DEL TRIBUNAL	_____	2021-08-20

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de integración curricular a Dios y a mis padres, Alberto y María por haberme inculcado importantes valores destacando el respeto, la responsabilidad y sobre todo la perseverancia en cada una de mis metas personales presentes y futuras que gracias a su apoyo y esfuerzo han sido esa fuerza y guía para no rendirme.

Jimena.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por consentirme el regalo de la vida, haberme permitido cumplir una meta más en mi vida profesional y por tener presente que el esfuerzo y la constancia logra superar cualquier dificultad que se presente en el camino.

Un agradecimiento eterno a mis padres que, gracias a su apoyo económico, pero sobre todo emocional me otorgaron la educación que me ayudo a ser una persona capaz de enfrentarme a la vida con humildad y honestidad. De igual manera mis hermanos que confiaron en mí y por su ayuda en los momentos que más lo necesitaba.

De igual forma agradezco a la Ing. Mabel Parada y la Ing. Mayra Zambrano por la confianza y la oportunidad de desarrollar el presente trabajo de integración curricular, por su guía, apoyo y enseñanzas que me posibilitó culminar esta meta.

También agradezco a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, en especial a la facultad de ciencias por haberme formado como profesional y por aquellos momentos gratos compartidos entre profesores, amigos y compañeros. Además, agradezco a la empresa AXXIS por permitirme llevar a cabo esta investigación.

Por último, agradezco a todas aquellas personas que me apoyaron en este duro trayecto quienes me brindaron, conocimientos, sonrisas, consejos, lecciones que me ayudo en esta etapa de mi vida.

Jimena.

TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xi
ÍNDICE DE ANEXOS	xii
RESUMEN	xv
SUMMARY/ABSTRAC	xvi

CAPÍTULO I

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Antecedentes	1
1.2.	Identificación del Problema.....	3
1.3.	Justificación del Proyecto	3
1.4.	Beneficiarios directos e indirectos	4
1.4.1.	<i>Beneficiarios directos</i>	4
1.4.2.	<i>Beneficiarios indirectos</i>	5
1.5.	Objetivos	5
1.5.1.	<i>Objetivo General</i>	5
1.5.2.	<i>Objetivos Específicos</i>	5
1.6.	Alcance	5

CAPÍTULO II

2.	MARCO TEÓRICO.....	7
2.1.	Estado de arte	7
2.1.1.	<i>Hidrógeno</i>	7
2.1.2.	<i>Amoníaco</i>	9
2.1.2.1.	<i>Diseño de una nueva configuración para la síntesis de amoníaco</i>	10
2.2.	Bases Teóricas.....	12
2.2.1.	<i>Amoníaco</i>	12
2.2.1.1.	<i>Síntesis de amoníaco</i>	12
2.2.1.2.	<i>Aplicaciones</i>	14
2.2.1.3.	<i>Tuberías para amoníaco</i>	14
2.2.1.4.	<i>Electrólisis de agua</i>	15
2.2.2.	<i>Hidrógeno como vector energético</i>	21

2.2.2.1.	<i>Clasificación ambiental de hidrógeno</i>	22
2.2.3.	<i>Nitrógeno</i>	24
2.2.4.	<i>DWSIM - Chemical Process Simulator</i>	25
2.2.4.1.	<i>Características</i>	26
2.2.4.2.	<i>Modelado y Simulación de Procesos Químicos</i>	29
2.2.4.3.	<i>Licencia del Simulador DWSIM</i>	30

CAPÍTULO III

3.	METODOLOGÍA	31
3.1.	Etapas de la metodología	31
3.2.	Establecimiento de parámetros	32
3.2.1.	<i>Generalidades del proceso</i>	32
3.2.2.	<i>Parámetros asumidos para la simulación en DWSIM</i>	33
3.2.3.	<i>Proceso alternativo</i>	35
3.3.	Simulación en DWSIM	37
3.4.	Validación de los resultados de la simulación	44

CAPÍTULO IV

4.	GESTIÓN DEL PROYECTO	45
4.1.	Presupuesto	45
4.2.	Cronograma	46
4.3.	Discusión y análisis de resultados	47
4.3.1.	<i>Informe de resultados de la simulación en DWSIM</i>	47
4.4.	Recursos y Materiales	51
4.5.	Validación de los resultados procedentes de DWSIM	51
4.6.	Balance de energía del sistema	54
4.6.1.	<i>Balance de energía de la corriente de nitrógeno (SP1):</i>	54
4.6.2.	<i>Balance de energía de la corriente de hidrógeno (SP5):</i>	55
4.6.3.	<i>Balance de energía de la corriente de Amoníaco (SP17):</i>	56
4.7.	Eficiencia del sistema alternativo frente al proceso convencional	64
4.8.	Análisis de sensibilidad	65

CONCLUSIONES	69
---------------------------	----

RECOMENDACIONES	70
------------------------------	----

GLOSARIO

BIBLIOGRAFÍA
ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2:	Parámetros de las principales tecnologías de electrólisis del agua.	21
Tabla 2-2:	Métodos de obtención de hidrógeno.	22
Tabla 3-2:	Caracterización del funcionamiento de DWSIM.....	26
Tabla 4-2:	Características de DWSIM.....	28
Tabla 5-2:	Elementos adicionales de DWSIM.	29
Tabla 1-3:	Condiciones operativas usadas para la simulación propuesta.....	33
Tabla 2-3:	Parámetros asumidos para la simulación en DWSIM.	34
Tabla 3-3:	Dimensiones y pesos de tubería de acero al carbón sin y con costura ASTM-A-53- B, A-106-B y API-51-x42/Tubería de acero forjado sin costura y soldada.....	35
Tabla 4-3:	Parámetros operativos utilizadas para la simulación en DWSIM.....	38
Tabla 5-3:	Paquetes recomendados en función del proceso.....	41
Tabla 1-4:	Presupuesto de Integración Curricular.	45
Tabla 2-4:	Cronograma del Trabajo de Integración Curricular.....	46
Tabla 3-4:	Resultados de las corrientes de nitrógeno de DWSIM.	48
Tabla 4-4:	Resultados de las corrientes de hidrógeno de DWSIM.	49
Tabla 5-4:	Resultados de las corrientes del flujo de energía de los equipos en DWSIM.	49
Tabla 6-4:	Resultados de las corrientes del mezclado de DWSIM.	50
Tabla 7-4:	Resultados de las capacidades caloríficas usadas para el cálculo de la entropía específica.	50
Tabla 8-4:	Comparación de las corrientes obtenidas de DWSIM.	52
Tabla 9-4:	Comparación de las entalpías específicas obtenidas de DWSIM.	53
Tabla 10-4:	Comparación de las entropías específicas de DWSIM.	53
Tabla 11-4:	Cálculo del peso molecular promedio.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2:	Demanda mundial anual de hidrógeno desde 1975.....	8
Figura 2-2:	El mercado global de amoníaco, por aplicación, por valor 2012 – 2016F.....	9
Figura 3-2:	Concepto del circuito de reacción de una planta de síntesis de amoníaco.	13
Figura 4-2:	Esquema de funcionamiento y reacciones de diferentes tipos de electrolizadores.	16
Figura 5-2:	Esquema de funcionamiento de un sistema de óxido sólido en modo de pila de combustible (SOFC) y en modo de electrolizador (SOEC).....	20
Figura 6-2:	Fuentes y métodos de obtención de hidrógeno.	24
Figura 7-2:	Interfaz de DWSIM para la simulación de procesos químicos.	27
Figura 1-3:	Esquema de Aspen Plus de la unidad de síntesis de amoníaco.	36
Figura 2-3:	Flowsheet de la simulación con reactores de equilibrio en DWSIM	37
Figura 3-3:	Flowsheet de la simulación con reactores de Gibbs en DWSIM.	38
Figura 4-3:	Panel de selección de componentes en DWSIM.....	39
Figura 5-3:	Panel de selección del paquete termodinámico (PR78) en DWSIM.	40
Figura 6-3:	Panel de selección del paquete termodinámico (SRK) en DWSIM.	40
Figura 7-3:	Panel de selección de unidades de medida en DWSIM.	42
Figura 8-3:	Reacción de equilibrio en DWSIM.....	42
Figura 9-3:	Panel de condiciones para flujos de alimentación.....	43
Figura 10-3:	Especificación de condiciones para la tubería.	43
Figura 11-3:	Panel de configuración de la tabla de propiedades de los resultados en DWSIM.	44
Figura 1-4:	Simulación completa de la síntesis de amoníaco impulsado por hidrógeno como energía renovable en DWSIM.....	47
Figura 2-4:	Resultados en DWSIM.....	48

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3: Metodología del Trabajo de Integración Curricular.	31
Gráfico 1-4: Efecto de la presión en el reactor (C10) sobre la cantidad de producción de amoníaco a la salida de la corriente SP12.	65
Gráfico 2-4: Efecto de la presión en el reactor (C11) sobre la cantidad de producción de amoníaco a la salida de la corriente SP13.	66
Gráfico 3-4: Efecto de la temperatura en el reactor (C10) sobre la cantidad de producción de amoníaco a la salida de la corriente SP12.	67
Gráfico 4-4: Efecto de la presión del reactor (C11) sobre la cantidad de producción de amoníaco a la salida de la corriente SP13.	67

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A. ARTÍCULO CIENTÍFICO DE MEDIO IMPACTO

ANEXO B. REPORTE DE LOS RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DE DWSIM

ANEXO C. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DE DWSIM

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

IEA	Agencia Internacional de Energía
GEI	Gases de Efecto Invernadero
PR	Peng-Robinson
SRK	Soave Redlich Kwong
Pm prom	Peso molecular promedio
AEC	Celda de Electrólisis Alcalina
PEM	Electrolizador de Membrana Polimérica
SOEC	Celda de electrolizador de óxido sólido
R	Constante universal de los gases
Cp prom	Calor específico promedio
°C	Unidad de temperatura, grados centígrados
Kmol/s	Unidad de flujo molar, Kilomol por segundo
L/min	Unidad de flujo volumétrico, litro por minuto
kg/s	Unidad de flujo másico, kilogramo por segundo
bar	Unidad de presión, bares
Kw	Unidad de energía, kilowatt
kJ/kg	Unidad de entalpia, kilojoule por kilogramo
kJ/kg.K	Unidad de entropía, kilojoule por kilogramo por kelvin
mm	Unidad de longitud, milímetro
m³	Unidad de volumen, metro cúbico
H₂	Hidrógeno
N₂	Nitrógeno
NH₃	Amoníaco
Sgen	Generación de entropía
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Variación de entalpia
ΔS	Variación de entropía
DN	Diámetro nominal
∅_{ex}	Diámetro externo
∅_{in}	Diámetro interno
e	Espesor
η_{en}	Eficiencia energética
SP17	Corriente de amoníaco
SP5	Corriente de alimentación de hidrógeno

SP1	Corriente de alimentación de nitrógeno
EC1	Corriente de energía del compresor C1
EC4	Corriente de energía del compresor C4
EC8	Corriente de energía del compresor C8
EC9	Corriente de energía del condensador C9
EC10	Corriente de energía del reactor de síntesis C10
EC11	Corriente de energía del reactor de síntesis C11
EC12	Corriente de energía del condensador C12
EC13	Corriente de energía del separador C13
EC14	Corriente de energía de la tubería C14

RESUMEN

El propósito del presente trabajo de investigación fue simular y validar una nueva configuración de síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno como energía renovable; que sirve para predecir la cantidad de producción de amoníaco (flujo molar) y la eficiencia energética del proceso. Para el desarrollo de la simulación en el Programa DWSIM, se estableció y se eligió los tipos de reactores, el paquete termodinámico y ciertas propiedades como: presión, temperatura, flujo molar y entalpia para las corrientes y los equipos del diagrama de flujo. En el caso de los tanques de almacenamiento, se fijó un volumen estándar, para la tubería se dispuso valores en función de las normas ASTM y de las propiedades hidráulicas en donde se especifica el tipo de cédula y el material de la tubería. Estas propiedades funcionan adecuadamente para el proceso industrial. A través de los análisis de sensibilidad se demostró que la presión y la temperatura son variables claves para lograr una buena conversión de amoníaco, con un incremento porcentual del 0,65% y 0,84% respectivamente. La simulación permitió obtener una eficiencia energética del 68,55% mediante los flujos de energía de equipos y corrientes; y se cuantificaron 7,2 kmol/s de la cantidad de producción de amoníaco por medio de las corrientes de alimentación (N₂ y H₂) que ingresan a los reactores de equilibrio colocados en serie. Esta propuesta muestra ser más eficiente pues arroja un error porcentual no mayor del 18% de los resultados obtenidos de la simulación comparados con el referente, indicando que no presenta diferencias significativas entre los valores analizados. No obstante, se recomienda ampliar el rango de presión y temperatura de funcionamiento con la finalidad de lograr mayores tasas de conversión de amoníaco y que sirva de guía para procesos industriales rigurosos o establecer mejoras del mismo.

Palabras clave: <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA> <SÍNTESIS DE AMONÍACO> <DWSIM (SOFTWARE)> <RENOVABLE> <ENTALPIA> <ENTROPÍA> <EFICIENCIA ENERGÉTICA>.



479-DBRA-UTP-2021

SUMMARY/ABSTRAC

The aim of this research work was to simulate and validate a new configuration of cascaded ammonia synthesis driven by hydrogen as renewable energy which is used to predict the amount of ammonia production (molar flow) and the energy efficiency of the process. For the development of the simulation in DWSIM software, the types of reactors, the thermodynamic package and certain properties such as pressure, temperature, molar flow and enthalpy were established and chosen for the currents and equipment of the flow diagram. In the case of storage tanks, a standard volume was set; values were set for the pipe according to ASTM standards and hydraulic properties, where the pipe schedules and materials were specified. These properties work well for the industrial process. By means of sensitivity analysis, it was shown that pressure and temperature are key variables to achieve good ammonia conversion, with a percentage increase of 0.65% and 0.84% respectively. The simulation allowed to obtain an energy efficiency of 68.55% through the energy flows of equipment and currents; and 7.2 kmol/s of the amount of ammonia production were quantified by means of the feeding currents (N₂ and H₂) that enter the equilibrium reactors placed in series. This proposal shows to be more efficient since it yields a percentage error no greater than 18% of the results obtained in the simulation compared to the reference, indicating that it does not present significant differences between the values analyzed. However, it is recommended to expand the operating pressure and temperature range in order to achieve higher ammonia conversion rates and to serve as a guide for rigorous industrial processes or to establish improvements.

Keywords: <ENGINEERING AND CHEMICAL TECHNOLOGY> <AMMONIA SYNTHESIS> <DWSIM (SOFTWARE)> <RENEWABLE> <ENTHALPY> <ENTROPY> <ENERGY EFFICIENCY>.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El manejo de combustibles fósiles representa el 80% de la demanda actual de energía primaria a nivel mundial que se considera como un motor del desarrollo energético para los países desarrollados como en vías de desarrollo, a su vez el empleo de energía constituye una fuente de emisiones de CO₂ los mismos que se encuentran alrededor de dos tercios a nivel global (Foster y Elzinga, 2013, p.17).

En las últimas décadas estos combustibles han causado efectos dañinos en la calidad del medio ambiente, así como en el bienestar humano, pero gracias a los avances tecnológicos se han encontrado soluciones que reemplacen los combustibles fósiles por energías renovables y combustibles libres de carbono, como el hidrógeno y el amoníaco (Veziroğlu y Şahin, 2008, p.1820).

El hidrógeno (H₂) es el elemento químico más sencillo y reducido, está constituido de un solo protón y electrón, presenta una estructura simple por lo que es el elemento más abundante del universo, se encuentra de forma numerosa en las estrellas y en los planetas gaseosos (Morante et al., 2020, p.26).

El hidrógeno posee una amplia gama de aplicaciones en todos los sectores productivos por considerarse un vector energético, versátil y puro usado como materia prima en la síntesis de compuestos químicos, como combustible para el transporte y en la generación de calor industrial y doméstica (Morante et al., 2020, p.160). También, se trata de una fuente inagotable de energía limpia y sustentable, el cual es producido por electrólisis de agua por medio de electricidad procedente de fuentes renovables este proceso no arroja emisiones de CO₂ y conduce a la descarbonización del planeta (Lucero, 2020).

En los sistemas de energía limpia el uso generalizado de hidrógeno se fundamenta en las cualidades que presenta este elemento que puede ser usado sin emisiones directas de contaminantes atmosféricos o gases de efecto invernadero (GEI) o puede producirse por medio de varias fuentes de energía bajas en carbono. También es posible la producción baja en carbono a partir de combustibles fósiles siempre y cuando se una con la captura, uso y almacenamiento de carbono (CCUS) y se modere las emisiones en el proceso de extracción y suministro de combustibles fósiles ("Futur. Hydrog.," 2019, p.17).

A su vez, dentro de la producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua existe actualmente tres electrolizadores: electrolizadores alcalinos (AEC), de membrana de intercambio de protones (PEM) y de estado sólido o de alta temperatura (SOEC) los cuales se diferencian en el material de electrolito usado (Morante et al., 2020, p.58).

Por su parte el amoníaco (NH_3) desde hace más de un siglo ha sido usado como materia prima en la producción de fertilizantes dentro de la industria química moderna los mismos que se manifiestan aproximadamente en un 97% que proceden del amoníaco (Valera-Medina et al., 2018, p.71). Uno de los procesos industriales más usados para la síntesis de amoníaco es el de Haber-Bosch en el cual interviene nitrógeno e hidrógeno formado gas amoníaco el mismo que es necesario en la producción de nitratos para los fertilizantes imprescindibles para la alimentación (Qian et al., 2018, p.6288).

El amoníaco en la actualidad se ha convertido en “fertilizante, combustible y reserva de energía sin carbono” (Brown, 2020). Es el segundo producto químico más producido a nivel mundial, con un rendimiento anual de aproximadamente 180 millones de toneladas que dispone de características ideales para ser usado como combustible limpio (Luo et al., 2019, p.125).

Además, el amoníaco se considera un potencial portador de energía limpia libre de carbono debido a su alta densidad energética ($12,8 \text{ GJ m}^{-3}$), alta densidad gravimétrica de hidrógeno (17,8% en peso) lo cual facilita el proceso de licuefacción sometido a temperatura ambiente el mismo que beneficia su almacenamiento y transporte (Makepeace et al., 2015, p.3805).

Por otra parte, hoy en día el progresivo desarrollo tecnológico nos brinda muchas herramientas, pero también nos exige a disponer de profesionales, empresarios y operarios habilitados y capacitados que den respuestas efectivas y con bajo costo frente a preguntas relacionadas con la investigación, empresas, industrias o proyectos. Es por ello que el modelamiento y la simulación de procesos se han transformado en una opción clave para descubrir respuestas y evaluar procesos de manera rápida y económica.

La simulación de procesos es una de las herramientas más avanzadas destinada actualmente al análisis de áreas productivas dentro de la ingeniería usada frecuentemente para representar un proceso real a través de otro mucho más sencillo y comprensible (Puche et al., 2005, p.12). La revolución digital a través de los softwares específicos ha hecho de esta herramienta no solo que sea un instrumento viable, confiable y fácil de emplear, sino que llegue a ser un requisito destinado a la evaluación, control de procesos industriales y la producción en distintos sectores.

Cabe recalcar que la simulación de procesos químicos está relacionada con el cálculo de los balances de materia, energía y eventualmente cantidad de movimiento; de un proceso cuya estructura y los datos preliminares de los equipos que lo componen, son conocidos (Scenna et al., 1999, p.191).

1.2. Identificación del Problema

En la actualidad el consumo de energía producida a partir de combustibles fósiles presenta una gran demanda, su uso conlleva a ciertos inconvenientes como es el agotamiento de los mismos y la generación de emisiones de CO₂ lo cual provoca problemas ambientales, pero gracias a los avances tecnológicos se ha encontrado nuevos métodos a base de fuentes de energía renovables que minimicen estos problemas ambientales y cubran su deficiencia.

Entre los métodos de producción de energía a través de combustibles fósiles se encuentra las centrales eléctricas integradas y las que están en plena capacidad de funcionamiento lo cual incrementa su eficiencia de producción cabe mencionar que debido a la alta demanda que presenta se debe disponer de sistemas de almacenamiento de energía como es el caso del hidrógeno que funciona como portador de energía libre de carbono, el cual se produce mediante electrólisis de agua usado en la síntesis de amoníaco que junto con el nitrógeno se diseña una nueva configuración en cascada a través de los reactores en serie que permite obtener una mayor tasa de conversión del proceso.

La síntesis de amoníaco en cascada es un sistema que presenta ciertas ventajas en comparación con otros sistemas como: cero emisiones de carbono, reducción del número de etapas de reciclaje para los gases sin reaccionar mediante los reactores en serie los cuales influyen en la capacidad de producción de amoníaco además elimina el costo de recalentamiento y represión (Ishaq y Dincer, 2020, p.8-11).

Para asegurar la sostenibilidad social y económica, este proyecto de integración curricular establece una simulación de la síntesis de amoníaco en cascada usando reactores en serie impulsados por hidrógeno como energía renovable, su configuración emplea dos reactores en serie lo que conlleva a obtener altas tasas de conversión y minimizar los ciclos de reciclaje para la simulación se utiliza el software DWSIM y los resultados obtenidos mediante este software se compara con los valores calculados en Aspen Plus V11 del artículo tomado como referencia, de esta forma se investiga diferentes condiciones de funcionamiento y se analiza la eficiencia energética del sistema.

1.3. Justificación del Proyecto

Este proyecto se basa en investigar y simular una ruta limpia para la síntesis de amoníaco impulsado por energía renovable con la finalidad de disminuir el uso de combustibles fósiles y ofrecer una alternativa amigable con el ambiente frente a los efectos adversos que provoca su uso. En si los combustibles fósiles son recursos finitos y no renovables, por tanto, estos recursos están limitados tanto física como económica principalmente debido a la alta demanda energética.

Por este motivo se ha enfocado en desarrollar una simulación y validación del sistema de síntesis de amoníaco en cascada empleando dos reactores colocados en serie mediante el software DWSIM que permite comprobar su eficiencia y establecer mejoras frente al sistema convencional además de realizar una comparación de los resultados obtenidos con los resultados calculados en artículos de relevancia.

Otro de los motivos es la simulación de procesos que es una herramienta tecnológica adecuada y oportuna para el funcionamiento de procesos industriales de forma digital permitiendo identificar factores, variables y condiciones del proceso que conlleva a obtener una factibilidad técnica y económico y esta forma impulsa al Ingeniero Químico es esta rama ya que está en la capacidad de manejar softwares específicos que le permiten establecer mejores estimaciones de las condiciones de operación de los procesos industriales que en un futuro se puede implementar en un proceso real.

Algunos de estos softwares son de código abierto como DWSIM usado para la simulación de procesos químicos además permite que su información sea de libre acceso, este simulador no requiere de ningún tipo de licencia y se puede desarrollar nuevos proyectos que se encuentren bajo la misma línea de investigación.

Este proyecto de integración curricular es de tipo tecnológico que beneficia al sector industrial específicamente a la Empresa AXXIS “Soluciones Tecnológicas Integrales”, esta empresa trabaja sobre obra civil, equipamiento, mobiliario técnico. Además, AXXIS brinda a las universidades tecnología de punta todo ello conlleva a que este trabajo de integración curricular se podría aplicar en un futuro en el área de Ciencias de la Vida de esta empresa, a su vez beneficia a los estudiantes de la carrera de Ingeniería Química y carreras afines que deseen usar este trabajo como una guía para proyectos similares o para establecer mejoras con la finalidad de que los procesos industriales sean viables y eficientes.

1.4. Beneficiarios directos e indirectos

1.4.1. Beneficiarios directos

La finalidad de este trabajo de integración curricular es contribuir al sector industrial como a la Empresa AXXIS con propuestas tecnológicas que beneficien y se apliquen a este sector que sirva de guía para la simulación de procesos reales que genere soluciones nuevas e innovadoras y optimice tiempo y costos de producción obteniendo mejores eficiencias en el proceso.

1.4.2. Beneficios directos

Con este trabajo de integración curricular se busca colaborar y beneficiar académicamente al sector estudiantil, en especial a los estudiantes de la Carrera de Ingeniería Química de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, ya que servirá de guía para la simulación de procesos industriales usando softwares de código abierto.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

- Simular la síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno como energía renovable.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Simular un nuevo sistema de síntesis de amoníaco en cascada usando la multiplataforma de procesos químicos de DWSIM como software libre.
- Definir el o los paquetes termodinámicos y las condiciones de funcionamiento para el proceso de simulación.
- Determinar la eficiencia energética mediante la electrólisis de agua para el sistema de síntesis de amoníaco.
- Cuantificar la cantidad de amoníaco obtenido a partir del proceso de síntesis en cascada impulsado por hidrógeno como energía renovable.
- Validar el sistema de síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno, comparando los resultados obtenidos con otros estudios referentes.

1.6. Alcance

En el presente trabajo de integración curricular se simula y valida una nueva configuración de síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno como energía renovable. En esta configuración se usa dos reactores de equilibrio colocados en serie con lo cual se consigue altas tasas de conversión de amoníaco gracias al ingreso de la mezcla de los gases procedentes de las corrientes de alimentación de nitrógeno e hidrógeno que pasa a través de los reactores C10 y C11 y los gases (H_2 y N_2) no reaccionados se reciclan nuevamente a los reactores de síntesis y de esta forma se minimizan los bucles de reciclaje casi a la mitad.

La simulación se desarrolla empleando la multiplataforma para procesos químicos DWSIM. Posteriormente, partiendo de la validación de la simulación se realiza análisis de sensibilidad a

partir de las condiciones de funcionamiento (temperatura y presión) con lo cual permite predecir cómo se comporta estas variables frente a la cantidad de producción de amoníaco.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Estado de arte

2.1.1. *Hidrógeno*

La demanda de hidrógeno se ha incrementado tres veces desde el año 1975, desde entonces ha seguido creciendo. En el sector del refinado se ha incrementado de 6,2 a 38,2 millones de toneladas, en el sector del amónico se ha incrementado de 10,9 a 31,5 millones de toneladas y ha aumentado de 1,1 a 4,2 millones de toneladas para otros sectores.

En su forma pura la producción de hidrógeno es de aproximadamente 70 millones de toneladas por año ($\text{MtH}_2/\text{año}$). Este hidrógeno se produce en su mayoría mediante combustibles fósiles, el 6% del gas natural mundial y el 2% del carbón mundial.

La mayor demanda de hidrógeno se destina al refinado de petróleo que transforma el petróleo crudo en diferentes productos como combustibles para el transporte y materias primas petroquímicas, que ocupa aproximadamente 38 $\text{MtH}_2/\text{año}$, o el 33% de la demanda mundial total de hidrógeno (tanto en forma pura como mixta), es usada por las refinerías como materia prima, reactivo y fuente de energía. Alrededor de dos tercios de este hidrógeno se produce en instalaciones especializadas en refinerías o se obtiene de proveedores comerciales (en conjunto, se señala suministro “a propósito”).

En el área química simboliza la segunda y tercera fuente de la demanda de hidrógeno del cual se usa como materia prima más de 31 $\text{MtH}_2/\text{año}$ en la obtención de amoníaco y más de 12 $\text{MtH}_2/\text{año}$ en la producción de metanol.

La producción de acero por medio de mineral de hierro conocido como el método DRI es la cuarta fuente individual de la demanda de hidrógeno (4 $\text{MtH}_2/\text{año}$ o aproximadamente el 3% del hidrógeno total usado tanto en forma pura como mixta) se espera que la demanda mundial incremente en un 6% para el año 2030.

Por su parte en el área del transporte representa un tercio de la demanda de hidrógeno aplicado en refinerías y en los combustibles de vehículos a partir del metanol que ocupa menos de 0,01 $\text{Mt}/\text{año}$ de hidrógeno puro (menos de 0,03 Mtep) en los FCEV, la mayoría de los que se deriva del gas natural.

Por otra parte, en términos de energía la producción total anual de hidrógeno a nivel mundial es de casi 330 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), mayor que el abastecimiento de energía primaria de Alemania. El análisis de la IEA estima que el costo de la producción de hidrógeno a partir de electricidad renovable podría decrecer en un 30% para 2030 como resultado

de la disminución de los costos de las energías renovables y el aumento de la producción de hidrógeno.

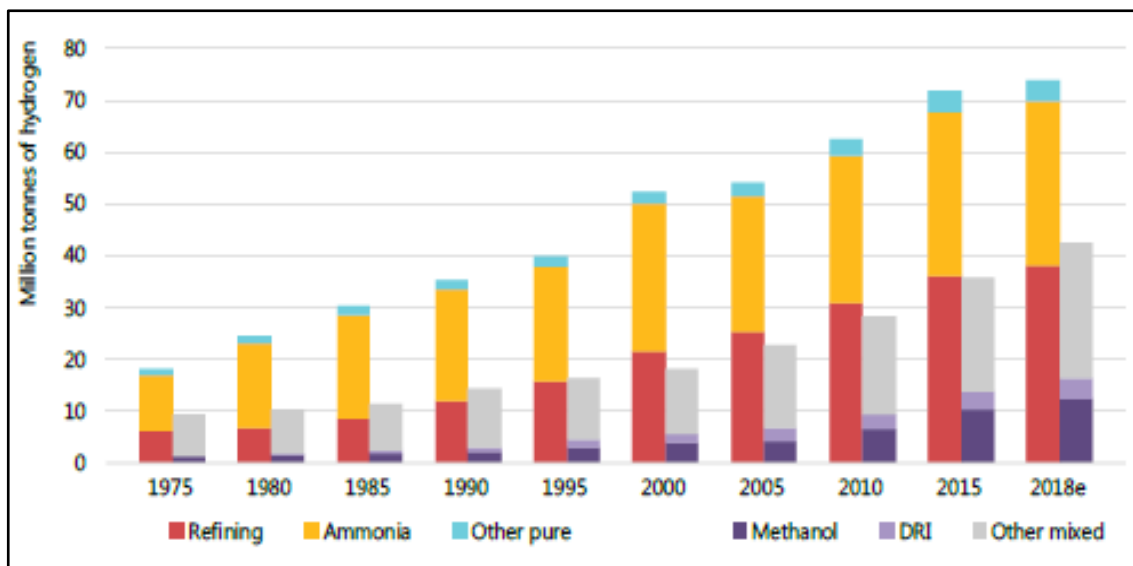


Figura 1-2: Demanda mundial anual de hidrógeno desde 1975.

Fuente: (IEA, 2019, p. 18).

La producción de hidrógeno se destina a varias aplicaciones entre ellas se usa en el refinado, el amoníaco, y “otros puros” que son la demanda (~ 74 MtH₂/año) de aplicaciones específicas que necesitan hidrógeno con solo limitados niveles de aditivos o contaminantes tolerados en cambio la producción de metanol, DRI y "otras mezclas" representan la demanda (~ 45 MtH₂/año) de aplicaciones que emplean hidrógeno como parte de una mezcla de gases, como gas de síntesis, como combustible o materia prima.

Algunas estimaciones manifiestan que la disposición mundial de la producción actual de refinación, elaboración de acero y productos químicos presentara un incremento, la demanda anual de hidrógeno para refinación, amoníaco y metanol aumentaría casi un 20% a 96 Mt para el año 2030. Por ello ahora es el momento de aprovechar al máximo este creciente impulso por medio de la amplificación de tecnologías y disminución de costos para permitir que el hidrógeno se use ampliamente (“Futur. Hydrog.,” 2019, p.14-177).

2.1.2. Amoníaco

La demanda mundial de amoníaco se refleja principalmente por el desarrollo de la industria de fertilizantes que representa alrededor del 60% de la producción de amoníaco (“Market Research Future,,” 2020).

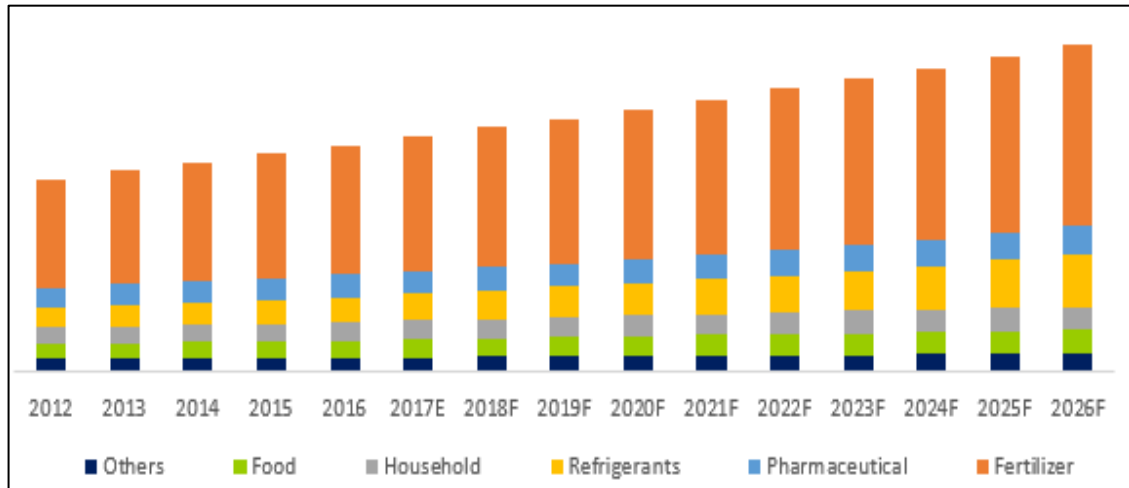


Figura 2-2: El mercado global de amoníaco, por aplicación, por valor 2012 – 2016F.

Fuente: (“TechSci Research,,” 2018).

La industria de los fertilizantes se pronostica que crecerá por el aumento de la población, ingresos disponibles del progreso de algunos países, el aumento de la demanda de los productos agrícolas que mejora la forma de vida, etc. Varias regiones desarrolladas adoptan un cambio en el consumo dietético lo cual impulsa el mercado.

El sector farmacéutico constituye el segundo mercado más grande que ha ido creciendo por el uso del amoníaco en la fabricación de insulinas que impide el crecimiento y la propagación de ciertos tipos de bacterias y otros.

Otro de los sectores de la aplicación del amoníaco es la refrigeración que es usado para almacenamiento en frío, mantenimiento de alimentos y fabricación de bebidas se espera además que aumente la demanda en un futuro próximo de los otros sectores como la ganadería, limpieza doméstica e industrial, alimentos y bebidas, procesos metalúrgicos, tratamiento de agua y aguas residuales, caucho, pulpa y papel y cuero (“Maximize Market Research .,” 2020).

El mercado global de amoníaco a través de la aplicación del amoníaco en los diferentes sectores se pronostica que crezca a una tasa compuesta anual de 4,2% durante 2017-2026 como consecuencia de un incremento de la demanda de múltiples industrias (“TechSci Research,,” 2018).

2.1.2.1. Diseño de una nueva configuración para la síntesis de amoníaco

La configuración diseñada y simulada utiliza un nuevo enfoque para sintetizar amoníaco a partir del hidrógeno producido limpiamente por energías renovables. Este hidrógeno se puede producir usando distintas fuentes de energía renovable como: eólica, solar, etc.

El sistema diseñado plantea una configuración única de síntesis de amoníaco en cascada a través del empleo de dos reactores en serie para lograr altas tasas de conversión, ya que la alimentación pasa a través de los reactores y los gases no reaccionados se reciclan nuevamente al reactor de síntesis de amoníaco de esta forma se minimizan los bucles de reciclaje casi a la mitad y el costo de recalentamiento y represión.

En la simulación se instaura alternativamente reactores de equilibrio y de Gibbs para buscar a detalle el proceso de síntesis de amoníaco y establecer el efecto de la temperatura y la presión que se muestra en la capacidad de producción de amoníaco. Además, este sistema puede funcionar como un almacenamiento potencial de hidrógeno.

Este estudio indaga una trayectoria limpia para la síntesis de amoníaco para eliminar la dependencia de los combustibles fósiles de la industria del amoníaco y exceder los problemas de calentamiento global.

Por otro lado, Sánchez y Martín (2018, p.325) difundieron un estudio de investigación acerca de la síntesis de amoníaco a partir de energía renovable usando una doble columna de Linde para la obtención de nitrógeno mediante la separación de aire mientras que para la producción de hidrógeno se utilizaba el método de división de agua es así que la síntesis de amoníaco se lleva a cabo en un reactor de tres camas.

Flórez-Orrego et al. (2019, p.22) anunciaron un estudio de inspección respecto a la exergía y a los análisis económicos de los combustibles fósiles basados en la síntesis de amoníaco. Este estudio indaga la gasificación de biomasa para la síntesis convencional de amoníaco con la finalidad de sustituir la elaboración de gas natural. En vista de cubrir las necesidades de vapor y energía, variaron los sistemas de servicios públicos por unos más adecuados obteniendo una reducción en las necesidades de energía y el costo operacional. Además, verificaron que las eficiencias exergéticas basadas en la biomasa y el gas natural eran del 41,3% y el 65,8%.

Ni et al. (2008, p.2748) mostraron los análisis energéticos y exergéticos del electrolizador de membrana de intercambio de protones para el estudio de las características termodinámicas y electroquímicas de la producción de hidrógeno. Además, indagaron la energía térmica del electrolizador PEM causada por las pérdidas irreversibles y ejecutaron una investigación comparativa con la demanda de energía térmica y descubrieron que el electrolizador PEM se sujeta a un modo exotérmico a causa del crecimiento de la demanda de energía térmica por encima del potencial.

A su vez Ni et al. (2008, p.2753) buscaron parámetros de funcionamiento y de des-señalización y calcularon la disminución de la eficiencia energética con el descenso del espesor del electrolito, el incremento de la temperatura de funcionamiento, el aumento de la actividad catalítica de los electrodos y la caída de la densidad de corriente.

Aziz et al. (2017, p.27174) elaboraron una configuración de ahorro de energía para la producción de nitrógeno, amoníaco y energía en este proceso se puso en marcha los principios de restauración de exergía e incorporación de procesos para conseguir una alta eficiencia energética.

Siddiq et al. (2013, p.2569) hicieron público un artículo de investigación sobre una planta termosolar e investigaron las operaciones de recuperación de energía térmica a partir de la síntesis de amoníaco ocurrido en un reactor de síntesis a su vez realizaron una configuración óptima en la concentración del catalizador con el fin de obtener una conversión de amoníaco mejorada.

Cui et al. (2020, p.94) desempeñaron un estudio de investigación de la síntesis de amoníaco a base de H₂O y N₂ empleando un catalizador de Fe. Este proceso se llevó a cabo mediante dos pasos: la reducción electroquímica del Fe₂O₃ para originar Fe y la hidrólisis por vapor de Fe con burbujeo de N₂ para obtener NH₃ y reparar el Fe₂O₃. Ambos procesos sucedieron a 250 °C y el ciclo consiguió una prometedora eficiencia faradaica del 79,8% a 1,15 V y una elevada tasa de obtención de amoníaco de 1,34×10⁻⁸ mols⁻¹ cm⁻² a 1,75 V.

Arora et al. (2018, p.177) mostraron un sistema en pequeña escala para la síntesis de amoníaco verde y además se examinó el estudio de viabilidad tecnoeconómica del sistema de síntesis de amoníaco con un pequeño nivel de carbono. En este estudio se consideraron dos métodos de fabricación de biomasa a base de eucalipto y de hidrógeno a través del gas natural, estos procesos se compararon mediante la simulación en ASPEN PLUS para realizar una comparación y calcularon el coste de la captura de carbono en la producción de amoníaco basado en carbón el cual fue de 11 y 19 US \$/t de CO₂eq.

Penkuhn y Tsatsaronis (2017, p.854) realizaron un análisis exergético avanzado acerca del diseño de dos configuraciones distintas de bucle de síntesis de amoníaco.

Jain et al. (2017, p.24897) anunciaron un estudio de investigación de la síntesis de amoníaco mediante la hidrólisis de nitruros. En este estudio, se inquirió un nuevo camino de síntesis de amoníaco por medio de hidrólisis de los nitruros para la obtención de amoníaco utilizando calor solar, energía térmica o calor de escape. Los resultados de la nitración del metal de litio sometida a temperatura ambiente fueron complejos en cambio en el proceso de síntesis de amoníaco mediante hidrólisis de nitruro de litio tuvo éxito y se confirmó que dependía de la temperatura y la velocidad de reacción.

Patwardhan et al. (2007, p.4077) promulgaron un estudio de modelización de la columna monotérmica de amoníaco e hidrógeno bajo condiciones de una presión elevada y una temperatura baja. Los resultados mostraron que el efecto químico multicomponente de la primera torre no era

deseable a 20 MPa y 248 K en cambio la segunda torre prometía un efecto multicomponente significativo a 10 MPa y 270 K.

Juangsa y Aziz (2019, p.17525) diseñaron un sistema de ciclo termoquímico integrado para la producción de nitrógeno, amoníaco y energía. En el sistema planteado realizaron cambios en los principales parámetros para examinar su efecto en el rendimiento y la eficiencia demostrando de esta forma que se puede alcanzar un sistema altamente eficiente de acuerdo a la optimización de la circulación de calor y que la temperatura de la reacción de oxidación es una variable clave en la determinación del rendimiento del sistema.

2.2. Bases Teóricas

2.2.1. Amoníaco

El amoníaco es un compuesto de nitrógeno e hidrógeno por consiguiente no origina emisiones de CO₂ cuando se quema. El amoníaco líquido posee una densidad de energía volumétrica 50% más alta que el hidrógeno líquido (“Futur. Hydrog.,” 2019, p.56). Esta característica hace que el amoníaco sea variable y esta forma permita su distribución a escala comercial y global convirtiéndose en el segundo químico más comercializado a nivel mundial.

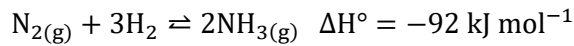
En la actualidad el amoníaco se considera una molécula de carbono cero que puede suministrar el medio de almacenamiento de energía necesario para las fuentes renovables, se almacena en condiciones simples (es decir, refrigerado a -33 °C a presión atmosférica o de 0,8 a 1,0 MPa a temperatura atmosférica), lo que le transforma en un medio versátil y fácil de almacenar (Valera-Medina et al., 2021, p.2).

El amoníaco presenta un punto de ebullición de 239,8 K y su punto de congelación de 195,5 K, con una densidad de 0,73 kg/m³ y una temperatura de autoignición de 930 K (en comparación con el metano, 859 K) en condiciones atmosféricas. Su octanaje es de ~130, tiene un alto calor de vaporización (1371 kJ/kg en comparación con ~271 kJ/kg de gasolina) y puede actuar como líquido en recipientes con aislamiento térmico.

Cabe mencionar que el amoníaco no presenta un impacto directo en el agotamiento del ozono mediante la formación de compuestos nitrosos en la atmósfera que se debe tener en cuenta para el uso del amoníaco a gran escala (Valera-Medina et al., 2018, p.69).

2.2.1.1. Síntesis de amoníaco

El proceso fundamental para la síntesis de amoníaco es el proceso Haber-Bosch, el cual se basa en una reacción exotérmica reversible.



De acuerdo con la termodinámica, una temperatura baja beneficiaría la reacción, pero por motivos cinéticos se requiere de temperaturas de funcionamiento altas para lograr una productividad razonable. La reacción no se ejecuta sin un catalizador, pero incluso en presencia de él, la temperatura de operación es de ~670 K, exigiendo una elevada presión (~10.0-30.0 MPa) consiguiendo de esta forma una buena conversión.

Los catalizadores que se utilizan a nivel comercial están basados en Fe, anteriormente producido desde óxido de magnetita (Fe_3O_4) y más adelante wustita (Fe_{1-x}O) o catalizadores de Fe-Co, entre los procesos más comunes para la síntesis de amoníaco está el de Kellogg que aprovecha materiales basados en Ru/C permitiendo una reducción de la presión por debajo de 100 bar con gran ahorro de energía y costes.

Un bucle de síntesis de amoníaco tradicional está formado por una sección de reacción que incluye capas de múltiples lechos de catalizador(s), probablemente ajustando distintos sistemas catalíticos, con enfriamiento entre los distintos lechos.

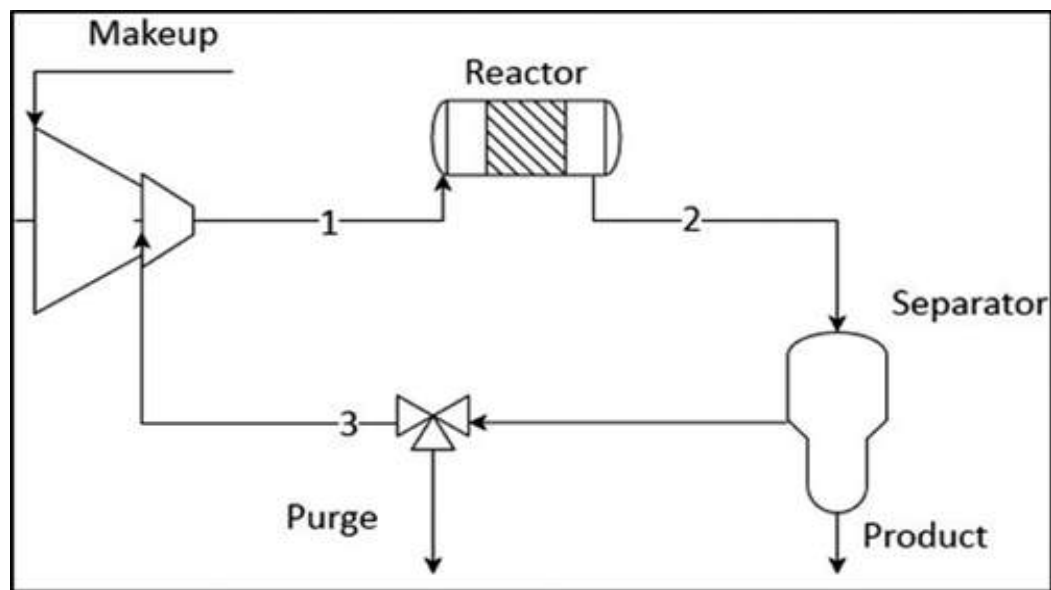


Figura 3-2: Concepto del circuito de reacción de una planta de síntesis de amoníaco.

Fuente: (Valera-Medina et al., 2021, p.6).

El circuito de síntesis de amoníaco está constituido por un reactor de síntesis de amoníaco, un separador de amoníaco, un compresor del gas de síntesis y un precalentador. También se incluye un diseño de una red compleja de intercambio de calor para eliminar el calor de reacción y recuperarlo en las diversas secciones de la planta. En toda la planta se introduce procesos anteriores para la síntesis de los gases reactivos, N_2 del aire y H_2 de diferentes materias primas fósiles, principalmente del proceso de reformado. Sin embargo, con el avance de la investigación es posible reemplazar estas materias primas por materias primas derivadas de la biomasa o a través del uso de electricidad renovable como el agua (Valera-Medina et al., 2021, pp.5-6).

Por otro lado, a nivel tecnológico existen diferentes iniciativas que han añadido unidades de captura o han reemplazado el proceso tradicional de plantas de reformado por hidrógeno verde, como una alternativa para la descarbonización de la producción de amoníaco logrando así una reducción de las emisiones de dióxido de carbono, un incremento en la eficiencia con un mayor rendimiento (Morante et al., 2020, p.156).

2.2.1.2. Aplicaciones

La aplicación del amoníaco a nivel industrial presenta varias alternativas como en la producción de fertilizantes que representa un 20% de la demanda. El amoníaco se usa en la protección del medio ambiente para la eliminación de NO_x de los gases de combustión o como disolvente en productos de limpieza o refrigerantes.

El amoníaco líquido es un disolvente destacado aplicado como refrigerante y también como materia prima en la fabricación de plásticos, fibras sintéticas, explosivos, tintes y productos farmacéuticos. Entre los productos inorgánicos que se producen mediante el amoníaco remarcán el ácido nítrico, la urea y el nitrato amónico.

Las propiedades del amoníaco como disolvente, refrigerante o portador de nitrógeno, dispone de una densidad energética de 18,6 GJ/t, que es casi la mitad de la del petróleo y comparable a la de la biomasa, por lo que se está evaluando también su uso como vector energético. En este caso, se refiere a un combustible sin emisiones de carbono, como el hidrógeno, y permite el almacenamiento químico de excedentes de energía renovable, como el metano, el metanol y el hidrógeno (Morante et al., 2020, p.166).

2.2.1.3. Tuberías para amoníaco

El diseño, los materiales, la fabricación, el examen y las pruebas de la tubería, ya sea fabricado en un taller o como un montaje en el campo, debe cumplir con ASME B31.5-2006 “American Society of Mechanical Engineers” por sus siglas en inglés (Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos) y el estándar 2 de IIAR, que establecen lo siguiente:

- a) Las líneas de líquido menor a 40 mm, o igual a 40 mm, deben ser tuberías de acero al carbono de (Schedule 80).
- b) Las líneas de líquido de entre 50 y 150 mm, deben ser tuberías de acero al carbono de (Schedule 40).
- c) Las líneas de líquido de entre 200 y 300 mm, deben ser tuberías de acero al carbono de (Schedule 20).
- d) Las líneas de vapor menor a 150 mm, o igual a 150 mm, deben ser tuberías de acero al carbono de (Schedule 40).

- e) Las líneas de vapor de entre 200 y 300 mm, deben ser tuberías de acero al carbono de (Schedule 20).
- f) Todos los tubos roscados deben ser (Schedule 80).
- g) Las tuberías de acero al carbono serán estándar A53 grado A o B de ASTM, tipo E (soldada por resistencia eléctrica) o tipo S (sin costuras); o estándar A106 de ASTM (sin costuras), salvo donde los criterios de presión y temperatura necesiten de una identificación más estricta. El estándar A53 tipo F no se utiliza en las tuberías de amoníaco (Arboleda, 2019, p.58).
- h) Cada línea se dimensiona de acuerdo a la carga de refrigeración que debe alimentar, así como de las condiciones de operación, como, por ejemplo, temperatura de evaporación o estado del refrigerante en la tubería, según sea el caso (Ulcigrai, 2017b: p. 141).

En el caso de los materiales utilizados para el amoníaco puro no presentan ningún efecto sobre los metales si se encuentra totalmente seco, pero agreda y deshace el cobre y sus aleaciones si incluye una pequeña cantidad de agua (Rodríguez, 2017). Por ello es recomendable que tanto las tuberías como los accesorios sean fabricados de acero, o hierro negro (Ulcigrai, 2017a: p.140).

En los materiales todas las tuberías, bridas y conexiones deben ser idóneas para refrigerante de amoníaco a la **temperatura** y **presión** a las que pueda estar sujeto el componente. Además, los componentes en contacto directo con amoníaco no deben contener cobre, latón, mercurio o aleaciones de estos materiales.

- Espesor mínimo de la pared de la tubería:

Acero al carbón, soldado.

- a) 1 ½ pulgada y menor (Schedule 80)
- b) 2 pulgadas – 6 pulgadas (Schedule 40)
- c) 8 pulgadas – 12 pulgadas (Schedule 20)
- d) 14 pulgadas y más grande (Schedule 10) (IIAR Standards Committee, 2008, pp.20-21).

Una correcta selección de las tuberías evita tener altas caídas de presión y temperatura en las líneas, lo cual puede traer implicaciones negativas en la operatividad de los equipos principales del sistema (Ulcigrai, 2017c: p.142).

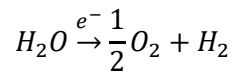
2.2.1.4. *Electrólisis de agua*

El término griego “lysis” expresa separación o rotura, por tanto, la electrólisis es un proceso en el cual la energía eléctrica representa una fuente principal para llevar a cabo reacciones químicas y dan paso a la rotura molecular. En la electrólisis de agua por medio de la aplicación de un voltaje, un diferencial de potencial eléctrico entre dos puntos y una corriente continua al agua, conduce a la separación de las moléculas del agua (H₂O) en hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂), que se liberan en forma de gas. Por este motivo, un electrolizador es un dispositivo electroquímico que

transforma la energía eléctrica en energía química, en algunos casos se mezcla también con la energía térmica (Lehner et al., 2014, p.19).

La electrólisis del agua se ha usado en la producción de hidrógeno industrial alrededor de un siglo, en el caso de ser impulsada por electricidad con bajo contenido de carbono se genera hidrógeno de CO₂ ultra bajo. La electrólisis se comporta como un medio para acceder a la introducción de electricidad renovable en todos los sectores y el hidrógeno electrolítico provee un almacén de energía para electrones limpios que se conduce a su punto de uso. Al realizarlo, la electrólisis tiende a ser una fuente clave que incrementa la cantidad de energía renovable intermitente unida a las redes eléctricas del futuro y aprisiona la energía renovable cuya conexión a la red es difícil o de precio elevado (Grzegorz, 2019, p.20).

La reacción básica del proceso de electrólisis o división del agua se muestra por medio de la siguiente ecuación:



La electrólisis del agua presenta una opción más sostenible y rentable para el almacenamiento del exceso de electricidad, mejoramiento del factor de carga de la planta y una mejor eficiencia en pequeñas escalas por medio del H₂ producido por fuentes renovables como la energía hidroeléctrica, eólica y solar convirtiéndole al H₂ en un portador de energía más limpia (Rodríguez, 2019, p.35).

En la última década y con el avance de la tecnología se han desarrollado diferentes electrolizadores los cuales se distinguen el material de electrolito usado. En forma descendente de madurez tecnológica se organizan en: electrolizadores alcalinos (AEC); de membrana de intercambio de protones (PEM); y de estado sólido o de alta temperatura (SOEC).

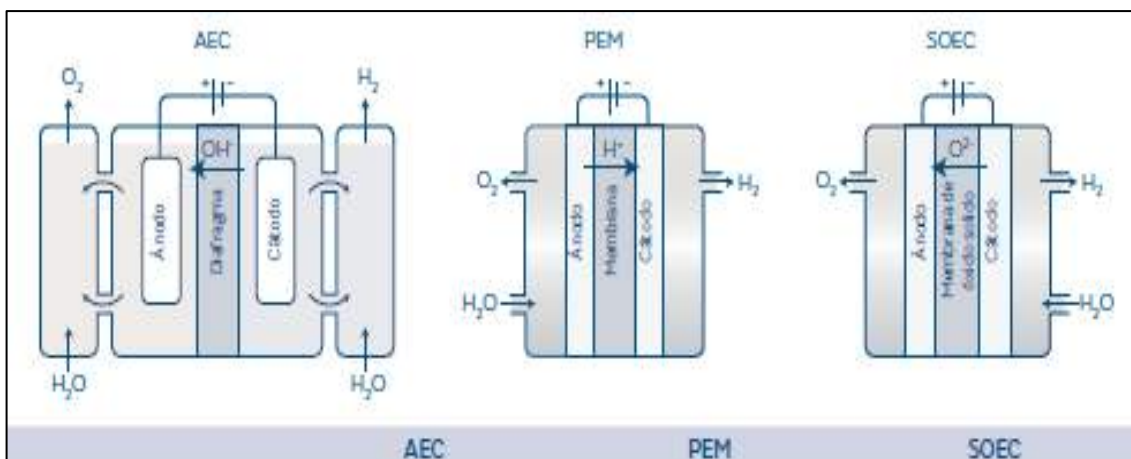


Figura 4-2: Esquema de funcionamiento y reacciones de diferentes tipos de electrolizadores.

Fuente: (Morante et al., 2020, p.59).

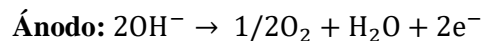
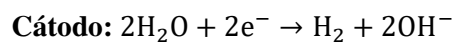
Para mejorar las características de los electrolizadores los fabricantes se enfocan en optimizar a través del uso de varios materiales catalíticos en los electrodos como son: la eficiencia faradaica, -100% para asegurar el empleo de la corriente eléctrica enfocada en producir hidrógeno y en la eficiencia energética utilizando una elevada densidad de corriente por unidad de área del electrodo consiguiendo una alta productividad de hidrógeno y una pequeña polarización de celda, V_{cell} generando de una forma una alta eficiencia energética electroquímica (Morante et al., 2020, p.58).

➤ **Electrolizadores alcalinos (AEC)**

Los electrolizadores alcalinos es una de las tecnologías de electrólisis de agua que más ha evolucionado hasta la fecha aplicados a procesos industriales a gran escala.

La celda AEC contiene dos electrodos inmersos en un electrolito del 20-40% de hidróxido de potasio (KOH), se divide la parte anódica y catódica mediante un diafragma microporoso. Se utiliza KOH en lugar de hidróxido de sodio (NaOH) en vista de su alta conductividad. El gas producto que sale de la celda se libera del electrolito restante y después se bombea de vuelta a la celda. Por su parte el líquido electrolito no se desgasta durante la reacción, pero debe recobrase a través del tiempo a causa de las distintas pérdidas.

La aplicación de una corriente continua a la celda del electrolizador alcalino da como consecuencia el desarrollo de iones de hidrógeno e hidróxido conforme con la reacción de la semicelda en el cátodo. Los iones hidróxido migran por medio del separador microporoso y se oxidan en el ánodo conforme con la reacción de la semicelda:



Los electrolizadores alcalinos están constituidos de varias celdas individuales unidas entre sí en dos configuraciones: monopolar o unipolar o bipolar. En la configuración monopolar las celdas electrolíticas están conectadas eléctricamente en paralelo mientras que en la configuración bipolar las celdas electrolíticas están conectadas en serie (Fabrega y Rendé, 2020, p.36). En la actualidad se elige a los electrolizadores unipolares debido a que sus pérdidas óhmicas son bajas esto ocurre a que el flujo de electrones durante la electrólisis de una celda a la siguiente es por medio de toda la placa bipolar y por ende las pérdidas óhmicas son mínimas.

El funcionamiento de los sistemas AEC convencionales se ejecuta a densidades de corriente en el rango de 300-500 mA/cm², con voltajes de celda respectivas en el rango de 1.9–2.4 V y las temperaturas de operación se encuentran en el rango de 70–90 °C. En los sistemas presurizados funcionan hasta 15 bares, muy pocas veces supera ese nivel. Una parte esencial de los electrolizadores alcalinos instalados es que funcionan a presión atmosférica los cuales resultan ser más eficientes que los presurizados.

La capacidad de producción de los sistemas de electrólisis está en un rango de 1 a 760 scm H₂/h, cuando las instalaciones son grandes, que incluyen varios sistemas individuales, señalan

capacidades totales de más de 10,000 scm H₂/h obteniendo una pureza del hidrógeno menor a 99,5+%. Las eficiencias del sistema varían en función del tamaño del sistema y de la presión de funcionamiento, el sistema basado en el HHV de H₂ está en el rango de 60 a 80%, lo que pertenece a demandas de energía específicas de 4,3 a 5,5 kWh / scm H₂.

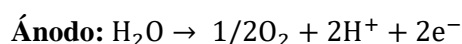
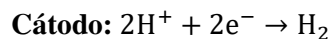
Este tipo de electrolizadores representa un menor costo de inversión, pero a causa de las características que presenta el electrolito la entrada de energía es lenta lo cual limita la eficiencia de la reacción electroquímica y en efecto reduce las densidades de corriente, llegando a obtener producciones bajas a diferencia de las otras tecnologías de electrólisis (Lehner et al., 2014, pp.25-29).

➤ **Electrolizadores de electrolito de membrana polimérica (PEM)**

Los electrolizadores PEM son la segunda tecnología más importante de electrólisis del agua. Una celda de electrólisis PEM presenta dos electrodos que combinan un electrolito conductor de protones (como su nombre lo señala). Los tres componentes, tanto el ánodo, el electrolito y el cátodo, se unen en una sola unidad conocida como un conjunto de electrodos de membrana (MEA). A su vez los electrolizadores PEM se conocen también como electrolizadores de polímero sólido (SPE) debido a que usan un electrolito sólido (Dincer y AlZahrani, 2018, p.1011).

Las celdas PEMEC, emplean membranas conductoras de protones delgadas (~50–250 μm) como electrolitos de polímero sólido en lugar de electrolitos líquidos que usan con frecuencia los electrolizadores AEC convencionales. El MEA simboliza una pieza clave de la celda PEMEC y está enlazada eléctricamente por medio de capas colectoras de corriente porosas a placas separadoras de celda, que incluyen patrones de campo de flujo destinadas al transporte de masa óptimo.

El agua pura (18 MΩ cm), se penetra en el compartimento del ánodo, recorre a lo largo de una placa bipolar modelada (placa separadora) y/o se extiende por medio de la capa de difusión de gas del colector de corriente hacia la zona catalítica, en la cual realiza la reacción de oxidación que ocurre en el ánodo. Los iones de hidrógeno se movilizan a través de la membrana de intercambio de protones hacia el lado del cátodo, donde se origina hidrógeno conforme con la reacción que sucede en el cátodo.



En los sistemas PEMEC funcionan a densidades de corriente de 1 a 2 A/cm² que resulta alrededor de 4 veces más alto que los sistemas AEC, los voltajes están en el rango de 1,6 a 2 V. Las eficiencias que se generan suelen estar en el rango de 60 y 70%. Las temperaturas a las que operan oscilan entre 60 a 80 °C. Las presiones que usan la mayoría de los sistemas PEMEC son elevadas de 30 a 60 bares, sin unidades de compresores adicionales existen ciertos casos en donde se suministran presiones de H₂ de 100 a 200 bares que de igual manera no se usan compresores externos.

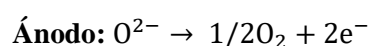
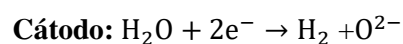
Respecto a las capacidades de producción que alcanzan los sistemas PEMEC se encuentran por lo general en el rango de 1 a 40 scm H₂/h. Los niveles de pureza del hidrógeno son 99,99+% aproximadamente, en donde el oxígeno producto del lado del ánodo es la principal impureza (Lehner et al., 2014, pp.29-30).

Las ventajas que presenta los electrolizadores PEM se basa en operar a densidades de corriente altas, baja tasa de cruce de gas de la membrana del electrolito polimérico, diseño de un sistema compacto con propiedades estructurales fuertes/resistentes y alcanza presiones altas que conlleva a ofrecer un hidrógeno a alta presión necesitando así menos energía además en este tipo de sistemas la membrana más usada es Nafion que ofrece excelente estabilidad química y térmica, resistencia mecánica y alta conductividad de protones lo cual beneficia a obtener estas ventajas. Sin embargo, los costos de inversión son más altos en comparación con los sistemas AEC, debido al uso de componentes y materiales escasos y costosos, como catalizadores nobles (metales del grupo del platino, PGM, por ejemplo, Pt, Ir y Ru), colectores de corriente basados en titanio y placas separadoras (Carmo et al., 2013, pp.4904-4913).

Cabe destacar que la tecnología PEMEC permite una forma de funcionamiento altamente flexible, acompañado de un arranque y apagado rápido, seguimientos de carga muy rápidos y un rango de carga parcial del 5 al 100% dichas ventajas se ajustan a varios requisitos básicos de las aplicaciones Power-to-Gas, ya que están unidas a las energías renovables fluctuantes y están conectadas a unidades de almacenamiento de hidrógeno de alta presión y gracias al desarrollo tecnológico se resuelven problemas que surjan es este tipo de tecnología llegando a conseguir una producción de hidrógeno a gran escala a densidades de alta potencia (Lehner et al., 2014, p.32).

➤ **Electrolizadores de electrolito de óxido sólido (SOEC)**

Los electrolizadores SOEC es una tecnología menos desarrollada, pero presenta mejores eficiencias a diferencia de las dos tecnologías anteriores. Las SOEC utilizan cerámicas sólidas conductoras de iones como electrolito, lo que posibilita el funcionamiento a temperaturas altas. A ambos lados de este electrolito se enlazan capas de electrodos porosos conectados por colectores de corriente. El agua (vapor) se sustenta en el lado del cátodo y ocurre la reacción de reducción. Los iones de oxígeno originados migran al lado del ánodo, donde el oxígeno elemental desarrollado se da conforme con la reacción de la semicelda del ánodo.



Las celdas individuales presentan geometrías distintas y se pueden efectuar en configuración plana o tubular. Los sistemas de base tubular tienen una mayor resistencia mecánica y tiempos de arranque y apagado más cortos a diferencia con los planos. Sin embargo, las configuraciones planas poseen mayor rendimiento electroquímico y una mejor capacidad de fabricación.

El desempeño de los sistemas SOEC operan en un rango de temperatura media alta de 650-1000 °C estas temperaturas favorecen por motivos termodinámicos y motivos cinéticos, pero también degrada los componentes de la celda. Las densidades de corriente son altas al igual que los sistemas AEC, entre en el rango de 300-600 mA/cm². Los voltajes de celda se encuentran en un rango de 1.2-1.3 V obteniendo así consumos de electricidad bajos de menos de 3.2 kWh_{el}/scm H₂. Las eficiencias que se alcanzan en este sistema oscilan a más del 90%, en función de las demandas de energía para el calor y la electricidad (Lehner et al., 2014, pp.33-34).

Entre las ventajas que incluyen esta tecnología son una alta eficiencia eléctrica, bajo costo del material y que se puede operar de modo reversible (RSOC), tanto en la electrólisis (SOEC), como en forma de pila de combustible (SOFC), parecida a una batería pero que pueden producir energía empleando distintos combustibles como hidrógeno, hidrocarburos, alcoholes, entre otros como se muestra en el Figura 5-2 (Morante et al., 2020, p.66).

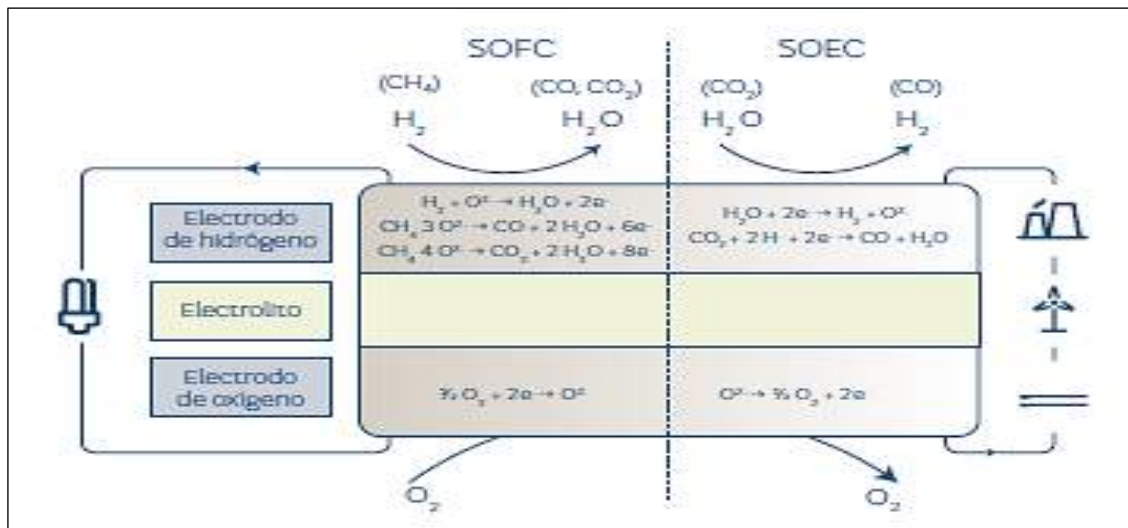


Figura 5-2: Esquema de funcionamiento de un sistema de óxido sólido en modo de pila de combustible (SOFC) y en modo de electrolizador (SOEC).

Fuente: (Morante et al., 2020, p. 67).

La comercialización de los sistemas SOEC está en proceso, pero son sistemas de electrólisis muy eficientes e interesantes para varias aplicaciones, que no se limitan solo a la producción de hidrógeno.

Tabla 1-2: Parámetros de las principales tecnologías de electrólisis del agua.

Parámetros	AEC	PEMEC	SOEC
Iones electrolíticos	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Densidad de corriente (A/cm ²)	<0.5	>1	<0.3
Voltaje de la celda (V)	>1.9	>1.8	>1
Temperatura (°C)	60-80	60-80	700-1,000
Presión de funcionamiento (bar)	<30	<200	<25
(Voltaje) Eficiencia (%)	60-80	65-80	-
Especificaciones consumo de energía (kWh/scbm)	>4.6	>4.8	<3.2
Rango de carga parcial inferior [% de la carga nominal (NL)]	30-40	0-10	-
Sobrecarga (% de NL)	<150	<200	-
Capacidad (scbm H ₂)	<760	<40	<5
Área de la celda (m ²)	<4	<0.3	<0.01

Nota: scbm metro cúbico estándar

Fuente: (Lehner et al., 2014, p.37).

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

En la Tabla 1-2 se muestra una descripción general de los parámetros importantes de los electrolizadores AEC, PEM y SOEC, donde se examina el potencial de cada una de las tecnologías. La tecnología AEC, dispone de una mayor madurez y el rendimiento es parecido a la tecnología PEM pero que son más flexibles para ajustar su funcionamiento a fuentes renovables, y un menor volumen por la misma capacidad consiguiendo de esta manera ser probada en proyectos de demostración, tanto en aplicaciones industriales como de movilidad. Por otro lado, la tecnología SOEC presenta mejores rendimientos porque opera a elevadas temperaturas con lo cual otorga claras ventajas termodinámicas, pero aún se encuentra en una situación de madurez tecnológica inferior y requiere de una inversión inicial mayor, en particular para aplicaciones que requieran presurización del hidrógeno obtenido (Lehner et al., 2014, p.68).

2.2.2. *Hidrógeno como vector energético*

El hidrógeno se considera un vector energético parecido a la electricidad por ser un medio de almacenamiento y transporte de energía. El hidrógeno no se contempla como una fuente de energía primaria debe sujetarse a un proceso (electrólisis, termólisis, fotobiológico, etc.) para disociar las moléculas (Sánchez, 2019, p.2).

Tanto el hidrógeno como la electricidad son vectores energéticos versátiles y se utilizan en varias aplicaciones, su uso no origina gases de efecto invernadero, partículas, ozono troposférico y óxidos de nitrógeno. Sin embargo, la producción de hidrógeno y electricidad puede originar ciertas cantidades relevantes de emisiones en especial de CO₂, por lo se requiere de un análisis completo desde la etapa inicial hasta la etapa final del proceso (Staffell et al., 2019, p.463).

El hidrógeno se produce a partir de diversos procesos entre ellos el más común y económico es el reformado con vapor mediante el cual reacciona el gas natural con el vapor de agua para liberar el hidrógeno. En si la materia prima posee carbono y por tanto genera emisiones de CO₂. Al usar biomasa, las emisiones se estiman neutras ya que de todos modos se libera a la atmósfera a todo ello el agua resulta la única fuente de hidrógeno inagotable e independiente de emisiones de gases de efecto invernadero (Morante et al., 2020, p.28).

A continuación, en la tabla 1-2 se muestra un extracto de los métodos principales de obtención de hidrógeno.

Tabla 2-2: Métodos de obtención de hidrógeno.

MÉTODO	PROCESO	MATERIA PRIMA
Térmico	Reformado con vapor	Gas natural
	Termólisis	Agua
	Pirólisis	Biomasa/Gas natural
	Gasificación	Biomasa/Carbón
Electroquímico	Electrólisis	Agua
	Fotoelectroquímico	Agua
Biológico	Fotobiológico	Agua y algas
	Fermentación	Productos/Bacterias
	Digestión anaerobia	Biomasa

Fuente: (Morante et al., 2020, p.29).

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

2.2.2.1. Clasificación ambiental de hidrógeno

Últimamente se ha conocido el empleo de colores para describir los tipos de hidrógeno en base al impacto ambiental. Esta clasificación es sencilla, permite reconocer de manera fácil el tipo de hidrógeno.

Hidrógeno gris: se produce en el mercado desde combustibles fósiles en grandes proporciones mediante un procedimiento de reformado de hidrocarburos con vapor y/u oxígeno como el reformado con vapor de metano (SMR) o reformado autotérmico (ATR) de gas natural, y por oxidación parcial (POX) de carbón o petróleo pesado (Newborough y Cooley, 2020a: p.16).

En la producción de hidrógeno gris se genera un subproducto de CO₂ que se libera a la atmósfera junto con las emisiones de CO₂ resultantes de la obtención de oxígeno y vaporización, en la salida de CO₂ ocurre una reacción de cambio de agua-gas originando la huella de GEI todo ello conlleva a un incremento significativo del calentamiento global (Newborough y Cooley, 2020b: p.17).

Respecto a las emisiones se estima que son mayores de 10-11 kgCO_{2eq}/kgH₂ producido, de estas emisiones 2/3 partes se originan de la reacción química de reformado y 1/3 procede de la incineración de combustibles para lograr la temperatura para el proceso de reformado (Morante et al., 2020, p.87).

Hidrógeno azul: se emplea combustibles fósiles en principal el gas natural como materia prima para su producción, se hace uso de técnicas de captura y almacenamiento de carbono que se encuentra en desarrollo con el fin de minimizar o eliminar la huella de carbono en proceso (Iglesias, 2020).

El hidrógeno azul se caracteriza por ser un combustible bajo en carbono, generado de fuentes no renovables que arroja menos de 4,37 kgCO_{2eq}/kgH₂ (36,4 CO_{2eq}/MJ). Entre los procesos de producción de hidrógeno azul está el reformado de gas natural con captura de CO₂ en donde se podría lograr una reducción del 60% con la captura en la propia reacción por ejemplo durante la quema del combustible para obtener las temperaturas necesarias del reformador que contribuya con el compromiso de la descarbonización (Morante et al., 2020, p.89).

Hidrógeno verde: su producción es a través de fuentes de energía renovable (FER) como la biomasa, así como a partir del agua usando electricidad renovable, lo cual provee energía limpia a los principales sectores económicos como la industria, la construcción y el transporte (Rabiee et al., 2021, p.1580).

La producción de hidrógeno verde se caracteriza por tener una capacidad ilimitada, se obtiene cuando el electrolizador se alimenta a través de una fuente de energía renovable con esto se consigue una huella de cero GEI además origina hidrógeno neto cero, sin necesitar CCS o la captura de emisiones negativas (Newborough & Cooley, 2020c: p.18).

El hidrógeno verde emite menos de 4,37 kgCO_{2eq}/kgH₂ (36,4 CO_{2eq}/MJ) en comparación al hidrógeno azul, esto se debe a que se evalúa las emisiones indirectas que se derivan de la etapa de construcción, transporte, operación y desmantelamiento de los diferentes equipos es por ello que el hidrógeno verde debe cumplir con dos requisitos: provenir de fuentes renovables y poseer un bajo impacto ambiental que ayuden a que las emisiones generen cantidades insignificantes.

Los distintos procesos que se usan para la producción de hidrógeno verde se encuentran la electrólisis del agua (electricidad renovable); reformado de biogás (tratamiento aguas, residuos o vertedero); reformado de compuestos orgánicos (renovables); gasificación (biomasa forestal, residuos orgánicos); y producción de cloro (electricidad renovable).

Entre estos procesos se destaca la electrólisis ya que se puede extraer de cualquier instalación que preside de un sistema que procrea electricidad renovable (eólica, solar, hidráulica, geotérmica) y

disponga de agua. El hidrógeno verde aporta a un mayor despliegue de estas fuentes renovables. A su vez la electrólisis posibilita el almacenamiento de la energía eólica y la radiación solar y de ser independiente de centrales de generación eléctrica contaminantes (Morante et al., 2020, p.91). De este modo para satisfacer los objetivos mundiales de descarbonización se requiere transformar el hidrógeno gris al azul, neutro en carbono y encaminar los esfuerzos en la demostración de las técnicas de hidrógeno verde, renovable y libre de emisiones de CO₂.

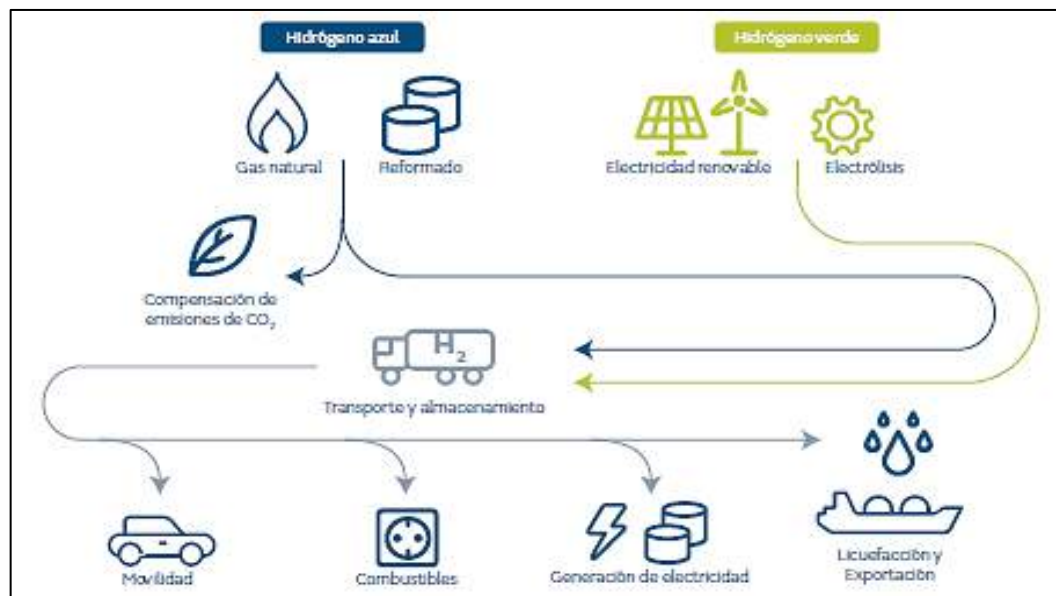


Figura 6-2: Fuentes y métodos de obtención de hidrógeno.

Fuente: (Morante et al., 2020, p.30).

Como se muestra en la figura 6-2 la producción de hidrógeno se obtiene mediante dos caminos: el azul a través del gas natural, sin emisiones asociadas y el verde a través de electrólisis. Ambos hidrógenos se transportan hasta el usuario final por medios de diferentes métodos: infraestructura de gas natural, específica de hidrógeno, transporte marítimo o terrestre (Morante et al., 2020, p.30). Es importante la identificación, cuantificación y la caracterización de los impactos ambientales a través de la metodología de Análisis de ciclo de Vida (ACV), en el cual se evalúa el grado de impacto de productos o servicios en el medio ambiente (Romero, 2003, p.91). Cuando se realiza una comparación de la procedencia del hidrógeno (gris, azul o verde), se usa la aproximación cradle-to-gate (de la cuna a la puerta), en donde se considera todos los impactos del proceso de obtención del hidrógeno hasta que se entrega al cliente, pero no la aplicación final, ya que se aplica justamente del mismo producto con las mismas propiedades (Morante et al., 2020, p.89).

2.2.3. Nitrógeno

El nitrógeno es un elemento fundamental de los componentes esenciales de la vida (ADN, ARN, proteínas) presente en distintas formas. Una de las formas es en gas di-nitrógeno (N₂) que

constituye el 78% de todos los gases de la atmósfera. Algunos microorganismos específicos pueden fijar el nitrógeno en los suelos y transformarlo en formas inorgánicas de nitrógeno como el amoníaco que están disponibles para las plantas, suministrando así un soporte de toda la vida animal del planeta (Katz., 2020, p.1).

A nivel industrial el nitrógeno presenta una gran variedad de aplicaciones en estado gaseoso que comprende el recubrimiento, la inertización, purga, extracción y burbujeo. Otras aplicaciones comunes incluyen el tratamiento térmico, producción de amoníaco, extinción de incendios en minas, etc. La suministración va desde los cilindros hasta la producción in situ para proveer gas nitrógeno.

El nitrógeno líquido se aplica en las industrias alimentaria y farmacéutica para proporcionar una congelación y enfriamiento eficientes, estables y considerables con el medio ambiente. También se usa para refrigerar materiales sensibles al calor o blandos a temperatura ambiente para tolerar el proceso de molienda (Yanisko y Croll, 2012, pp.44-45).

El nitrógeno se caracteriza por ser un gas inerte y apropiado para gran variedad de aplicaciones en la elaboración, procesamiento, tratamiento y transporte. Además, es un producto básico en las industrias de procesos químicos que se produce por diversos métodos como destilación fraccionada criogénica de aire licuado, separación por cambio de presión (PSA) o permeación por medio de membranas.

Estos métodos de producción y abastecimiento de nitrógeno son procesos que pueden desempeñarse con una amplia variedad de requisitos, incorporada la pureza, el estándar de uso, la transferibilidad y el tamaño que les convierte a estas tecnologías a que sean más confiables, eficientes, económicos y adecuadas (Lewis y Lebrecht, 2018, pp.31-32).

2.2.4. *DWSIM - Chemical Process Simulator*

DWSIM se define como un simulador de procesos químicos de código abierto y gratuito acorde con CAPE-OPEN para sistemas de Windows, Linux y macOS escrito en VB.NET y C#. Formado sobre la parte superior de las organizaciones Microsoft .NET y Mono. DWSIM posee un conjunto de operaciones unitarias, rigurosos modelos termodinámicos, un soporte para sistemas de reacción, herramientas que caracterizan al petróleo y una rica interfaz gráfica de usuario (GUI). Este simulador representa una gran ayuda para los estudiantes de la carrera de ingeniería química como a los ingenieros químicos a entender de forma ideal el comportamiento de sistemas o procesos químicos a través del empleo de rigurosos modelos termodinámicos y de operaciones unitarias sin ningún costo (Medeiros, 2007).

2.2.4.1. Características

DWSIM es un simulador que sirve para el modelado, simulación y optimización de procesos químicos que posee ciertas características que se detallan a continuación:

Tabla 3-2: Caracterización del funcionamiento de DWSIM.

FUNCIONES	
<ul style="list-style-type: none">• Se lleva a cabo en Windows XP de 32/64 bits o más nuevo, Linux de 64 bits, macOS y Raspberry Pi 2 o más nuevo.• Interfaz de usuario (IU) de aspecto y percepción nativa en todas las plataformas compatibles.• Motor de cálculo paralelo de CPU y GPU multinúcleo (CUDA/OpenCL).• Cálculos VLE, VLLE y SLE usando la ecuación de estado, el coeficiente de actividad y modelos Chao-Seader.• Acepta operaciones de unidad CAPE-OPEN y paquetes de propiedades Thermo 1.0/1.1.• Muestra paquetes de propiedades como CAPE-OPEN 1.1 equilibrio termodinámico y calculadores de propiedades.• Incorpora la operación de la unidad Python Script CEPE-OPEN.• Acoge la base de datos de componentes y el modelo de columna de ChemSep.	<ul style="list-style-type: none">• Interfaz de diagrama de flujo (PFD).• Modelos severos de columna de destilación/absorción.• Apoyo a reacciones químicas y reactores• Determinación de fracciones petroleras utilizando propiedades de volumen y/o curvas de destilación ASTM/TBP, y producción de componentes hipotéticos utilizando grupos UNIFAC.• Aplicación de análisis de sensibilidad y optimización multivariante.• Función extensible por medio de scripts y complementos de Python.• Aplicación binaria de regresión de datos VLE/LLE/SLE.• Interfaz de Excel para cálculos termodinámicos (solo Windows).• Biblioteca autosuficiente de termodinámica.• Herramienta para la creación o definición de componentes por el usuario.

Fuente: (Medeiros, 2008).

Realizado por: Macas, Jimena, 2021

➤ **Interfaz Gráfica de Usuario (GUI)**

La interfaz Gráfica de Usuario se basa en proveer un entorno visual para acceder a la comunicación del usuario con el simulador. DWSIM por suceder una metodología de solución modular consecutivo, su GUI, se encarga en colaborar en el diseño del diagrama de flujo de

proceso, proporcionar al usuario a través de un conjunto de imágenes y objetos gráficos, las diferentes ventanas para inspeccionar las especificaciones tanto de las operaciones unitarias como de la configuración de paquetes de cálculos termodinámicos y rutinas de cálculo para la simulación (León, 2013, p.51).

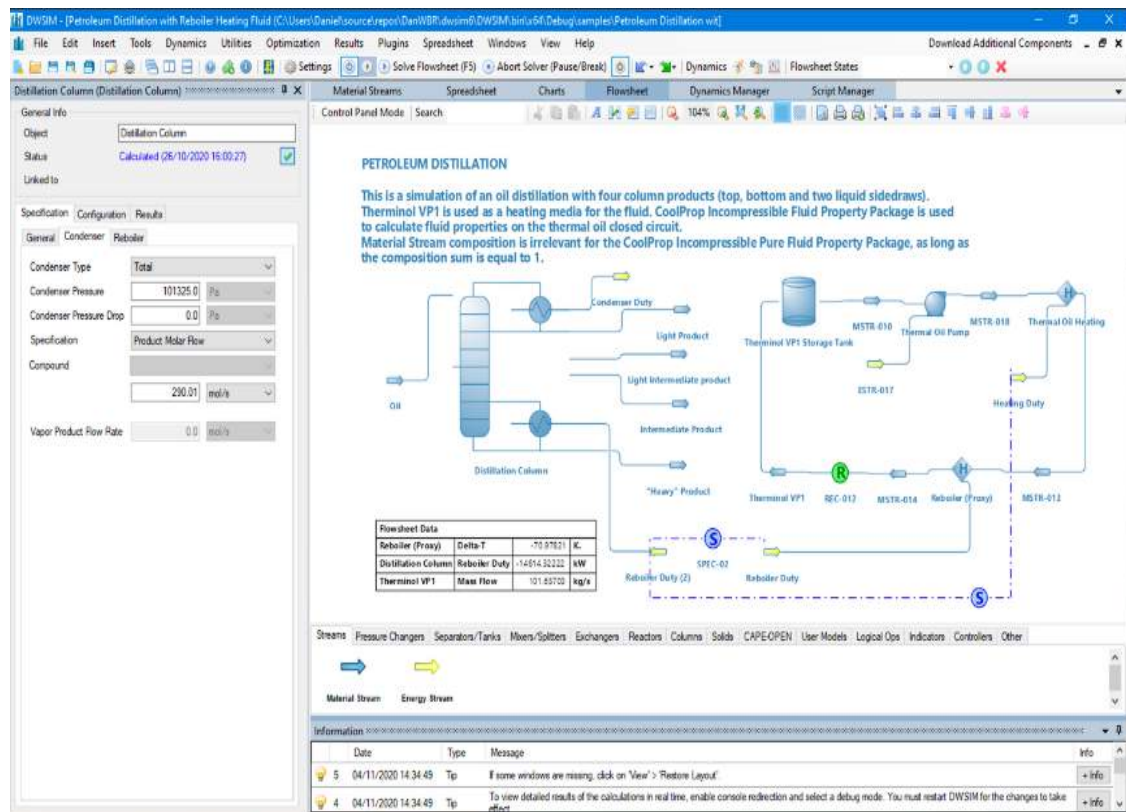


Figura 7-2: Interfaz de DWSIM para la simulación de procesos químicos.

Fuente: (Medeiros, 2007).

DWSIM posee una capacidad de simular los procesos de equilibrio vapor-líquido y vapor-líquido-líquido en estado estacionario y dinámico, con los modelos termodinámicos y operaciones unitarias que se establece en la tabla 4-2:

Tabla 4-2: Características de DWSIM.

CARACTERÍSTICAS	
Modelos Termodinámicos	GERG-2008, PC-SAFT, CoolProp, Peng-Robinson, Peng-Robinson (1978), Soave-Redlich-Kwong, Lee-Kesler, Lee-Kesler-Plöcker, UNIFAC, UNIFAC modificado (Dortmund), UNIQUAC, NRTL, Chao-Seader, Grayson-Streed, Ley de Raoult, Mesas de vapor IAPWS-IF97, IAPWS-08 Agua de mar, aceite negro, agua agria y electrolitos acuosos.
Modelado y simulación dinámicos	Controlador PID, programador de eventos, variables monitoreadas, integrador configurable, matrices de causa y efecto, modo de panel de control (tiempo real), indicadores, medidores analógicos y digitales, campos de entrada e interruptores.
Operaciones de la unidad (estado estable)	Mezclador, divisor, separador, bomba, compresor, expansor, calentador, enfriador, válvula, segmento de tubería, columna de acceso directo, intercambiador de calor, conversión / equilibrio / reactores Gibbs, PFR, CSTR, separador de componentes, orificio Placa, columnas de destilación / absorción, separador de sólidos, filtro de torta, hoja de cálculo, secuencia de comandos de Python y operación de la unidad de la hoja de flujo.
Operaciones de la unidad (dinámica)	Mezclador, divisor, separador, bomba, compresor, expansor, calentador, enfriador, válvula, PFR, CSTR, intercambiador de calor, hoja de cálculo y script de Python.
Utilidades	Envolvente de fase, Cálculos de hidratos, Propiedades de componentes puros, Punto crítico, Dimensionamiento de PSV, Dimensionamiento de recipientes, Hoja de cálculo y Propiedades de flujo frío de petróleo.
Herramientas	Ajuste del controlador PID, Regresión de datos binarios, Creador de compuestos, C7 + a granel y Curvas de destilación Gerente de caracterización y reacciones del petróleo.
Análisis de procesos	Utilidad de análisis de sensibilidad y optimización restringida multivariante.
Extras	Interfaz de complementos y sistema de secuencias de comandos Python / IronPython.

Fuente: (Medeiros, 2007).

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Tabla 5-2: Elementos adicionales de DWSIM.

ELEMENTOS	
Idiomas	inglés, portugués brasileño
Público objetivo	Ciencia/Investigación, Educación, Ingeniería
Interfaz de usuario	.NET/Mono, OpenGL, Cocoa (MacOS X), GTK +
Lenguaje de programación	C#, Python, Visual Basic .NET
Entorno de base de datos	XML, Flat-file
Registro	2008-07-09

Fuente: (Medeiros, 2008).

Realizador por: Macas, Jimena, 2021.

Cabe mencionar que los datos y la información recopilada de DWSIM fue adquirida de una amplia variedad de fuentes bibliográficas han sido sometidas a un análisis y se han realizado pruebas a este software. DWSIM arroja resultados aproximados de los cálculos desarrollados que no siempre serán idóneos para todas las aplicaciones es por eso que se requiere **validar** los datos presentados por este simulador y decidir si los resultados son precisos y adecuados para cualquier proceso en específico (Medeiros, 2008).

2.2.4.2. Modelado y Simulación de Procesos Químicos

La simulación y el modelado de procesos químicos se pueden usar como un instrumento de diseño en la ejecución de plantas químicas y a la vez sirve de guía para estimar las opciones de diseño con ello los estándares de interfaz CAPE-OPEN posibilitan el despliegue y la utilización de componentes de modelado de procesos en cualquier entorno de modelado compatible.

La viabilidad de las especificaciones del estándar CAPE-OPEN se refleja en un entorno que cumplan total o parcialmente con los estándares CAPE-OPEN entre estos entornos de simulación no comerciales se encuentra DWSIM (Leino, 2016, pp.2-46). Este simulador al ser compatible facilita la posibilidad de desarrollar, agregar y usar componentes de simulación externos compatibles con el estándar (León, 2013, p.58).

La ventaja de la arquitectura CAPE-OPEN es que no solo son adaptados en más de un simulador de procesos, sino que se orienta a todos los simuladores de proceso que sean compatibles dichos estándares, estableciendo una incompatibilidad entre sistemas, previniendo incompatibilidades. Además, la coloración a estos estándares por parte grupos de investigación, universidades, empresas entre otros, transforma el modelado de procesos en una actividad de cooperación que consista en compartir varios componentes de simulación (León, 2013, p.12).

2.2.4.3. Licencia del Simulador DWSIM

DWSIM es un simulador que asegura la independencia en torno al proveedor que permite examinar y analizarlo por muchos expertos lo que le da más confianza y credibilidad (León, 2013, p.11). Posee la licencia GNU General Public License (GPL) Versión 3 (Medeiros, 2008).

La Licencia Pública General de GNU está dedicada a respaldar su libertad, no al costo para distribuir y transformar todas las versiones de un programa, para garantizarse de mantener un software gratuito para todos sus usuarios.

El uso de las Licencias Públicas Generales al ser libres concede copias de software gratuito (y recaudar por ellas si lo anhela), que acepte el código fuente o lo adquiera si lo desea, que se realice cambios al software o utilizar partes de él en nuevos programas gratuitos (GNU, 2007).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1. Etapas de la metodología

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada en el capítulo anterior, la metodología establecida para el presente trabajo de integración curricular se separa en las siguientes etapas:

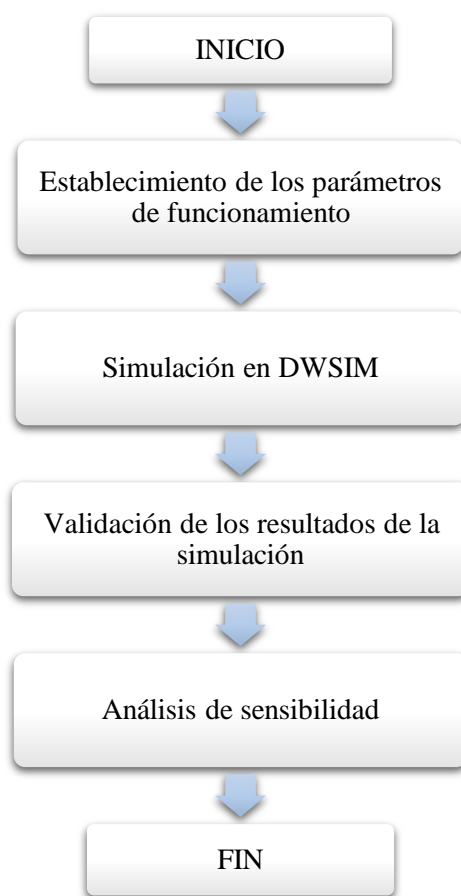


Gráfico 1-3: Metodología del Trabajo de Integración Curricular.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Este trabajo de integración curricular como propuesta tecnológica, incorpora la simulación de un nuevo proceso de síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno como energía renovable ejecutado en DWSIM capaz de predecir la cantidad de producción de la corriente de amoníaco alimentada por la corriente de hidrógeno y nitrógeno, por lo tanto, la investigación posee un enfoque cuantitativo ya que emplea como punto de partida una base de datos numéricos provenientes de la simulación de referente.

Toda la información compilada para la literatura y avance del presente proyecto procede de:

Fuente Primaria:

Conocimientos y valores experimentales adquiridos por el autor a partir de simulaciones y procesamiento de los datos a través de Excel.

Fuente Secundaria:

- Artículos científicos relevantes, principalmente de grado Q1 y Q2 publicados en revistas científicas indexadas en Scopus.
- Libros digitales afines al tema.
- Tesis de pregrados y posgrados relacionados al tema de investigación.
- Sitios web oficiales de los softwares utilizados en la investigación.

3.2. Establecimiento de parámetros

La fuente de información se ejecuta mediante la simulación en DWSIM procede del artículo científico titulado como: *Design and simulation of a new cascaded ammonia synthesis system driven by renewables*, el mismo que fue presentado por H. Ishaq y I. Dincer (2020) del Laboratorio de Investigación de Energía Limpia, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Instituto de Tecnología de la Universidad de Ontario, 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario L1H 7K4, Canadá.

3.2.1. Generalidades del proceso

Dentro de las propiedades de los puntos de estado para cada uno de los flujos hacen referencia al esquema simulado en Aspen Plus V11 de la unidad de síntesis de amoníaco en cascada los cuales tenemos:

Tabla 1-3: Condiciones operativas usadas para la simulación propuesta.

Flujo	Temperatura °C	Presión (bar)	Entalpia específica (kJ/kg)	Entropía específica (J/Kg.K)	Tasa de flujo molar (kmol/s)	Entropía específica (KJ/Kg.K)
SP1	30	5	3,89	-460,23	3,6	-0,46023
SP2	72,4	7	47,97	-423,89	3,6	-0,423,89
SP4	72,4	7	47,97	-423,89	3,6	-0,42389
SP5	25	7	0,55	-2806,67	10,8	-2,80667
SP6	203,2	7	2579,65	-1205,77	10,8	-1,20577
SP8	203,2	7	2579,65	-1205,77	10,8	-1,20577
SP9	170,3	7	497,48	17,5	14,4	0,0175
SP10	623,5	50	2089,19	552,91	14,4	0,55291
SP11	350	50	1126,04	-727,5	14,4	-0,7275
SP12	370	50	428,95	-1589,79	31,5	-1,58979
SP13	370	50	-32,82	-2296,25	28,8	-2,29625
SP14	10	50	-1386,57	-5638,33	28,8	-5,53833
SP15	10	50	-4009,03	-11321,43	7,2	-11,32143
SP16	10	50	-53,77	-3463,91	21,6	-3,46391
SP17	45	48,9	-3834,55	-1740,39	7,2	-1,74039

Fuente: (Ishaq y Dincer, 2020, p.10).

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Acorde con la tabla 1-3 se contempla las condiciones operativas usadas para la simulación de la síntesis de amoníaco en cascada. De esta base de datos se escoge ciertas propiedades de algunas corrientes como se establece en la tabla 4-3.

Entre las propiedades se encuentra la temperatura, presión, flujo molar, entalpia y entropía específica que corresponden a cada una de las corrientes que se incluyen para la ejecución de la simulación. Respecto a la entropía específica se trabaja en base a las unidades de la columna de color rosado para llevar a cabo la simulación y su respectiva validación.

3.2.2. *Parámetros asumidos para la simulación en DWSIM*

En el desarrollo de la simulación se requiere asumir ciertos parámetros que no especifica el paper de referencia pero que van de acuerdo con las operaciones unitarias como el tanque de almacenamiento y la tubería para llevar a cabo el proceso de síntesis de amoníaco en cascada.

Estos valores se acoplan adecuadamente con las condiciones operativas y no afectan de forma significativa al proceso.

Tabla 2-3: Parámetros asumidos para la simulación en DWSIM.

PARÁMETROS	CANTIDAD	UNIDAD	OBSERVACIONES
Volumen del tanque	1	m ³	No especifica el paper
Longitud de la tubería	1	m ³	
Elevación de la tubería	0	m	
Diámetro externo (\varnothing_{ex}) de la tubería	114,3	mm	Equivalente a un diámetro nominal de 4", no se especifica en el paper pero funciona adecuadamente con la T y P de trabajo.
Espesor (e)	6,02	mm	
Diámetro interno (\varnothing_{in}) de la tubería	108,28	mm	
Tipo	Acero al carbón/Cédula 40		Normalmente usado durante el transporte de amoníaco

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

En el caso de la tubería los datos van de acuerdo con la Tabla 2-3., en el cual se especifica las dimensiones de la tubería de acero al carbón sin y con costura en función con las normas ASTM-A-53-B, A-106-B. Las dimensiones son equivalentes a un diámetro nominal de 4" que funcionan adecuadamente con la temperatura y la presión para el desarrollo de la simulación. Además, se comprobó la elección del diámetro en el simulador en el cual se realizó el artículo de referencia.

Tabla 3-3: Dimensiones y pesos de tubería de acero al carbón sin y con costura ASTM-A-53-B, A-106-B y API-5L-X42/Tubería de acero forjado sin costura y soldada.

Diámetro nominal	Diámetro exterior	Espesor	Peso lbs/pie	Estándar (STD) Extra-Strong (XS)	Cédula	Diámetro exterior	Espesor	Peso kg/mts
	Pulgadas					mm		
3"	3,500	0.216	7.58	STD	40	88.9	5.49	11.29
3"	3,500	0.300	10.25	XS	80	88.9	7.62	15.27
3"	3,500	0.438	14.32	...	160	88.9	11.13	21.35
3"	3,500	0.600	18.58	XXS	88.9	15.24	27.68
3 ½"	4.000	0.226	9.11	STD	40	101.6	5.74	13.57
3 ½"	4.000	0.318	12.50	XS	80	101.6	8.08	18.63
4"	4.500	0.237	10.79	STD	40	114.3	6.02	16.07
4"	4.500	0.337	14.98	XS	80	114.3	8.56	22.32
4"	4.500	0.438	19.00	120	114.3	11.13	28.32
4"	4.500	0.531	22.51	160	114.3	13.49	33.54
4"	4.500	0.674	27.54	XXS	114.3	17.12	41.30
5"	5.563	0.258	14.62	STD	40	141.3	6.55	21.77
5"	5.563	0.375	20.78	XS	80	141.3	9.53	30.97

Fuente: (Tuvansa, 2014).

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

3.2.3. *Proceso alternativo*

La Figura 1-3., muestra el esquema de Aspen Plus de la unidad de síntesis de amoníaco que aprovecha un enfoque con dos reactores en serie (Gibbs o de equilibrio) para conseguir altas tasas de conversión y reducir los bucles de reciclaje de los gases que no han reaccionado.

En este proceso, el N₂ transcurre por el compresor C1 en donde se comprime y se acumula a 7 bares. El H₂ pasa por el compresor C4 y se almacena en el tanque de almacenamiento C5 a 7 bares. Estos dos reactivos que se obtienen se comprimen a altas presiones a través del compresor. Los gases de entrada procedentes de los reactivos se combinan y se comprimen por medio del compresor C8 a 50 bares, después estos gases pasan por medio de una serie de dos reactores C10 y C11, lo que incrementa la conversión de la reacción. En el proceso de reciclaje el producto de los reactores se enfría por medio del condensador el cual licua el amoníaco, que se separa por la diferencia de densidad y recicla el N₂ e H₂ no reaccionado de nuevo al reactor de síntesis porque ciertas moléculas del reactivo no reaccionan para formar amoníaco.

Ishap y Dincer (2020, p.4) desarrollaron este proceso usando el software industrial Aspen Plus V11.

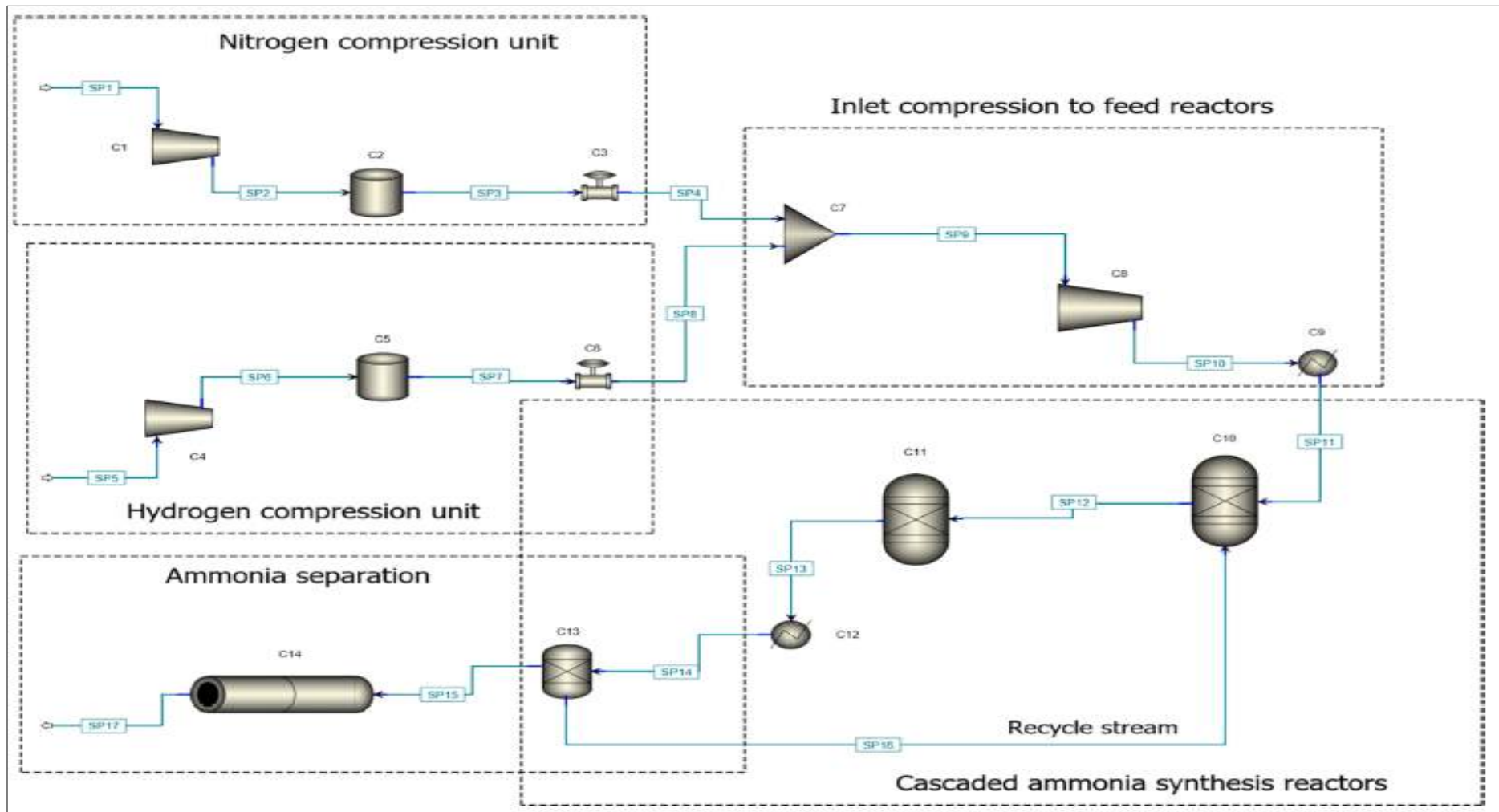


Figura 1-3: Esquema de Aspen Plus de la unidad de síntesis de amoníaco.

Fuente: (Ishaq y Dincer, 2020, p. 4).

3.3. Simulación en DWSIM

En esta sección se usan las condiciones de funcionamiento especificadas y se muestran en las tablas 1-3, 2-3 y 3-3 como base para la simulación del proceso de síntesis de amoníaco en cascada utilizando reactores de equilibrio y de gibbs conectados en serie para incrementar las tasas de conversión y reducir los bucles de reciclaje.

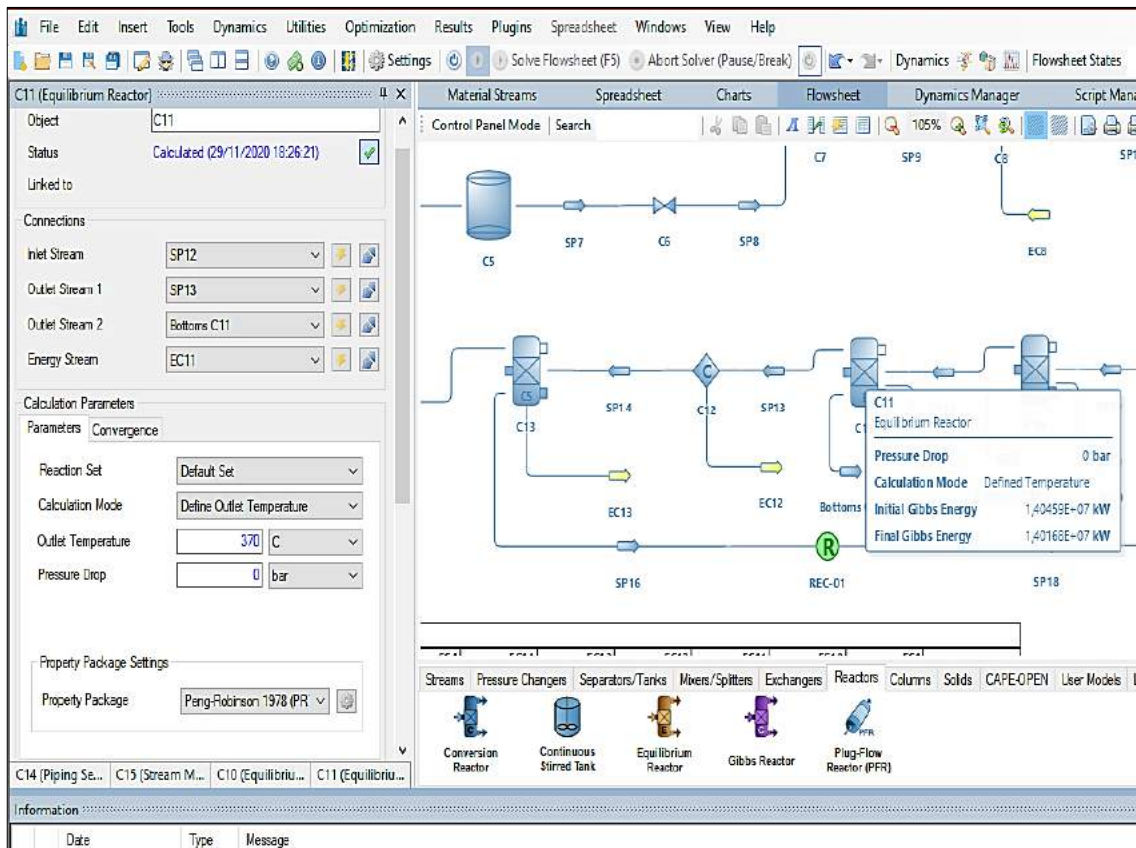


Figura 2-3: Flowsheet de la simulación con reactores de equilibrio en DWSIM

Realizado por: Macas, Jimena, 2021

En el proceso de síntesis de amoníaco en cascada se usó dos tipos de reactores de síntesis los de equilibrio y los de Gibbs entre los cuales se realizó una comparación en función a las condiciones de funcionamiento.

Previo al análisis se obtuvo un 68,55% en los reactores de equilibrio y un 32,36% de los reactores de Gibbs respecto al porcentaje de error se obtuvo 12,12% y 47,07% respectivamente con lo cual se concluye que los reactores de equilibrio son los adecuados para la simulación demostrando así que se logra mejores resultados.

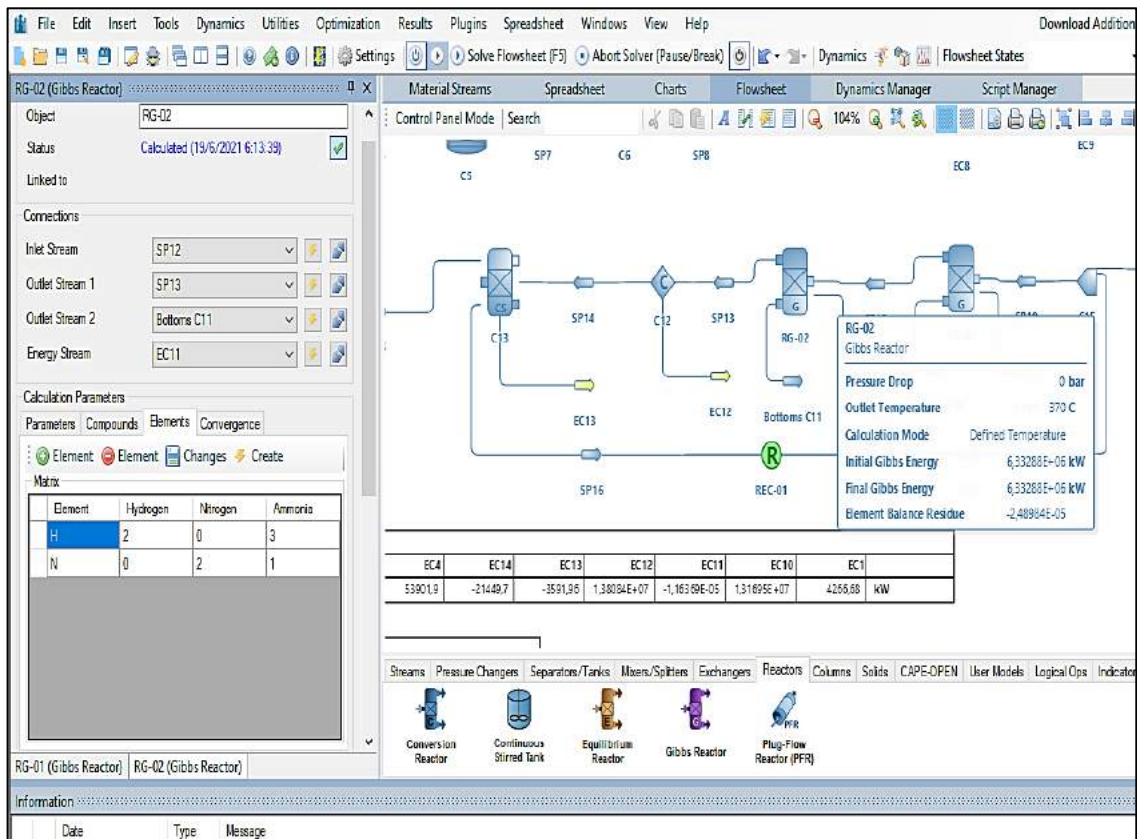


Figura 3-3: Flowsheet de la simulación con reactores de Gibbs en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Tabla 4-3: Parámetros operativos utilizadas para la simulación en DWSIM.

Parámetros Corrientes y Equipos	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Tasa de flujo molar (Kmol/s)	Entalpia específica (kJ/kg)
SP1 (Nitrógeno)	30	5	3,6	-
SP5 (Hidrógeno)	25	-	10,8	0,55
SP11	350	-	-	-
SP12	370	-	-	-
SP13	370	-	-	-
SP14	10	-	-	-
SP17 (Amoníaco)	45	-	-	-
SP18 (Recirculación)	10	50	-	-
C1 - C4 - C8 (compresores)	-	7 - 7 - 50	-	-
C9 - C12 (condensadores)	350 - 10	-	-	-

C10 – C11 (reactores de equilibrio)	370 – 370	-	-	-
C13 (separador)	-	-	7,2	-

Nota: Los espacios que se encuentra vacíos corresponden o bien a parámetros calculados por el simulador, o que no se adapta para esa sección.

Fuente: (Ishaq y Dincer, 2020, p.10).

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Las condiciones indicadas en la Tabla 4-3 corresponden a los valores incorporados en el simulador para que se efectuó el proceso. Cabe mencionar que los valores de la Tabla 2-3 también se utilizan dentro de la simulación.

Es aquí donde el autor del presente trabajo de integración curricular ensaya y determina cuales son las condiciones óptimas de funcionamiento.

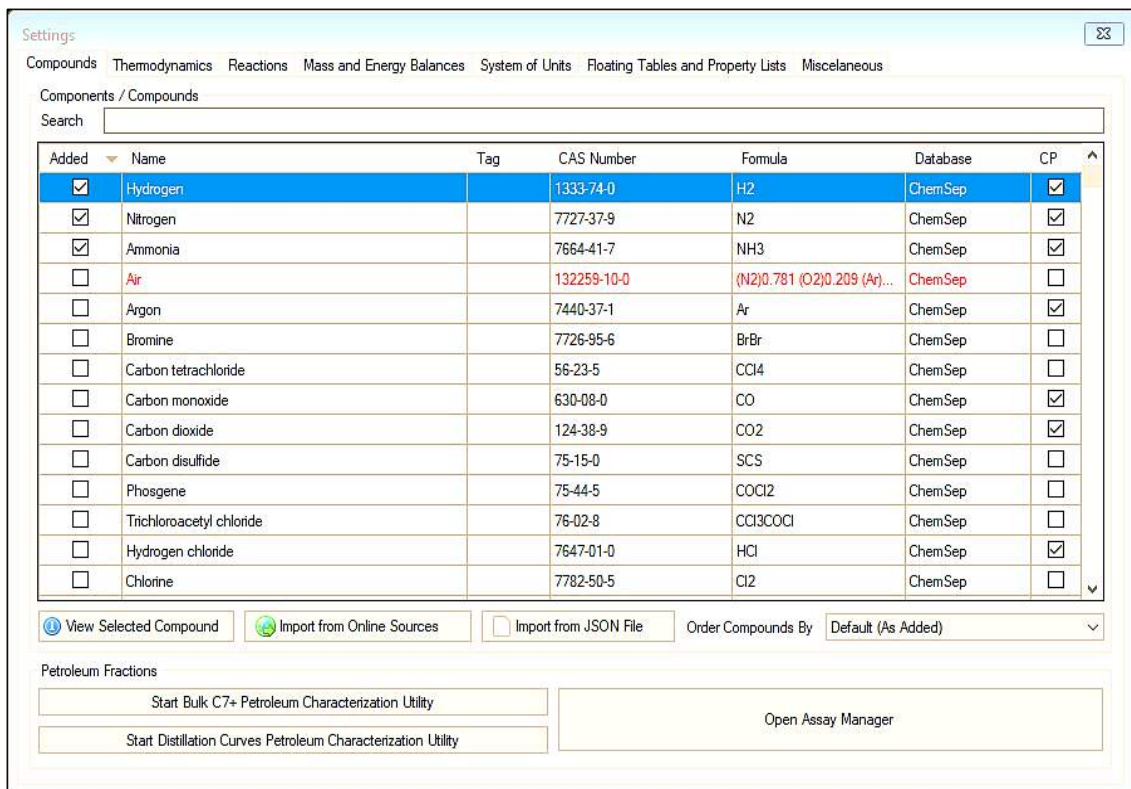


Figura 4-3: Panel de selección de componentes en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

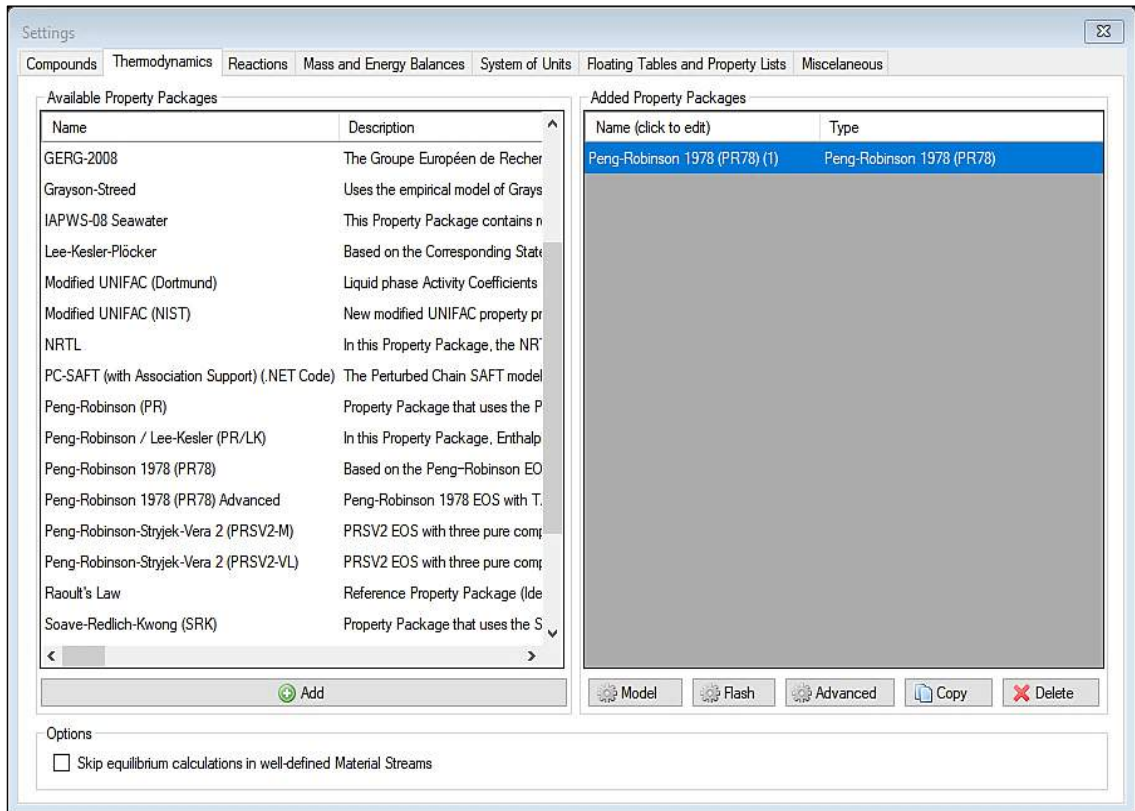


Figura 5-3: Panel de selección del paquete termodinámico (PR78) en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

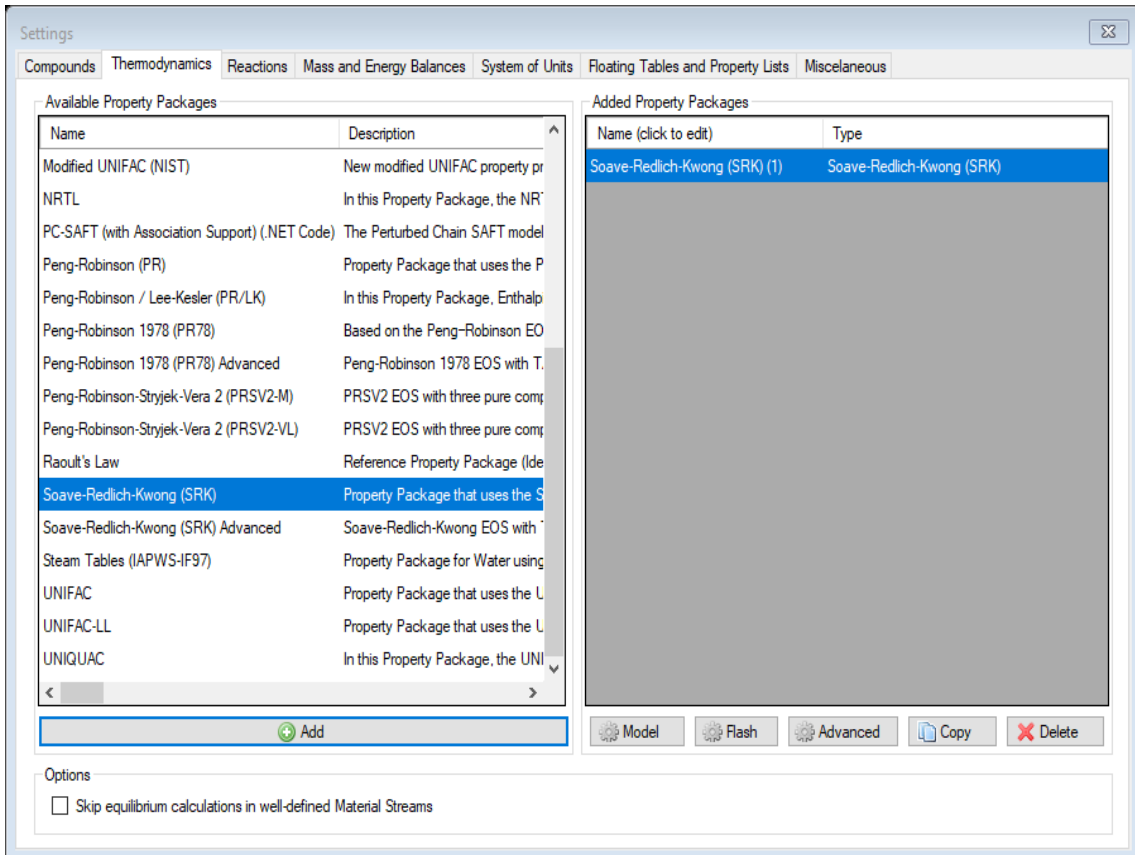


Figura 6-3: Panel de selección del paquete termodinámico (SRK) en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Tabla 5-3: Paquetes recomendados en función del proceso.

Tipo de proceso	Paquete termodinámico recomendado
Sistemas con alto contenido de H ₂	PR, Zudkevitch-Joffe (ZJ), GS
Reservorios	PR y sus variantes
Sistemas de vapor	ASME Stream, Chao Seader, GS
Inhibición de hidratos	PR
Productos químicos	Modelos de actividad, PRSV
Alquilación de HF	PRSV, NRTL
Hidrocarburos-agua (alta solubilidad del agua en HC)	Kabadi Danner
Separaciones de hidrocarburos	PR, SRK
Aromáticos	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Hidrocarburos sustituidos (cloruro de vinilo, acrilonitrilo)	RS, SRK
Producción de éter (MTBE, ETBE, ter-amil metil éter TAME)	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Plantas de etilbenceno/estireno	PR, SRK o Wilson, NRTL, UNIQUAC (según la tecnología de producción)
Producción de ácido tereftálico	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Planta de amoníaco	PR, SRK

Fuente: (Iglesias y Paniagua, 2013, p.42).

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

De acuerdo con ASPENTech ofrece una guía para la elección de paquetes de propiedades en función del tipo de compuestos y las condiciones operativas. En el caso de la planta de amoníaco menciona que los paquetes termodinámicos recomendados son Peng-Robinson (PR) específicamente PR78 y Soave Redlich Kwong (SRK) como se especifica en la tabla 5-3.

Ambos paquetes termodinámicos (PR78 y SRK) se utilizaron en la simulación y se realizaron una comparación en función del porcentaje de error de la eficiencia energética. Los resultados obtenidos fueron 12,12% y 12,65% respectivamente verificando así que se logra un menor porcentaje de error con Peng-Robinson 1978.

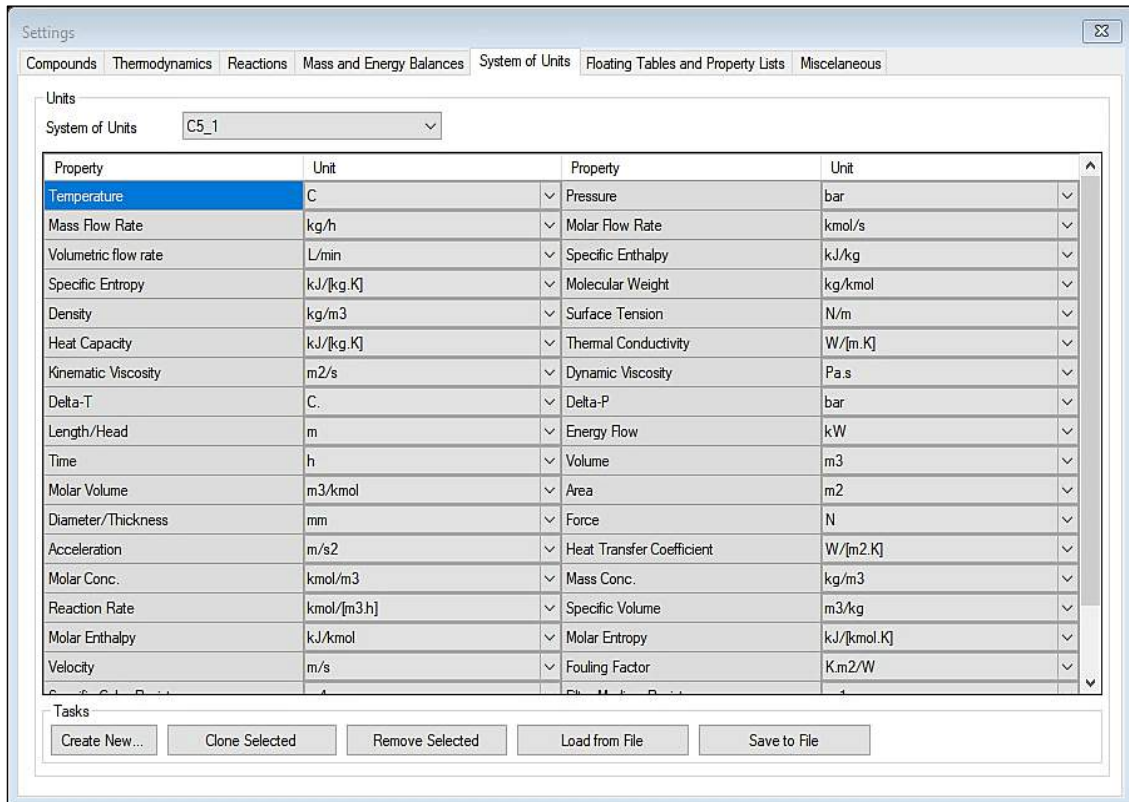


Figura 7-3: Panel de selección de unidades de medida en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

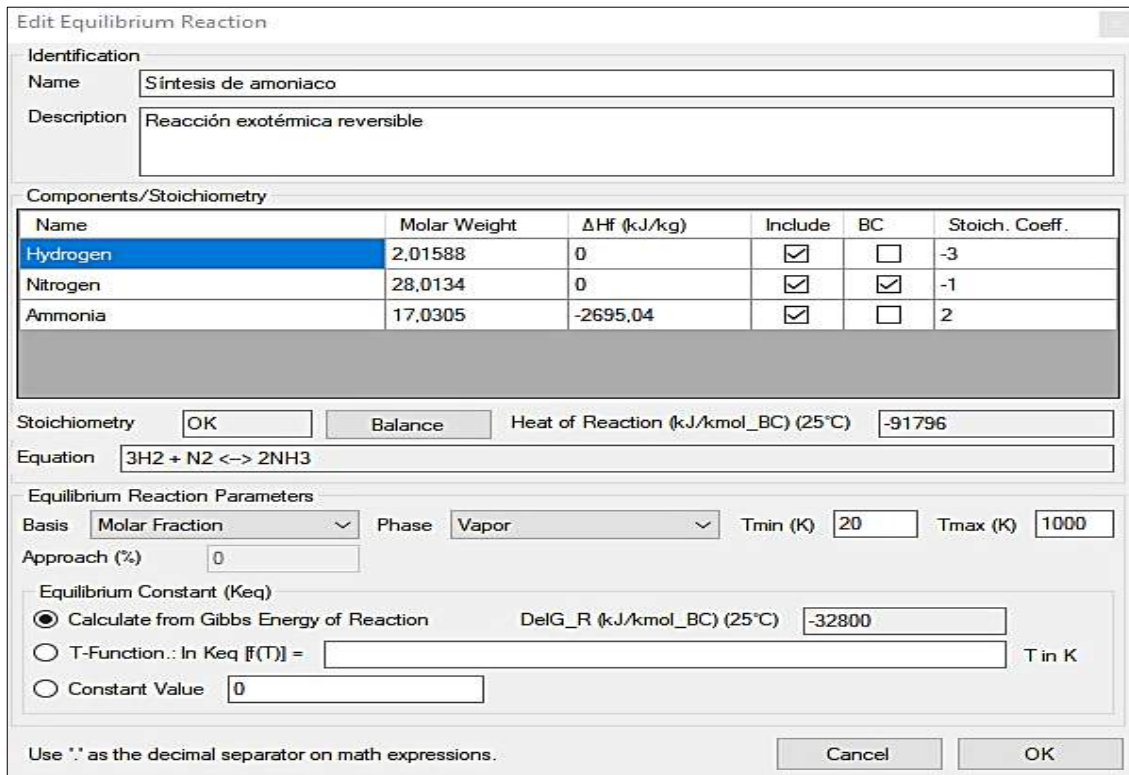


Figura 8-3: Reacción de equilibrio en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

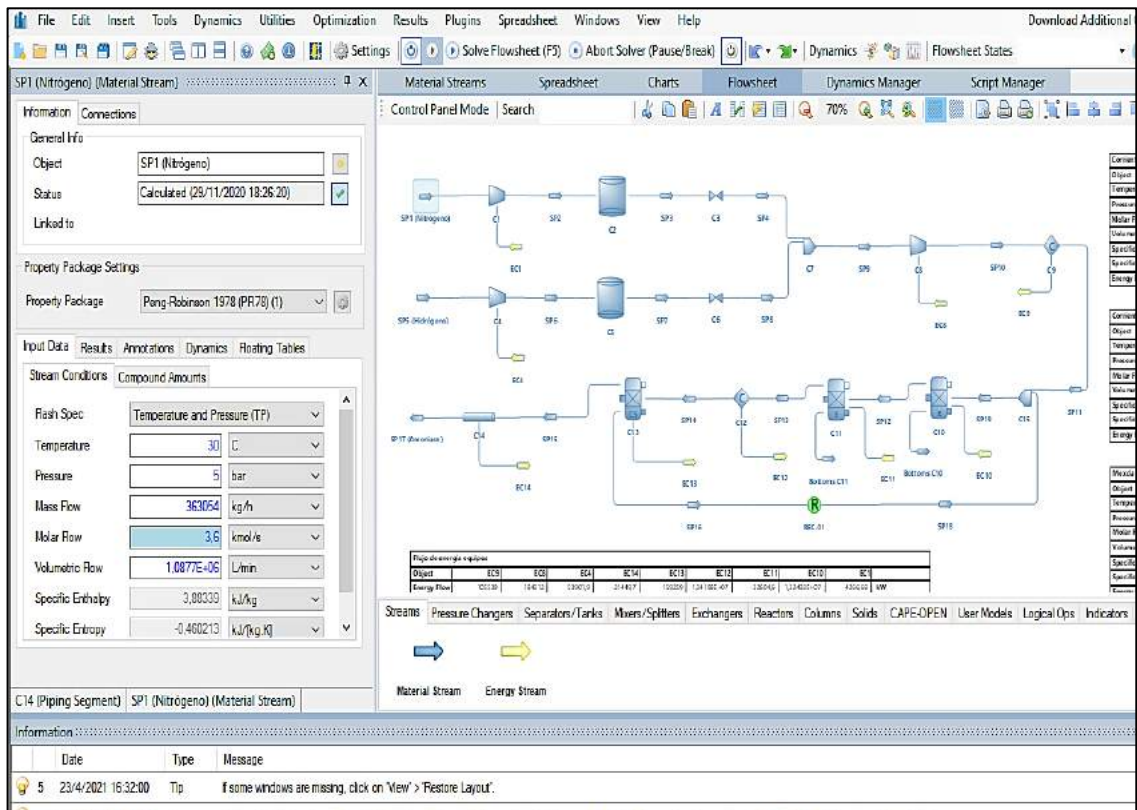


Figura 9-3: Panel de condiciones para flujos de alimentación.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

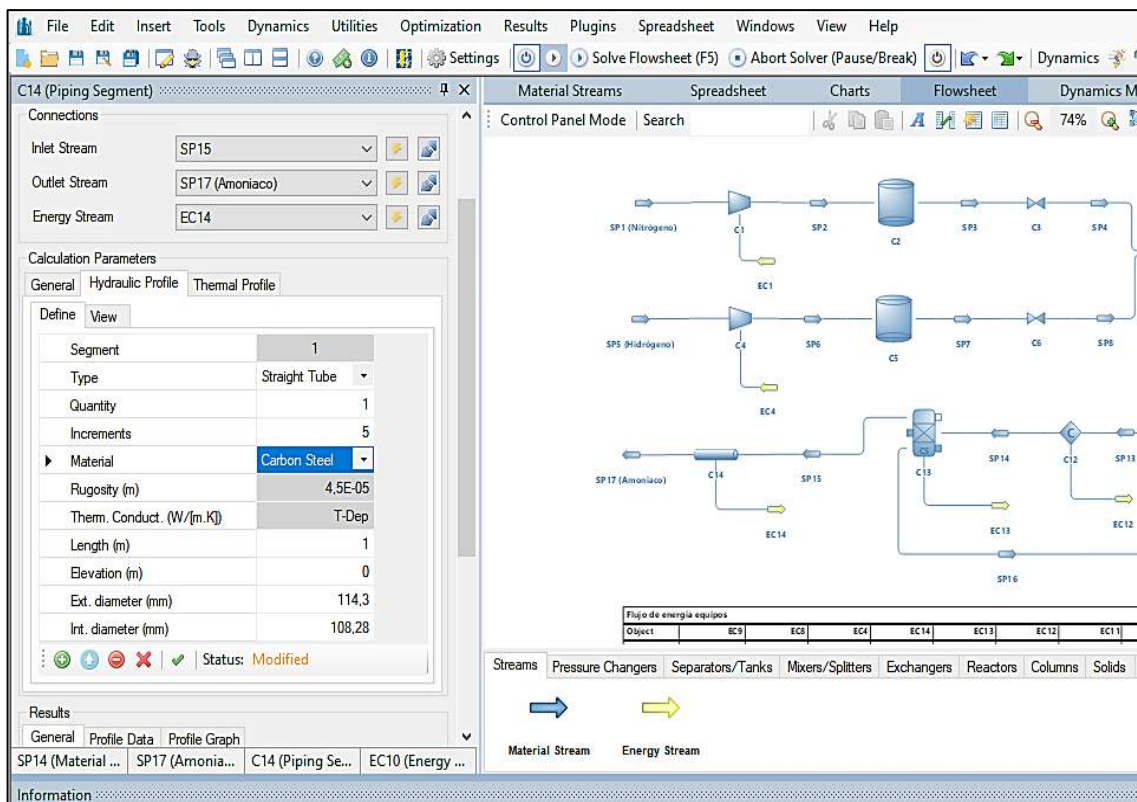


Figura 10-3: Especificación de condiciones para la tubería.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Como se puede visualizar en la Figura 10-3, se especifica las propiedades hidráulicas para la tubería entre ellos está el tipo de material acero al carbón que va en función del diámetro nominal de 4" además se precisa el diámetro exterior y el diámetro interior que en el caso del diámetro interior resulta de la diferencia entre el diámetro exterior y el espesor de la tubería.

3.4. Validación de los resultados de la simulación

Los resultados obtenidos de la simulación en DWSIM: temperaturas, presiones, flujos molares, entalpías específicas y entropías específicas se realiza una comparación con los valores establecidos en bibliografía con la finalidad de validar la nueva configuración propuesta y garantizar su credibilidad (*Revise las Tablas 8-4, 9-4 y 10-4 en la sección de resultados*).

Como se puede visualizar en la Figura 9-3, DWSIM posibilita incluir tablas con propiedades de interés para cada sección del proceso entre equipos y las corrientes que pueden ser de funcionamiento o las calculadas en la simulación establecida.

De esta forma se crea una tabla para cada una de las corrientes de nitrógeno, hidrógeno, de la mezcla como de los flujos de energía de equipos con sus respectivas corrientes.

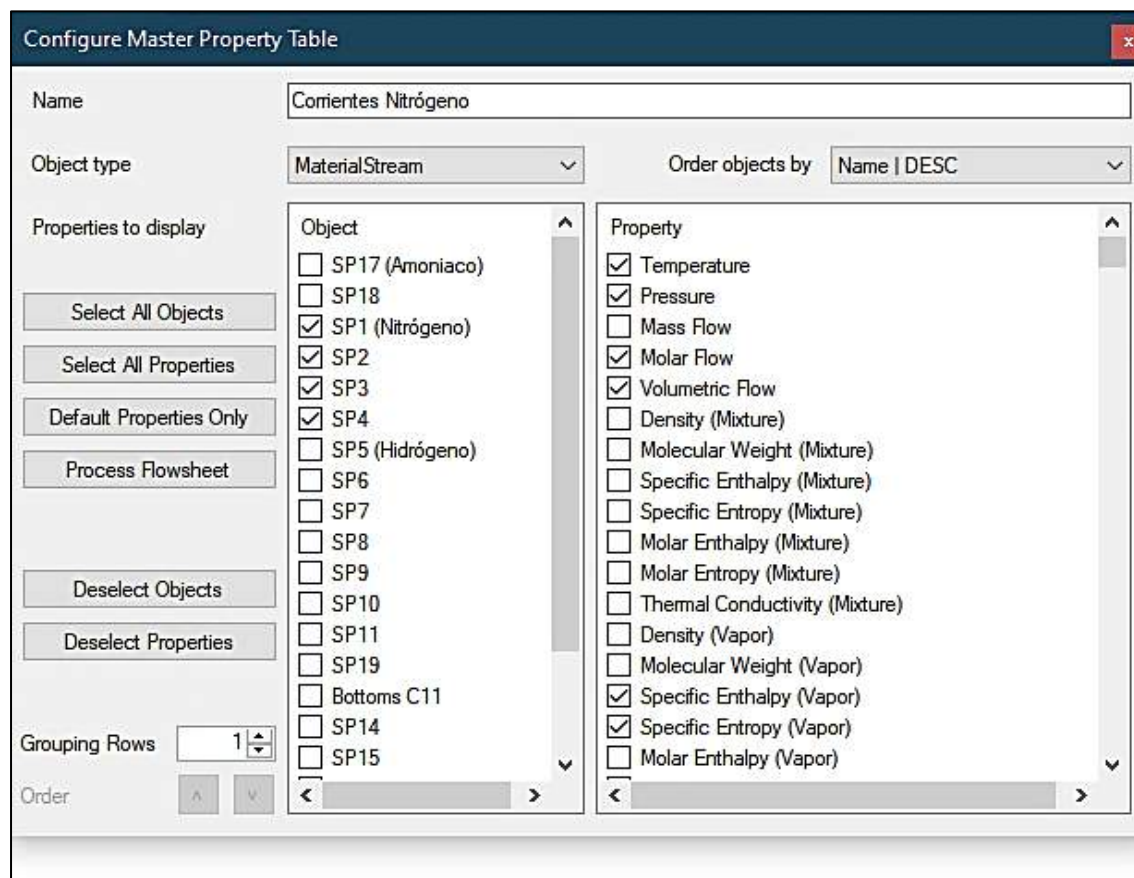


Figura 11-3: Panel de configuración de la tabla de propiedades de los resultados en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

CAPÍTULO IV

4. GESTIÓN DEL PROYECTO

4.1. Presupuesto

Tabla 1-4: Presupuesto de Integración Curricular.

PRESUPUESTO			
ACTIVIDAD	MONTO	FUENTE DE FINANCIAMIENTO	
		INTERNA	EXTERNA
Investigación y aprendizaje (Internet)	\$90	X	
Cursos online de DWSIM	\$20		
Impresión del trabajo final	\$30	X	
Empastados	\$60	X	
Copias e impresiones adicionales	\$20	X	
TOTAL	\$220		

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

4.2. Cronograma

Tabla 2-4: Cronograma del Trabajo de Integración Curricular.

ACTIVIDAD	Meses																			
	1° mes				2° mes				3° mes				4° mes				5° mes			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Revisión bibliográfica	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Elaboración del anteproyecto			■	■																
Identificación de variables					■	■														
Simulación de la síntesis de amoníaco en cascada							■	■	■	■										
Obtención de datos experimentales											■	■	■							
Validación del proceso y cálculo de la eficiencia energética.													■	■	■					
Redacción del trabajo final	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Revisión del documento final																	■	■		
Defensa de la tesis																				■

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

4.3. Discusión y análisis de resultados

4.3.1. Informe de resultados de la simulación en DWSIM

La Figura 1-4 muestra la simulación de la síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno como energía renovable desarrollada en el software libre DWSIM.

Cabe mencionar que se realizó ciertas modificaciones como la adición de un mezclador previo al primer reactor de síntesis de amoníaco, ya que el mismo no permite ingresar dos corrientes de entradas diferentes al igual se asumieron ciertos valores que no proporcionaba el paper de referencia pero que funcionaban adecuadamente con las condiciones de operación.

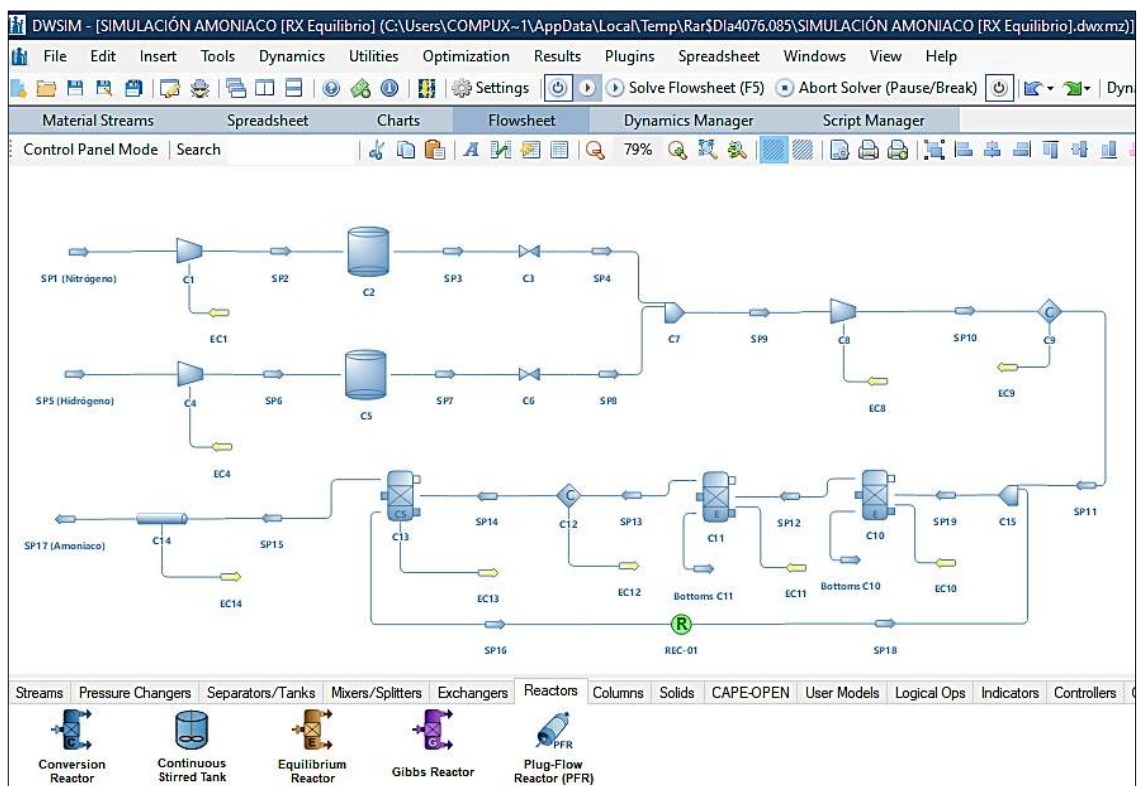


Figura 1-4: Simulación completa de la síntesis de amoníaco impulsado por hidrógeno como energía renovable en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

En la figura 1-4 muestra la simulación completa de la síntesis de amoníaco en cascada partiendo de las corrientes de alimentación de nitrógeno e hidrógeno ambas corrientes se comprimen e ingresan a los reactores de equilibrio colocados en serie. En el proceso de reciclaje el N_2 e H_2 no reaccionado regresa de nuevo al reactor de síntesis porque ciertas moléculas del reactivo no reaccionan para formar amoníaco. Finalmente, el amoníaco que sale del separador ingresa a la tubería y se almacena.

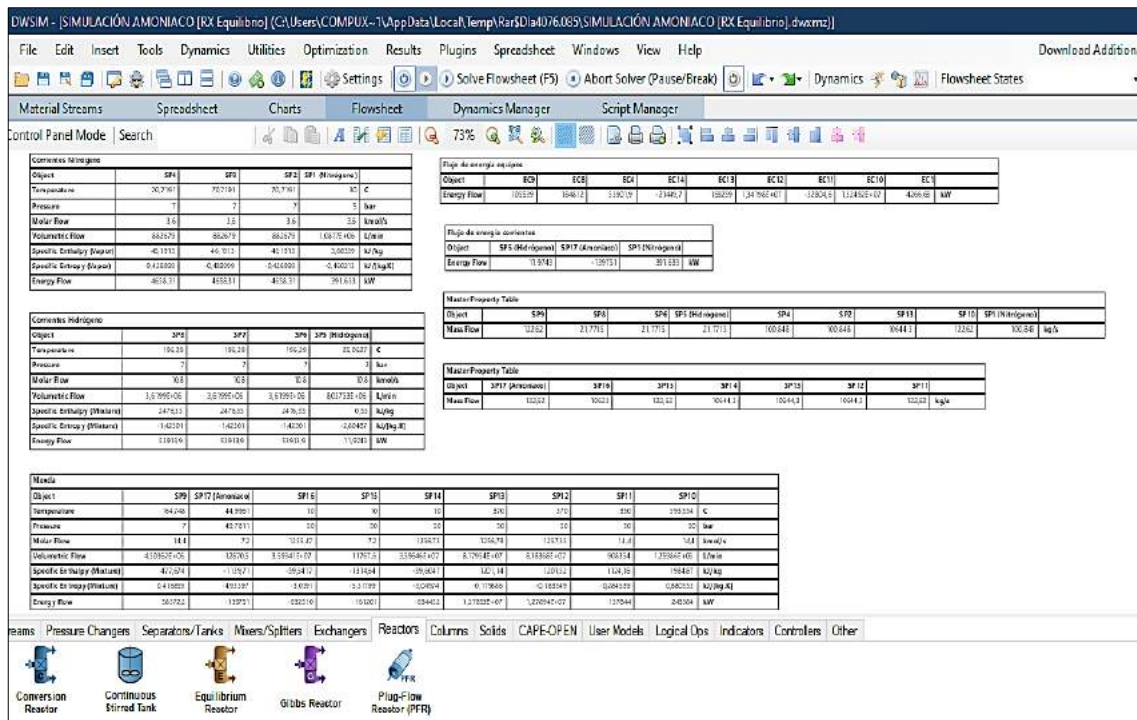


Figura 2-4: Resultados en DWSIM.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

En la figura 2-4 se observa los resultados obtenidos de cada una de las corrientes del proceso de síntesis de amoníaco en cascada los mismos que se usan para su validación.

Los resultados alcanzados mediante la simulación de la síntesis de amoníaco impulsado por hidrógeno como energía renovable se muestran a continuación:

Tabla 3-4: Resultados de las corrientes de nitrógeno de DWSIM.

STREAMS – NITROGEN					
Object	SP4	SP3	SP2	SP1 (Nitrogen)	Units
Temperature	70,7191	70,7191	70,7191	30	C
Pressure	7	7	7	5	bar
Molar Flow	3,6	3,6	3,6	3,6	Kmol/s
Volumetric Flow	882679	882679	882679	1,0877E+06	L/min
Specific Enthalpy (vapor)	46,1913	46,1913	46,1913	3,88339	kJ/kg
Specific Entropy (Vapor)	-0,428999	-0,428999	-0,428999	-0,460213	kJ/[kg.K]
Energy Flow	4658,31	4658,31	4658,31	391,633	kW

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Tabla 4-4: Resultados de las corrientes de hidrógeno de DWSIM.

STREAMS – HYDROGEN					
Object	SP8	SP7	SP6	SP5 (Hydrogen)	Units
Temperature	196,29	196,29	196,29	25,0627	C
Pressure	7	7	7	2	bar
Molar Flow	10,8	10,8	10,8	10,8	Kmol/s
Volumetric Flow	3,6199E+06	3,6199E+06	3,6199E+06	8,03753E+06	L/min
Specific Enthalpy (vapor)	2476,35	2476,35	2476,35	0,55	kJ/kg
Specific Entropy (Vapor)	-1,42301	-1,42301	-1,42301	-2,80487	kJ/[kg.K]
Energy Flow	53913,9	53913,9	53913,9	11,9743	kW

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Tabla 5-4: Resultados de las corrientes del flujo de energía de los equipos en DWSIM.

EQUIPMENT ENERGY FLOW			
Object	Equipment	Energy Flow	Units
EC1	Compresor	4266,68	kW
EC4	Compresor	53901,9	
EC8	Compresor	184812	
EC9	Condensador	105539	
EC10	Reactor de síntesis	1,32492E + 07	
EC11	Reactor de síntesis	-32804,6	
EC12	Condensador	1,34198E + 07	
EC13	Separador	159259	
EC14	Tubería	-21449,7	

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Tabla 6-4: Resultados de las corrientes del mezclado de DWSIM.

MIX						
Object	- SP9 - SP10	- SP11 - SP12	- SP13 - SP14	- SP15 - SP16	SP17 (NH₃)	Units
Temperature	164,748 593,554	350 370	370 10	10 10	44,99 61	C
Pressure	7 50	50 50	50 50	50 50	49,78 11	bar
Mass Flow	122,62 122,62	122,62 10644,3	10644,3 10644,3	122,62 10623	122,6 2	kg/s
Molar Flow	14,4 14,4	14,4 1257,35	1256,73 1256,73	7,2 1255,47	7,2	Kmol / s
Volumetric Flow	4,50362E+06 1,25986E+06	908354 8,18368E+07	8,17954E+07 3,59646E+07	11767,6 3,59341E+07	12870 ,5	L / min
Specific Enthalpy (Mixture)	477,674 1984,87	1124,16 1201,52	1201,14 -59,6047	-1314,64 -59,5417	- 1139, 71	kJ / kg
Specific Entropy (Mixture)	0,416859 0,880553	-0,284539 -0,183549	-0,179886 -3,04974	-5,51799 -3,0591	- 4,935 97	kJ / kg.K
Energy Flow	58572,2 243384	137844 1,27894E+07	1,27853E+07 -634452	-161201 -632510	- 13975 1	kW

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Tabla 7-4: Resultados de las capacidades caloríficas usadas para el cálculo de la entropía específica.

MASTER PROPERTY						
Object	SP14	SP13	SP12	SP11	SP10	Units
Heat Capacity- Cp-prom (Vapor)	3,47195	3,52939	3,53011	3,50489	3,56651	kJ/[kg.K]

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Los resultados de las capacidades caloríficas de la tabla 7-4 se usan para el cálculo de las entropías específicas para la validación que se efectúa de forma manual de esta propiedad.

4.4. Recursos y Materiales

El presente trabajo de integración curricular se ejecuta por medio del empleo de los siguientes softwares:

- *Software libre DWSIM (versión 6.3, update 5)*: simulación de la síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno como energía renovable.
- *Microsoft Office Professional Plus 2016 – Excel*: validación de los resultados obtenidos de la simulación en DWSIM.

Por su parte, todos estos procedimientos se desarrollaron en un ordenador con procesador Intel(R) Core(TM) i5-1035G7 CPU @ 1.20GHz 1.50 GHz, con una memoria RAM de 8.00 GB, con un sistema operativo de 64 bits, procesador basado en x64 y W10EFI20012020.

4.5. Validación de los resultados procedentes de DWSIM

Previo al estudio y procesamiento de la base de datos, aparece la necesidad de validar la nueva configuración simulada con los resultados vigentes en bibliografía. El artículo científico de referencia se toma en cuenta para la validación que fue realizado por Ishaq y Dincer (2020).

Una peculiaridad que se puede demostrar es comparar los resultados entre las simulaciones desarrolladas en DWSIM y los valores del referente. No obstante, ciertas corrientes arrojan valores significativos esto se debe a parámetros asumidos para el desarrollo de la simulación.

Para el cálculo del error porcentual se emplea la fórmula:

$$E(\%) = \frac{V_{\text{deseado}} - V_{\text{experimental}}}{V_{\text{deseado}}} \quad (\text{Ec 1-4})$$

Tabla 8-4: Comparación de las corrientes obtenidas de DWSIM.

Resultados	Temperatura (°C)		Presión (bar)		Flujo molar (kmol/s)	
	T _{in}	T _{out}	P _{in}	P _{out}	ṁ _{in}	ṁ _{out}
Corriente de N₂ DWSIM	30	70,7191	5	7	3,6	3,6
Corriente de N₂ (referente)	30	72,4	5	7	3,6	3,6
ERROR (%)	0	2,32	0	0	0	0
Corriente de H₂ DWSIM	25,0627	196,29	2	7	10,8	10,8
Corriente de H₂ (referente)	25	203,2	2	7	10,8	10,8
ERROR (%)	0,25	3,40	0	0	0	0
Corriente del C10 DWSIM	350	370	50	50	14,4	1257,35
Corriente del C10 (referente)	350	370	50	50	14,4	31,5
ERROR (%)	0	0	0	0	0	3891,59
Corriente del C11 DWSIM	370	370	50	50	1257,35	1256,73
Corriente del C11 (referente)	370	370	50	50	31,5	28,8
ERROR (%)	0	0	0	0	3891,59	4263,65
Corriente del NH₃ DWSIM	10	44,9961	50	49,7811	7,2	7,2
Corriente del NH₃ (referente)	10	45	50	48,9	7,2	7,2
ERROR (%)	0	0,01	0	1,80	0	0

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Se puede visualizar que en la Tabla 8-4 existen errores porcentuales excesivamente grandes, esto se demuestra por lo aludido anteriormente sobre los valores asumidos en la tubería como en el tanque de almacenamiento tanto de la corriente de nitrógeno e hidrógeno. Los valores excesivos de los flujos molares (color azul) se justifican ya que se validaron manualmente las entalpías y entropías que corresponden a las corrientes de los reactores C10 y C11, por consiguiente, los flujos molares son correctos.

Además, se adicionó un mezclador previo al primer reactor de síntesis de amoníaco. Sin embargo, los principales corrientes de los parámetros (señalados con color) no exceden el 18% por tanto, la diferencia no es significativa.

Tabla 9-4: Comparación de las entalpías específicas obtenidas de DWSIM.

Resultados	SP9	SP10	SP11	SP12	SP13
Entalpia específica kJ/kg DWSIM	1201,52	1201,14	-59,6047	-1314,64	-1139,71
Entalpia específica kJ/kg (referencia)	1198,25	1198,44	-59,61	-1314,61	-1139,71
% Error	0,27	0,22	0,01	0,0021	0,00015

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

Tabla 10-4: Comparación de las entropías específicas de DWSIM.

Resultados	SP9	SP10	SP11	SP12	SP13	SP14	SP15	SP17
Entropía específica kJ/kg.K DWSIM	0,416859	0,880553	-0,284539	-0,183549	0,179886	3,04974	5,51799	4,93597
Entropía específica kJ/kg.K referente	0,359	0,92901	-0,277	-0,1637	-0,184	-3,029	5,5207	-5,543
% Error	13,808	5,50257	2,79	10,83	2,04	0,67	0,05	12,30

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

En las tablas 9-4 y 10-4 se realiza una comparación de los resultados obtenidos de entalpías y entropías específicas y se los valida de forma manual donde el porcentaje de error no arroja valores significativos. Cabe mencionar que estos valores no son influyentes para el proceso de estudio.

Se puede mencionar que las condiciones de operación y el modelo termodinámico seleccionado posibilitaron simular satisfactoriamente la nueva configuración de síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno, lo que cual se valida su proceso sobre el diseño referente.

4.6. Balance de energía del sistema

A continuación, se desarrolló una comprobación manual se realizó un balance de energía del sistema en las principales corrientes (N_2 , H_2 y NH_3) con el objetivo de validar el sistema mediante cálculos matemáticos sin la ayuda del software. El cálculo se lo hace de forma parcial y sintetizada es decir no se verifica de todos los resultados para que no resulte extenso, en este caso se calculará los flujos molares.

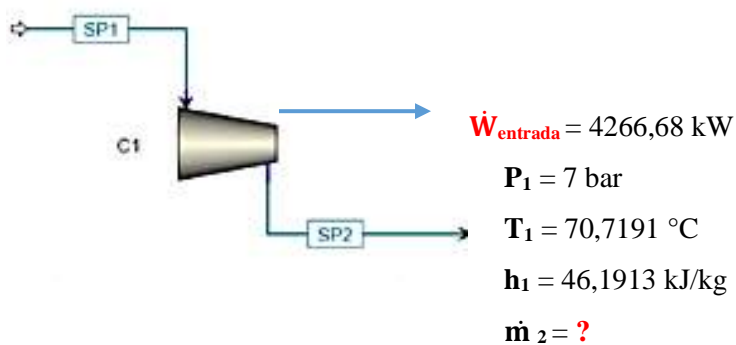
4.6.1. Balance de energía de la corriente de nitrógeno (SP1):

$$P_1 = 5 \text{ bar}$$

$$T_1 = 30 \text{ °C}$$

$$h_1 = 3,88339 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{m}_1 = ?$$



Balance general de energía:

$$E_{\text{entrada}} - E_{\text{salida}} = \Delta E_{\text{sistema}} \quad (\text{Ec 2-4})$$

En forma de tasa:

$$\dot{E}_{\text{entrada}} - \dot{E}_{\text{salida}} = \frac{dE_{\text{sistema}}}{dt} \rightarrow (\text{estable}) = 0 \quad (\text{Ec 3-4})$$

$$\dot{E}_{\text{entrada}} = \dot{E}_{\text{salida}} \quad (\text{Ec 4-4})$$

$$\dot{W}_{\text{entrada}} + \dot{m}h_1 = \dot{Q}_{\text{salida}} + \dot{m}h_2 \quad (\text{Ec 5-4})$$

$$\dot{W}_{\text{entrada}} - \dot{Q}_{\text{salida}} = \dot{m}h_2 - \dot{m}h_1$$

Donde:

\dot{W}_{entrada} = tasa de trabajo de entrada

\dot{m}_1 = flujo másico de entrada (subíndice 1)

h_1 = entalpia específica de entrada

\dot{Q}_{salida} = pérdida de calor

\dot{m}_1 = flujo másico de salida (subíndice 2)

h_1 = entalpia específica de salida

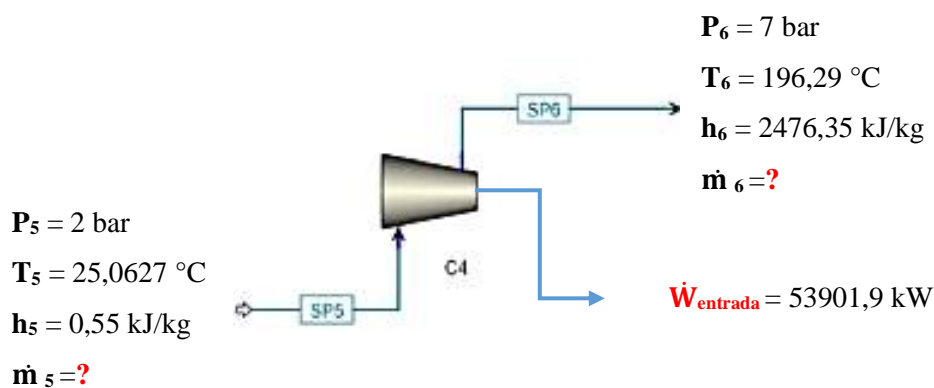
Consideraciones:

- Tasa de transferencia de energía neta por calor, trabajo y masa ($\dot{E}_{\text{entrada}} - \dot{E}_{\text{salida}}$)
- Tasa de cambio de energía interna, cinética, potencial, etc. (dE_{sistema}/dt)
- Flujo estacionario (corriente única): $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$
- Los cambios de energía cinética y potencial son cercanos a cero ($\Delta_{ec} = \Delta_{ep} = 0$)
- La transferencia de calor por lo general es insignificante ($\dot{Q} = 0$)

Balance de energía del compresor (despejar el flujo másico):

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_{\text{entrada}}}{(h_2 - h_1)}$$
$$\dot{m} = \frac{4266,68 \text{ kJ/s}}{(46,1913 - 3,88339) \text{ kJ/kg}}$$
$$\dot{m} = 100,848 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * \frac{1 \text{ kmol}}{28 \text{ kg}}$$
$$\dot{m} = 3,60 \text{ kmol/s}$$

4.6.2. Balance de energía de la corriente de hidrógeno (SP5):



Balance general de energía:

$$E_{\text{entrada}} - E_{\text{salida}} = \Delta E_{\text{sistema}}$$

En forma de tasa:

$$\dot{E}_{\text{entrada}} - \dot{E}_{\text{salida}} = \frac{dE_{\text{sistema}}}{dt} \rightarrow \text{(estable)} = 0$$

$$\dot{E}_{\text{entrada}} = \dot{E}_{\text{salida}}$$

$$\dot{W}_{\text{entrada}} + \dot{m}h_5 = \dot{Q}_{\text{salida}} + \dot{m}h_6 \quad \text{(Ec 6-4)}$$

$$\dot{W}_{\text{entrada}} - \dot{Q}_{\text{salida}} = \dot{m}h_6 - \dot{m}h_5$$

Donde:

\dot{W}_{entrada} = tasa de trabajo de entrada

\dot{m}_5 = flujo másico de entrada (subíndice 5)

h_5 = entalpia específica de entrada

\dot{Q}_{salida} = pérdida de calor

\dot{m}_6 = flujo másico de salida (subíndice 6)

h_6 = entalpia específica de salida

Consideraciones:

- Tasa de transferencia de energía neta por calor, trabajo y masa ($\dot{E}_{\text{entrada}} - \dot{E}_{\text{salida}}$)
- Tasa de cambio de energía interna, cinética, potencial, etc. (dE_{sistema}/dt)
- Flujo estacionario (corriente única): $\dot{m}_5 = \dot{m}_6 = \dot{m}$
- Los cambios de energía cinética y potencial son cercanos a cero ($\Delta_{ec} = \Delta_{ep} = 0$)
- La transferencia de calor por lo general es insignificante ($\dot{Q} = 0$)

Balance de energía del compresor (despejar el flujo másico):

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_{\text{entrada}}}{(h_6 - h_5)}$$

$$\dot{m} = \frac{53901,9 \text{ kJ/s}}{(2476,35 - 0,55) \text{ kJ/kg}}$$

$$\dot{m} = 21,7715 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * \frac{1 \text{ kmol}}{2 \text{ kg}}$$

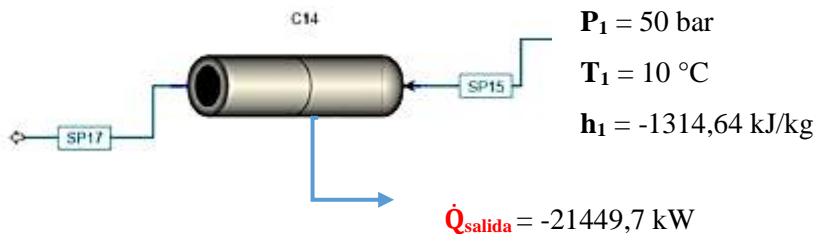
$$\dot{m} = 10,8 \text{ kmol/s}$$

4.6.3. Balance de energía de la corriente de Amoníaco (SP17):

$$P_1 = 49,9961 \text{ bar}$$

$$T_1 = 44,9961 \text{ °C}$$

$$h_1 = -1139,71 \text{ kJ/kg}$$



Balance general de energía:

$$E_{\text{entrada}} - E_{\text{salida}} = \Delta E_{\text{sistema}}$$

En forma de tasa:

$$\dot{E}_{\text{entrada}} - \dot{E}_{\text{salida}} = \frac{dE_{\text{sistema}}}{dt} \longrightarrow (\text{estable}) = 0$$

$$\begin{aligned}\dot{E}_{\text{entrada}} &= \dot{E}_{\text{salida}} \\ \dot{m}h_{17} &= \dot{Q}_{\text{salida}} + \dot{m}h_{15}\end{aligned}\quad (\text{Ec 7-4})$$

Donde:

\dot{m}_{15} = flujo másico de entrada (subíndice 15)

h_{15} = entalpia específica de entrada

\dot{Q}_{salida} = pérdida de calor

\dot{m}_{17} = flujo másico de salida (subíndice 17)

h_{17} = entalpia específica de salida

Consideraciones:

- Tasa de transferencia de energía neta por calor, trabajo y masa ($\dot{E}_{\text{entrada}} - \dot{E}_{\text{salida}}$)
- Tasa de cambio de energía interna, cinética, potencial, etc. (dE_{sistema}/dt)
- Flujo estacionario (corriente única): $\dot{m}_5 = \dot{m}_6 = \dot{m}$
- La tasa de trabajo, los cambios de energía cinética ($\varnothing = \text{constante}$) y potencial son cercanos a cero ($\dot{W} = \Delta_{ec} = \Delta_{ep} = 0$)

Balance de energía de la tubería (despejar el flujo másico):

$$\begin{aligned}\dot{m} &= \frac{\dot{Q}_{\text{salida}}}{(h_{15} - h_{17})} \\ \dot{m} &= \frac{-21449,7 \text{ kW}}{(-1314,64 - (-1139,71) \text{ kJ/kg})} \\ \dot{m} &= 122,93 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * \frac{1 \text{ kmol}}{17,031 \text{ kg}} \\ \dot{m} &= 7,2 \text{ kmol/s}\end{aligned}$$

Las entalpias específicas como las entropías específicas obtenidas en DWSIM se validaron manualmente y los cálculos respectivos se detallan a continuación:

➤ Entalpias específicas

Balance de energía del reactor de síntesis 1 (C10) (despejar la entalpia h_{sp12}):

Reactor C10

$$\dot{E}_{\text{entrada}} = \dot{E}_{\text{salida}}$$

$$\dot{m}_{sp19}h_{sp19} + \dot{Q}_{entrada} = \dot{m}_{sp12}h_{sp12} \quad (\text{Ec 8-4})$$

$$h_{SP12} = \frac{\dot{m}_{sp19} * h_{SP19} + \dot{Q}_{entrada}}{\dot{m}_{SP12}}$$

$$h_{SP12} = \frac{10644,3 \text{ kg/s} * -45,9087 \text{ kJ/kg} + 13249200 \text{ kJ/s}}{10644,3 \text{ kg/s}}$$

$$h_{SP12} = 1198,81 \text{ kJ/kg}$$

Balance de energía del reactor de síntesis 2 (C11) (despejar la entalpia h_{sp13}):

Reactor C11

$$\dot{E}_{entrada} = \dot{E}_{salida}$$

$$\dot{m}_{sp12}h_{sp12} + \dot{Q}_{entrada} = \dot{m}_{sp13}h_{sp13} \quad (\text{Ec 9-4})$$

$$h_{SP13} = \frac{\dot{m}_{sp12} * h_{SP12} + \dot{Q}_{entrada}}{\dot{m}_{SP13}}$$

$$h_{SP13} = \frac{10644,3 \text{ kg/s} * 1201,52 \text{ kJ/kg} + (-32804,6) \text{ kJ/s}}{10644,3 \text{ kg/s}}$$

$$h_{SP13} = 1198,44 \text{ kJ/kg}$$

Balance de energía del condensador (C12) (despejar la entalpia h_{sp14}):

Condensador C12

$$\dot{E}_{entrada} = \dot{E}_{salida}$$

$$\dot{m}_{sp13}h_{sp13} = \dot{m}_{sp14}h_{sp14} + \dot{Q}_{salida} \quad (\text{Ec 10-4})$$

$$h_{SP14} = \frac{\dot{m}_{sp13} * h_{SP13} - \dot{Q}_{salida}}{\dot{m}_{SP14}}$$

$$h_{SP14} = \frac{10644,3 \text{ kg/s} * 1201,14 \text{ kJ/kg} - 13419800 \text{ kJ/s}}{10644,3 \text{ kg/s}}$$

$$h_{SP14} = -59,61 \text{ kJ/kg}$$

Balance de energía del separador (C13) (despejar la entalpia h_{sp15}):

Separador C13

$$\dot{E}_{entrada} = \dot{E}_{salida}$$

$$\dot{m}_{sp14}h_{sp14} = \dot{m}_{sp15}h_{sp15} + \dot{m}_{sp16}h_{sp16} + \dot{Q}_{salida} \quad (\text{Ec 11-4})$$

$$h_{SP15} = \frac{\dot{m}_{sp14} * h_{SP14} - \dot{m}_{sp16} * h_{SP16} - \dot{Q}_{salida}}{\dot{m}_{SP15}}$$

$$h_{SP15} = \frac{10644,3 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * -59,6047 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 10623 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * -59,5417 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} - (159259) \text{ kg/s}}{122,62 \text{ kg/s}}$$

$$h_{SP15} = -1314,61 \text{ kJ/kg}$$

Balace de energía de la tubería (C14) (despejar la entalpia h_{sp17}):

Tubería C14

$$\dot{E}_{entrada} = \dot{E}_{salida}$$

$$\dot{m}_{sp15} h_{sp15} = \dot{m}_{sp17} h_{sp17} + \dot{Q}_{salida} \quad (\text{Ec 12-4})$$

$$h_{SP17} = \frac{\dot{m}_{sp15} * h_{SP15} - \dot{Q}_{salida}}{\dot{m}_{SP17}}$$

$$h_{SP17} = \frac{122,62 \text{ kg/s} * -1314,64 \text{ kJ/kg} - (-21449,7) \text{ kJ/s}}{122,62 \text{ kg/s}}$$

$$h_{SP17} = -1139,71 \text{ kJ/kg}$$

➤ Entropías específicas

Balace general de entropía:

$$S_{entrada} - S_{salida} + S_{generada} = \Delta E_{sistema} \quad (\text{Ec 13-4})$$

En forma de tasa:

$$\dot{S}_{entrada} - \dot{S}_{salida} + S_{gen} = \frac{dE_{sistema}}{dt} \rightarrow (\text{estable}) = 0 \quad (\text{Ec 14-4})$$

$$\dot{S}_{entrada} + S_{gen} = \dot{S}_{salida} \quad (\text{Ec 15-4})$$

Para un proceso general de **flujo estacionario** se simplifica a:

$$\dot{S}_{gen} = \sum \dot{m}_e S_e - \sum \dot{m}_i S_i - \sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} \quad (\text{Ec 16-4})$$

La energía libre de Gibbs (ΔG) y la entalpia (ΔH) también se puede usar para encontrar ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ec 17-4})$$

$$\Delta_s = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Balance de entropía de un mezclador C7 (despejar la entropía S_{sp9}):

Mezclador C7

$$\dot{m}_{sp4}S_{sp4} + \dot{m}_{sp8}S_{sp8} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{sp9}S_{sp9} \quad (\text{Ec 18-4})$$

$$S_{SP9} = \frac{\dot{m}_{sp4} * S_{SP4} + \dot{m}_{sp8} * S_{SP8} + \dot{S}_{gen}}{\dot{m}_{SP9}}$$

$$S_{SP9} = \frac{\frac{100,848 \text{ kg}}{\text{s}} * -\frac{0,428999 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} + \frac{21,7715 \text{ kg}}{\text{s}} * -\frac{1,42301 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} + \frac{118,3018972 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}}}{122,62 \text{ kg/s}}$$

$$S_{SP9} = 0,359 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

Balance de entropía del compresor C8 (despejar la entropía S_{sp10}):

Compresor C8

$$S_2 - S_1 = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{Ec 19-4})$$

$$S_{sp10} = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_{sp10}}{T_{sp9}} - \left(\frac{R}{\text{Pm. prom}} \right) \ln \frac{P_{sp10}}{P_{sp9}} + S_{sp9} \quad (\text{Ec 20-4})$$

$$S_{SP10} = \frac{3,56651 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \ln \frac{866,704 \text{ K}}{437,898 \text{ K}} - \left(\frac{8,314 \text{ kJ}}{\text{kmol} * \text{K}} \right) \ln \frac{50}{7} + \frac{0,416859 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

$$S_{SP10} = 0,92901 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

Consideraciones:

- En el caso del compresor C8, los reactores C10 y C11 y los condensadores C9 y C12 se utiliza la Ec. 19-4 puesto que se trabaja con mezcla de gases con variación de temperaturas y presiones.
- En el compresor C8 existe una mezcla de nitrógeno e hidrógeno por lo cual se requiere obtener un peso promedio.
- A partir de la Ec. 23-4 la constante universal se divide entre el peso molecular de la mezcla logrando de esta forma llegar a las unidades de esta ecuación.

$$\rho = \frac{n}{V}RT = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \frac{m}{V} \frac{R}{M} T \quad (\text{Ec 21-4})$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad v = \frac{V}{m} \quad (\text{Ec 22-4})$$

$$R^* = \frac{R}{M} (\text{KJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (\text{Ec 23-4})$$

Tabla 11-4: Cálculo del peso molecular promedio.

Compuesto	%Molar (yi)	Pm	yi*Pm
H ₂	0,75	2,002	1,5015
N ₂	0,25	28	7
Pm prom	8,5015 kg * kmol ⁻¹		
R	8.314 KJ * kmol ⁻¹ * K ⁻¹		

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

En la Tabla 11-4 se realiza el cálculo del peso molecular promedio a partir de la suma de los productos de la fracción molar de cada uno por el peso molecular de cada gas que incorpora la mezcla (H₂ y N₂).

Balance de entropía del condensador C9 (despejar la entropía S_{sp11}):

Condensador C9

$$S_2 - S_1 = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{Ec 24-4})$$

$$S_{\text{sp11}} - S_{\text{sp10}} = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_{\text{sp11}}}{T_{\text{sp10}}} - R \ln \frac{P_{\text{sp11}}}{P_{\text{sp10}}}$$

Nota:

- La presión es constante por tanto $\ln(1) = 0$

Consideraciones:

- Se utiliza la Ec 19-4 en los compresores C9 y C12 cuando se usa gases sobre todo cuando existe pérdidas o ganancias de calor o compresión o expansión (cambios de temperaturas, presiones y volúmenes).

$$S_{\text{sp11}} = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_{\text{sp11}}}{T_{\text{sp10}}} + S_{\text{sp10}}$$

$$S_{\text{SP11}} = \frac{3,50489 \text{ kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \ln \frac{623}{866,704} + \frac{0,880553 \text{ kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$S_{SP11} = -0,277 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

Balance de entropía del reactor C10 (despejar la entropía S_{sp12})

Reactor C10

$$S_{sp12} - S_{sp19} = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_{sp12}}{T_{sp19}} - R \ln \frac{P_{sp12}}{P_{sp19}} \quad (\text{Ec 25-4})$$

Nota:

- La presión es constante por tanto $\ln(1) = 0$
- La corriente SP19 es la mezcla de SP11 y SP18

$$S_{sp12} = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_{sp12}}{T_{sp19}} + S_{sp19}$$

$$S_{SP12} = \frac{3,53011 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \ln \frac{643,15}{287,0711} + \left(-\frac{3,01122 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \right)$$

$$S_{SP12} = -0,1637 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

Balance de entropía del reactor C11 (despejar la entropía S_{sp13}):

Reactor C11

$$S_{sp13} - S_{sp12} = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_{sp13}}{T_{sp12}} - R \ln \frac{P_{sp13}}{P_{sp12}} \quad (\text{Ec 26-4})$$

Nota:

- La presión es constante por tanto $\ln(1) = 0$

$$S_{sp13} = C_{p,\text{prom}} \ln \frac{T_{sp13}}{T_{sp12}} + S_{sp12}$$

$$S_{SP13} = \frac{3,52939 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \ln \frac{643}{643} + \left(-\frac{0,183549 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \right)$$

$$S_{SP13} = -0,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

Balance de entropía del condensador C12 (despejar la entropía S_{sp14}):

Condensador C12

$$S_{sp14} - S_{sp13} = C_{p,prom} \ln \frac{T_{sp14}}{T_{sp13}} - R \ln \frac{P_{sp14}}{P_{sp13}} \quad (\text{Ec 27-4})$$

Nota:

- La presión es constante por tanto $\ln(1) = 0$

$$S_{sp14} = C_{p,prom} \ln \frac{T_{sp14}}{T_{sp13}} + S_{sp13}$$
$$S_{SP14} = \frac{3,47195 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \ln \frac{283}{643} + \left(-\frac{0,179886 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \right)$$
$$S_{SP14} = -3,029 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

Balance de entropía del separador C13 (despejar la entropía S_{sp15}):

Separador C13

$$\dot{m}_{sp14} S_{sp14} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{sp15} S_{sp15} + \dot{m}_{sp16} S_{sp16} \quad (\text{Ec 28-4})$$
$$S_{SP15} = \frac{\dot{m}_{sp14} * S_{SP14} - \dot{m}_{sp16} * S_{SP16} + \dot{S}_{gen}}{\dot{m}_{SP15}}$$
$$S_{SP9} = \frac{\frac{10644,3 \text{ kg}}{\text{s}} * -\frac{3,04974 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} - \frac{10623 \text{ kg}}{\text{s}} * -\frac{3,0591 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} + \left(-\frac{711,4164511 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \right)}{122,62 \text{ kg/s}}$$
$$S_{SP9} = -5,5207 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

Balance de entropía de la tubería C14 (despejar la entropía S_{sp15}):

Tubería C14

$$\dot{m}_{sp15} S_{sp15} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{sp17} S_{sp17} \quad (\text{Ec 29-4})$$
$$S_{SP17} = \frac{\dot{m}_{sp15} * S_{SP15} + \dot{S}_{gen}}{\dot{m}_{SP17}}$$
$$S_{SP17} = \frac{\frac{122,62 \text{ kg}}{\text{s}} * -\frac{5,51799 \text{ kJ}}{\text{kg} * \text{K}} + \left(-\frac{3,062067176 \text{ kg}}{\text{s}} \right)}{122,62 \text{ kg/s}}$$
$$S_{SP17} = -5,543 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}}$$

➤ **Cálculo de eficiencia energética**

La eficiencia energética es un procedimiento que es usado para el cálculo de la eficiencia de la producción y el consumo de energía. También se utiliza para cuantificar la eficiencia de infraestructura, instalaciones, edificios, transporte, productos y servicios (Spacey, 2017).

La fórmula de eficiencia energética se fundamenta en la producción y en la entrada de energía:

$$\text{Eficiencia energética} = \left(\frac{\text{Energía de salida}}{\text{Energía de entrada}} \right) * 100 \quad (\text{Ec 30-4})$$
$$\eta_{\text{en}} = \left(\frac{\text{SP17}}{(\text{SP5} + \text{SP1} + (\text{EC8} + \text{EC4} + \text{EC11} + \text{EC10} + \text{EC1}) - (\text{EC9} + \text{EC14} + \text{EC13} + \text{EC12}))} \right) * 100$$
$$\eta_{\text{en}} = \left(\frac{-139751}{(11.9743 + 391.633 + (13459375.98) - (13663148.3))} \right) * 100$$
$$\eta_{\text{en}} = 68,55 \%$$

La eficiencia energética que se obtiene a través de DWSIM sobre la simulación de la síntesis de amoníaco en cascada se incrementa en un 12,12% en comparación de la simulación de referencia realizado en Aspen Plus V11.

4.7. Eficiencia del sistema alternativo frente al proceso convencional

Respecto a la evaluación de la eficiencia energética de la nueva configuración de síntesis de amoníaco en cascada simulado en DWSIM comparado con el proceso convencional, se toma como referencia a Ishaq y Dincer (2020, p.7).

- Esta nueva configuración ejecutada en DWSIM ofrece un incremento del 68,72% de la eficiencia energética frente a un 61,14% del referente lo que representa una mayor eficiencia en la producción y en el ahorro de energía.
- La nueva configuración realizada en el simulador DWSIM produce 7,2 kmol/s de amoníaco en comparación con el estudio de la síntesis de hidrógeno y amoníaco en cascada basado en gasificación de biomasa que produce 21,9 kmol/h el cual es inferior al obtenido en este estudio propuesto por Ishaq y Dincer (2021, p.105929).
- Con respecto a la eficiencia energética y a la producción de amoníaco que se alcanza en otra investigación acerca del sistema híbrido de reformado de gas natural para la síntesis en cascada de hidrógeno, amoníaco y metanol es del 66,83% y 2,4 mol/s respectivamente propuesto por Ishaq y Dincer (2021, p.107234). Estos resultados son inferiores a los obtenidos de la nueva configuración simulada en DWSIM.

- Otro estudio realizado por Ishaq y Dincer (2020, p.140671) establece un sistema de síntesis de amoníaco en cascada donde se implementa una optimización multiobjetivo empleando un algoritmo genético en el sistema propuesto usando MATLAB y simulado en Aspen Plus V11 obteniendo un 28,7% en la eficiencia energética frente al desarrollado en DWSIM el cual resulta tener una mayor eficiencia energética.
- La utilización del simulador DWSIM en estos procesos rigurosos demuestra que se puede economizar en gastos operativos y optimizar el tiempo de producción al comparar con procesos convencionales y nuevos.

A todo ello se puede resumir y confirmar que la configuración alternativa para la síntesis de amoníaco es mucho más eficiente que el convencional, hecho que también se puede generalizar independientemente del software empleado para la simulación.

4.8. Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad estudia el impacto que presenta la variable dependiente (flujo molar) en función de las variables independientes (temperatura y presión) en los reactores C10 y C11 de equilibrio.

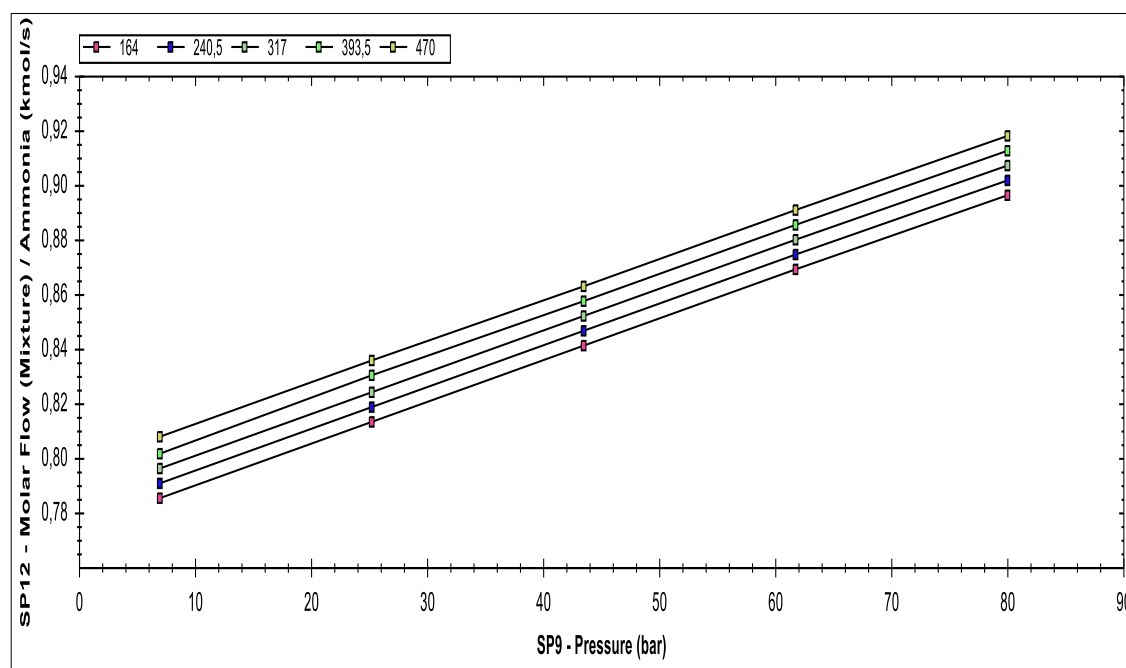


Gráfico 1-4: Efecto de la presión en el reactor (C10) sobre la cantidad de producción de amoníaco a la salida de la corriente SP12.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

En el gráfico 1-4 se muestra el efecto de la presión de la corriente SP9 que procede de la mezcla de las corrientes de alimentación de nitrógeno e hidrógeno dentro del rango 7 - 80 bar y 164 - 470°C sobre la cantidad de producción de amoníaco (flujo molar) que va desde 0,784832 a

0,917685 kmol/s con un incremento porcentual del 0,65% del primer reactor C10 de síntesis de amoníaco.

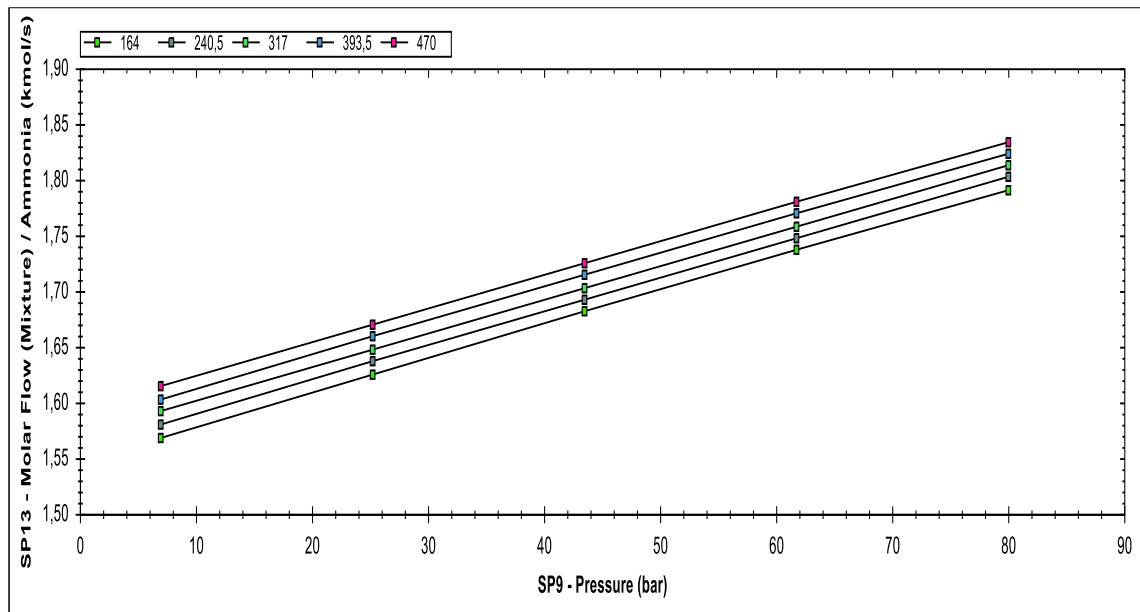


Gráfico 2-4: Efecto de la presión en el reactor (C11) sobre la cantidad de producción de amoníaco a la salida de la corriente SP13.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

En el gráfico 2-4 se muestra el efecto de la presión de la corriente SP9 que procede de la mezcla de las corrientes de alimentación de nitrógeno e hidrógeno dentro del rango 7 - 80 bar y 164 - 470 °C sobre la cantidad de producción de amoníaco (flujo molar) que va desde 1,56887 a 1,83445 kmol/s con un incremento porcentual del 0,65% del segundo reactor (C11) de síntesis de amoníaco.

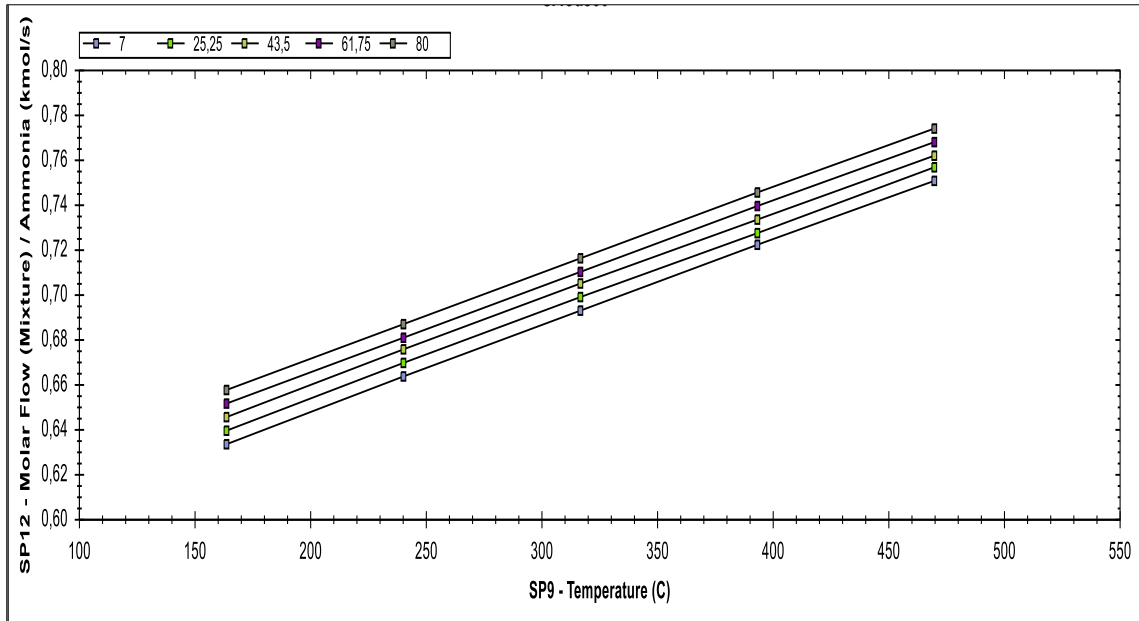


Gráfico 3-4: Efecto de la temperatura en el reactor (C10) sobre la cantidad de producción de amoníaco a la salida de la corriente SP12.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

El gráfico 3-4 muestra el efecto de la temperatura de la corriente SP9 que procede de la mezcla de las corrientes de alimentación de nitrógeno e hidrógeno dentro del rango 164 - 470 °C y 7 – 80 bar sobre la cantidad de producción de amoníaco (flujo molar) que va desde 0,633476 a 0,773468 kmol/s con un incremento porcentual del 0,84% del primer reactor (C10) de síntesis de amoníaco.

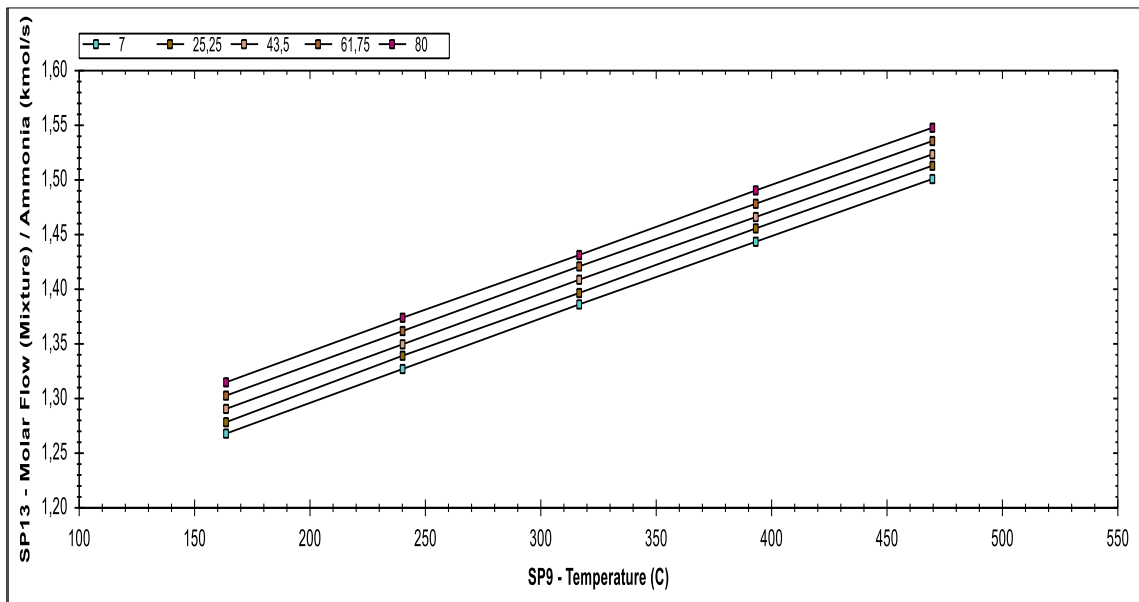


Gráfico 4-4: Efecto de la presión del reactor (C11) sobre la cantidad de producción de amoníaco a la salida de la corriente SP13.

Realizado por: Macas, Jimena, 2021.

El gráfico 4-4 muestra el efecto de la temperatura de la corriente SP9 que procede de la mezcla de las corrientes de alimentación de nitrógeno e hidrógeno dentro del rango 164 - 470 °C y 7 – 80 bar sobre la cantidad de producción de amoníaco (flujo molar) que va desde 1,26632 a 1,54616 kmol/s con un incremento porcentual del 0,84% del segundo reactor (C11) de síntesis de amoníaco.

Los análisis de sensibilidad demuestran que el empleo de los dos reactores colocados en serie incrementa las tasas de conversión de amoníaco en función de la presión y la temperatura. Además, se minimiza los bucles de reciclaje casi a la mitad y reducen el costo de recalentamiento y represión.

CONCLUSIONES

- Se simuló la nueva configuración de síntesis de amoníaco en cascada impulsado por hidrógeno como energía renovable a través del software libre DWSIM. La nueva configuración fue propuesta por Ishaq y Dincer (2020) el mismo que permitió establecer la guía del proceso, condiciones de operación y su respectivo análisis de funcionamiento.
- La simulación desarrollada a partir de la multiplataforma de procesos químicos DWSIM presento resultados casi idénticos a los valores de referente de las principales corrientes del proceso, demostrando así que la nueva configuración alcanzo una mayor eficiente que otros estudios similares.
- En base a los resultados obtenidos de la simulación en DWSIM comparados con los del referente el paquete termodinámico Peng-Robinson 1978 resulto ser el más adecuado que el de Soave Redlich Kwong en función del porcentaje de error del 12,12% y 12,65% respectivamente adquirida de la eficiencia energética. De acuerdo a la temperatura, presión, flujo molar y entalpia específica se pudo predecir las variables de salida como el flujo molar de la corriente de NH_3 y los flujos de energía de equipos y corrientes.
- Por medio de la simulación en DWSIM permitió obtener una eficiencia energética del 68,55% el cual resulto ser superior al referente el cual puede ser aplicado a nivel industrial contribuyendo a una sostenibilidad económica y ambiental.
- Con la utilización del software libre DWSIM se cuantificó un 7,2 kmol/h de la producción de amoníaco a través de las corrientes de alimentación (N_2 y H_2) que ingresan a los reactores de equilibrio colocados en serie y los gases no reaccionados reciclan nuevamente a los mismos lo que incrementa la conversión de amoníaco además por medio de los análisis de sensibilidad muestran que la presión y la temperatura presenta un incremento porcentual del 0,65% y 0,84% respectivamente de un reactor al otro reactor.
- Se validaron los resultados de los parámetros (presión, temperatura y flujo molar) de las corrientes de N_2 , H_2 y NH_3 obtenidos de la simulación ejecutada en DWSIM a su vez las entalpias y entropías se validaron de forma manual obteniendo un error porcentual no mayor del 18% comparados con el referente demostrando que no presenta diferencias significativas entre los valores analizados.

RECOMENDACIONES

- Aumentar el rango de presión y temperatura de funcionamiento con la finalidad de lograr mayores tasas de conversión de amoníaco por medio de los reactores de síntesis colocados en serie.
- La simulación propuesta puede ser una guía para llevar a cabo procesos industriales rigurosos o establecer mejoras del mismo que permita a los estudiantes y profesionales de Ingeniería Química estudiar y evaluar procesos químicos diversos sin la necesidad de desarrollarlo en una planta piloto o hacer un prototipo a escala de laboratorio.
- Los valores asumidos deben ser sustentados con bases teóricas o condiciones reales de funcionamiento para disminuir la diferencia entre los valores predichos con los del referente.
- Diseñar y evaluar el comportamiento de diferentes reactores para analizar la cantidad de producción de amoníaco y escoger el más adecuado para su respectiva validación del proceso simulado.
- Implementar el bloque de la producción de hidrógeno mediante el proceso de electrólisis de agua para analizar cómo afecta la cantidad de producción de amoníaco y la eficiencia del proceso.

GLOSARIO

AEC: tecnología que se aplica una corriente continua a la celda del electrolizador alcalino da lugar al desarrollo de iones de H_2 e OH^- en el cátodo. Los iones OH^- migran por medio del separador microporoso y se oxidan en el ánodo (Lehner et al., 2014, p.25).

Eficiencia energética: es un procedimiento que es usado para el cálculo de la eficiencia de la producción y el consumo de energía (Spacey, 2017).

Electrólisis: proceso en el cual la energía eléctrica representa una fuente principal para llevar a cabo reacciones químicas y dan paso a la rotura molecular (Lehner et al., 2014, p.19).

Hidrógeno renovable: separación del agua en H_2 y O_2 usando electricidad renovable. El H_2 se recoge y se utiliza, entre tanto el O_2 se desprende como subproducto si lo requiere. Esta separación es conocida como electrólisis, una tecnología bien constituida en la actualidad (Orsted, 2019).

PEM: tecnología en donde el agua pura se introduce en el ánodo, circula a lo largo de una placa bipolar y se difunde a través de la capa de difusión de gas del colector de corriente hacia la zona catalítica. Los iones de H_2 se transportan a través de la membrana de intercambio de protones hacia el cátodo, donde el H_2 se genera (Lehner et al., 2014, p.29).

Síntesis de amoníaco: reacción exotérmica reversible entre el nitrógeno e hidrógeno en estado gaseoso que requiere del uso de catalizadores férricos, temperaturas y presiones elevadas para lograr una productividad razonable (Valera-Medina et al., 2021, p. 5).

SOEC: tecnología en que el agua (vapor) se sustenta en el lado del cátodo y ocurre la reacción de reducción. Los iones de O_2 originados migran al lado del ánodo, donde el O_2 elemental desarrollado se da conforme con la reacción de la semicelda del ánodo (Lehner et al., 2014, p.33)

BIBLIOGRAFÍA

ARBOLEDA, O. Diseño e implementación de sistema de congelación para hielo industrial en escama con refrigerante amoníaco para industria hielera [en línea] (Trabajo de Titulación). Universidad Politécnica Salesiana, Ingeniería Industrial, Guayaquil, Ecuador. 2019. [Consulta: 15-05-2021]. Disponible en: <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/17837/1/UPS-GT002784.pdf>

ARORA, P., SHARMA, I., HOADLEY, A., MAHAJANI, S., y GANESH, A. (2018). “Remote, small-scale, ‘greener’ routes of ammonia production”. *Journal of Cleaner Production* [en línea], 2018, 199, p. 177. [Consulta: 25-02-2021]. ISSN 09596526. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.130>.

AZIZ, M., PUTRANTO, A., BIDDINIKA, M. K., y WIJAYANTA, A. T. “Energy-saving combination of N₂ production, NH₃ synthesis, and power generation”. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], 2017, 42(44), p. 27174. [Consulta: 25-02-2021]. ISSN 03603199. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.079>

BROWN, T. *Royal Society publishes Green Ammonia policy briefing*. [blog]. 2020. [Consulta: 07-02-2020]. Disponible en: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/royal-society-publishes-green-ammonia-policy-briefing/>

CARMO, M., FRITZ, D. L., MERGEL, J., y STOLTEN, D. “A comprehensive review on PEM water electrolysis”. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], 2013, 38(12), pp. 4904–4913. [Consulta: 19-03-2021]. ISSN 03603199. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>

CUI, B., YU, Z., LIU, S., ZHANG, J., LIU, X., LIU, C., y ZHANG, Z. “Highly selective and efficient ammonia synthesis from N₂ and H₂O via an iron-based electrolytic-chemical cycle”. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], 2020, 45(1), p. 94. [Consulta: 25-02-2021]. ISSN 03603199. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.144>

DINCER, I., y ALZHRANI, A. A. “Electrolyzers”. *Comprehensive Energy Systems* [en línea], 2018, (Vols. 4–5), p. 1011. [Consulta: 16-03-2021]. ISBN 9780128095973. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00442-9>

FABREGA, E., y RENDÉ, B. Desarrollo de un modelo de funcionamiento de electrolizadores

alcalinos autopresurizados, para la optimización de su sistema de control. ETSEIB- ITBA [en línea] (Trabajo de Titulación). (Maestría) Universitat Politècnica de Catalunya, Electroquímica, Barcelona, España. 2020. [Consulta: 05-03-2021]. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/332806/memoria-tfm-eric-fabrega.pdf>

FLÓREZ-ORREGO, D., MARÉCHAL, F., y DE OLIVEIRA JUNIOR, S. “Comparative exergy and economic assessment of fossil and biomass-based routes for ammonia production”. *Energy Conversion and Management* [en línea], 2019, 194, p. 22. [Consulta: 24-02-2021]. ISSN 01968904. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.072>

FOSTER, S., y ELZINGA, D. “The role of fossil fuels in a sustainable energy system”. *UN Chronicle* [en línea], 2013, 52(3), p. 17. [Consulta: 24-02-2021]. ISSN 15643913. Disponible en: <https://www.un-ilibrary.org/content/journals/15643913/52/3/6/read>

GNU. *General Public License* [blog]. 2007. [Consulta: 23-03-2021]. Disponible en: <http://www.gnu.org/licenses/gpl-3.0.html>

GRZEGORZ, P. “Strategic Research & Innovation Agenda – Draft”. *Hydrogen Europe* [en línea], 2019, 56, p. 20. [Consulta: 11-03-2021]. Disponible en: https://static1.squarespace.com/static/5dd2c9552f6495669955303c/t/5de0efef5043fe7cebf9fc6c/1575022616407/Hydrogen+Europe_SRIA_final_clean.pdf

IGLESIAS, Manuel. El color del hidrógeno. *ISQCH* [blog]. 2020. [Consulta: 28-02-2021]. Disponible en: <https://isqch.wordpress.com/2020/12/18/el-color-del-hidrogeno/>

IGLESIAS, O., y PANIAGUA, C. N. *Conceptos básicos de simulación de procesos en simuladores modulares* [en línea]. Buenos Aires-Argentina: edulp, 2013. [Consulta: 20-06-2021]. ISBN 978-950-34-1000-4. Disponible en: <https://1library.co/document/7qvprwgq-conceptos-basicos-de-simulacion.html>

IAR STANDARDS COMMITTEE. *Equipment, Design , and Installation of Closed-Circuit Ammonia Mechanical Refrigerating Systems* [en línea]. 2008. [Consulta: 21-03-2021]. Disponible en: http://web.iar.org/membersonly/PDF/CO/ANSI_IAR2_2008AddendumB.pdf

ISHAQ, H. y DINCER, I. “A novel biomass gasification based cascaded hydrogen and ammonia synthesis system using Stoichiometric and Gibbs reactors”. *Biomass and Bioenergy* [en línea], 2021, 145, p. 105929. [Consulta: 29-06-2021]. ISSN 09619534. Disponible en:

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105929>

ISHAQ, H., y DINCER, I. “Design and simulation of a new cascaded ammonia synthesis system driven by renewables”. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* [en línea], 2020, 40(April), pp. 1-14. [Consulta: 25-08-2020]. ISSN 22131388. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100725>

ISHAQ, H., y DINCER, I. “Development and multi-objective optimization of a newly proposed industrial heat recovery based cascaded hydrogen and ammonia synthesis system”. *Science of the Total Environment* [en línea], 2020, 743, p. 140671. [Consulta: 14-06-2021]. ISSN 18791026. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140671>

ISHAQ, H. y DINCER, I. “Investigation and optimization of a new hybrid natural gas reforming system for cascaded hydrogen, ammonia and methanol synthesis”. *Computers & Chemical Engineering* [en línea], 2021, 148, p. 107234. [Consulta: 29-06-2021]. ISSN 0098-1354. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107234>

JAIN, A., MIYAOKA, H., KUMAR, S., ICHIKAWA, T., y KOJIMA, Y. “A new synthesis route of ammonia production through hydrolysis of metal – Nitrides”. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], 2017, 42(39), p. 24897. [Consulta: 25-02-2021]. ISSN 03603199. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.027>

JUANGSA, F. B., y AZIZ, M. “Integrated system of thermochemical cycle of ammonia, nitrogen production, and power generation”. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], 2019, 44(33), p. 17525. [Consulta: 26-02-2021]. ISSN 03603199. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.110>

KATZ, B. *Nitrogen Overload: Environmental Degradation, Ramifications, and Economic Costs* [en línea]. Washington-USA: American Geophysical Union, 2020 [Consulta: 13-06-2021]. ISBN: 978-1-119-51397-1. Disponible en: <https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=aiXhDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR7&dq=Nitrogen+Overload:+Environmental+Degradation,+Ramifications,+and+Economic+Costs+bibliografia&ots=7R6gJgKy3y&sig=rU1UzxEk9YUoIeZlO4O1ktotdGg#v=onepage&q&f=false>

LEHNER, M., TICHLER, R., y KOPPE, M. “(SpringerBriefs in Energy) - Power-to-Gas_ Technology and Business Models”. *Springer International Publishing* [en línea], 2014, pp. 19-68 [Consulta: 04-03-2021]. ISSN 2191-5520. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-319->

03995-4.

LEINO, M. Process Simulation Unit Operation Models – Review of Open And Hsc Chemistry I / O Interfaces (Trabajo de titulación) (Maestría) Tampere University of Technology. Tampere, Finlandia. 2016. [Consulta: 23-03-2021]. Disponible en: <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/123456789/23943/Leino.pdf?sequence=3&isAllowed=y>

LEÓN, Gustavo. Desarrollo de una Herramienta Libre para la Simulación Rigurosa de Columnas de Destilación en Estado Estacionario [en línea] (Trabajo de Titulación) (Maestría). Universidad de los Andes, Ingeniería Química, Mérida, Venezuela. 2013. [Consulta: 22-03-2021]. Disponible en: https://www.researchgate.net/profile/Cesar-Pernalete/publication/323254600_Desarrollo_de_una_Herramienta_Libre_para_la_Simulacion_Rigurosa_de_Columnas_de_Destilacion_en_Estado_Estacionario_Development_of_an_Open_Source_Tool_for_Rigorous_Distillation_Column_Simulation_in_Stea/links/5a899f600f7e9b1a95541407/Desarrollo-de-una-Herramienta-Libre-para-la-Simulacion-Rigurosa-de-Columnas-de-Destilacion-en-Estado-Estacionario-Development-of-an-Open-Source-Tool-for-Rigorous-Distillation-Column-Simulation-in-Stea.pdf

LEWIS, R., y LEBRECHT, T. “Meeting nitrogen demand”. *Chemical Engineering Progress* [en línea], 2018, *114*(6), pp. 31–32. [Consulta: 13-06-2021]. ISSN 0360-7275. Disponible en: <file:///C:/Users/COMPUX~1/AppData/Local/Temp/312-18-004-US-meeting-nitrogen-demand.pdf>

LUCERO, G. *Hidrógeno Verde, el combustible del futuro que liderará Chile*. [blog]. 2020. [Consulta: 02-08-2020]. Disponible en: <https://www.elagoradiario.com/latam/hidrogeno-verde-futuro-chile/>

LUO, Y., SHI, Y., LIAO, S., CHEN, C., ZHAN, Y., AU, C. T., y JIANG, L. “Coupling ammonia catalytic decomposition and electrochemical oxidation for solid oxide fuel cells: A model based on elementary reaction kinetics”. *Journal of Power Sources* [en línea], 2019, *423*, p. 125. [Consulta: 19-02-2021]. ISSN 03787753. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.064>

MAKEPEACE, J. W., WOOD, T. J., HUNTER, H. M. A., JONES, M. O., & DAVID, W. I. F. “Ammonia decomposition catalysis using non-stoichiometric lithium imide”. *Chemical Science* [en línea], 2015, *6*(7), p. 3805. [Consulta: 17-02-2021]. ISSN 20416539. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/c5sc00205b>

MARKET RESEARCH FUTURE. *Global Ammonia Market* [blog]. 2020. [Consulta: 2021-06-12]. Disponible en: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/ammonia-market-2405>

MAXIMIZE MARKET RESEARCH. *Global Ammonia Market – Industry Analysis and Forecast 2018-2026, by Product Type, by Application, by Regions* [blog]. 2019. [Consulta: 2021-06-12]. Disponible en: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-ammonia-market/23583/>

MEDEIROS, Daniel. *DWSIM - Open Source Process Simulator* [blog]. 2008. [Consulta: 21-03-2021]. Disponible en: <https://sourceforge.net/projects/dwsim/>

MEDEIROS, Daniel. *DWSIM - Open Source Process Simulator Web Site* [blog]. 2007. [Consulta: 21-03-2021]. Disponible en: <http://dwsim.inforside.com.br/wiki/index.php?title=DWSIM>

MORANTE, J. R., ANDREU, T., GARCÍA, G., GUILERA, J., TARANCÓN, A., y TORRELL, M. *Hidrógeno vector energético de una economía descarbonizada*. 2ª ed. Madrid-España: Fundación Naturgy, 2020. [Consulta: 17-02-2021]. ISBN: 978-84-09-22546-0. Disponible en: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwi7lPmnr_uAhV3RTABHbUTAaUQFjABegQIBBAD&url=https%3A%2F%2Fwww.naturgy.com%2Ffiles%2Ffiles%2FLIBRO_HIDROGENO_Fundaci%25C3%25B3n_Naturgy.pdf&usq=AOvVaw2l_b_e9wabIYGjSILrroQZ

NEWBOROUGH, M., y COOLEY, G. Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours. *Fuel Cells Bulletin* [en línea], 2020, 11, pp. 16–18. [Consulta: 01-03-2021]. ISSN 14642859. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(20\)30546-0](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(20)30546-0)

NI, M., LEUNG, M. K. H., y LEUNG, D. Y. C. “Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant”. *Energy Conversion and Management* [en línea], 2008, 49(10), pp. 2748–2753. [Consulta: 24-02-2021]. ISSN 01968904. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.018>

ORSTED. *Renewable Hydrogen* [blog]. 2017. [Consulta: 2021-06-12]. Disponible en: <https://orsted.co.uk/energy-solutions/renewable-hydrogen>

PATWARDHAN, K. V., PATWARDHAN, A. W., GAIKAR, V. G., & BHASKARAN, M.

“Modeling of monothermal ammonia-hydrogen chemical exchange column using a non-equilibrium model”. *Chemical Engineering Science* [en línea], 2007, 62(15), p. 4077. [Consulta: 26-02-2021]. ISSN: 0009-2509. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.030>

PENKUH, M., y TSATSARONIS, G. “Comparison of different ammonia synthesis loop configurations with the aid of advanced exergy analysis”. *Energy* [en línea], 2017, 137, p. 854. [Consulta: 23-02-2021]. ISSN 03605442. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.175>

PUCHE, J., CARPENA, J., GÓMEZ, J., LÓPEZ, R., VILLALBA, S., y PERPIÑAN, J. *Guía práctica para la simulación de procesos industriales* [en línea]. 2005. [Consulta: 2021-02-24]. Disponible en: <file:///C:/Users/COMPUX~1/AppData/Local/Temp/guia-simulacion-procesos-industriales-cetem.pdf>

QIAN, J., AN, Q., FORTUNELLI, A., NIELSEN, R. J., y GODDARD, W. A. “Reaction Mechanism and Kinetics for Ammonia Synthesis on the Fe(111) Surface”. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], 2018, 140(20), p. 6288. [Consulta: 23-02-2021]. ISSN 15205126. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b13409>

RABIEE, A., KEANE, A., y SOROUDI, A. “Technical barriers for harnessing the green hydrogen: A power system perspective”. *Renewable Energy* [en línea], 2021, 163, p. 1580. [Consulta: 28-02-2021]. ISSN 18790682. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.051>

RODRÍGUEZ, Alberto. *Tecnología del hidrógeno y pilas de combustible* [en línea]. España: Elearning S.L., 2019. [Consulta: 07-04-2021]. ISBN: 978-84-17814-94-6. Disponible en: https://books.google.com.ec/books?id=iBDmDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=hidr%C3%B3geno&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjE4bXRp-zvAhXJSTABHQtFA_o4PBDoATAgGegQIAhAC#v=onepage&q=hidr%C3%B3geno&f=false

RODRÍGUEZ, Manuel. *Aspectos técnicos de las instalaciones de refrigeración con amoníaco-INESEM* [blog]. 2017. [Consulta: 15-05-2021]. Disponible en: <https://revistadigital.inesem.es/gestion-integrada/funcionamiento-refrigeracion-amoniaco/>

ROMERO, B. *El análisis del ciclo de vida y la gestión ambiental-Boletín IiE* [blog]. 2003. [Consulta: 03-03-2021]. Disponible en: <https://www.ineel.mx/boletin032003/tend.pdf>

SÁNCHEZ, A., y MARTÍN, M. “Optimal renewable production of ammonia from water and

air”. *Journal of Cleaner Production* [en línea], 2018, 178, p. 325. [Consulta: 23-02-2021]. ISSN 09596526. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.279>

SÁNCHEZ, K. “Energía Renovable : Hidrógeno como Vector Energético”. *Especialización En Gerencia Ambiental y Desarrollo Sostenible Empresarial* [en línea], 2019, 178, p. 2. [Consulta: 23-02-2021]. Disponible en: https://repository.usc.edu.co/bitstream/handle/20.500.12421/681/ENERGIA%20RENOVABLE_HIDR%D3GENO.pdf;jsessionid=A5A333E2DAFFC915D4B03F8F74991408?sequence=1

SCENNA, N.; et al. *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos* [en línea]. Argentina: Facultad Regional Rosario-Universidad Tecnológica Nacional, 1999. [Consulta: 2021-02-24]. ISBN 950-42-0022-2. Disponible en: <http://www.edutecne.utn.edu.ar/modelado-proc-quim/modelado-proc-quim.pdf>

SIDDIQ, S., KHUSHNOOD, S., KORESHI, Z. U., SHAH, M. T., y QURESHI, A. H. “Optimal Energy Recovery from Ammonia Synthesis in a Solar Thermal Power Plant”. *Arabian Journal for Science and Engineering* [en línea], 2013, 38(9), p. 2569. [Consulta: 24-02-2021]. ISSN 21914281. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s13369-013-0552-y>

SPACEY, J. *3 Examples of the Energy Formula* [blog]. 2017. [Consulta: 2021-06-12]. Disponible en: <https://simplicable.com/new/energy-efficiency-formula>

STAFFELL, I., et al. “The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system”. *Energy & Environmental Science* [en línea], 2019, 12, p. 463. [Consulta: 27-02-2021]. ISSN 1754-5692. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>

TECHSCI RESEARCH. *Global Ammonia Market 2012-2026 – Refrigeration Industry* [blog]. 2018. [Consulta: 2021-06-12]. Disponible en: <https://refindustry.com/news/market-research/global-ammonia-market-2012-2026/>

THE FUTURE OF HYDROGEN. “The Future of Hydrogen”. *Report prepared by the IEA for the G20, Japan* [en línea], 2019, pp. 14-177. [Consulta: 21-03-2021]. ISBN 9789264418738 Disponible en: <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>

TUVANSA. *DIMENSIONES Y PESOS DE TUBERIA DE ACERO AL CARBÓN SIN Y CON COSTURA ASTM-A-53-B, A-106-B Y API-5L-X42 / DIMENSIONS AND WEIGHTS FOR SEAMLESS AND WELDED WROUGHT STEEL PIPE* [blog]. 2014. [Consulta: 23-05-2021].

Disponible en: <http://www.tuvansa.com.mx/docs/tuberia.pdf>

ULCIGRAI, F. G. U. “Diseño de un sistema de refrigeración por amoníaco para una empresa de industria cárnica”. *CEAB* [en línea] (Trabajo de Titulación). Tecnológico de Costa Rica, Escuela de Ingeniería Electromecánica - Ingeniería en Mantenimiento Industrial, Cartago, Costa Rica. 2017. [Consulta: 15-05-2021]. Disponible en: https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/9634/dise%C3%B1o_sistema_refrigeracion_amoniacopara_empresa_industria_carnica.pdf?sequence=1&isAllowed=y

VALERA-MEDINA, A.; et al. “Review on Ammonia as a Potential Fuel: From Synthesis to Economics”. *Energy & Fuels* [en línea], 2021, pp. 2-6. [Consulta: 06-04-2021]. ISSN 0887-0624. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03685>

VALERA-MEDINA, A., XIAO, H., OWEN-JONES, M., DAVID, W. I. F., & BOWEN, P. J. “Ammonia for power”. *Progress in Energy and Combustion Science* [en línea], 2018, 69, p. 69. [Consulta: 07-04-2021]. ISSN 03601285. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>

VEZIROĞLU, T. N., y ŞAHİN, S. “21st Century’s energy: Hydrogen energy system”. *Energy Conversion and Management* [en línea], 2008, 49(7), p. 1820. [Consulta: 07-04-2021]. ISSN. 01968904. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.08.015>

YANISKO, P., y CROLL, D. “Use nitrogen safely”. *Chemical Engineering Progress* [en línea], 2012, 108(3), pp. 44–45. [Consulta: 14-06-2021]. ISSN 0360-7275. Disponible en: <http://www.airproducts.com.tw/~media/downloads/article/U/en-use-nitrogen-safely-312-12-023.pdf>



Contents lists available at ScienceDirect

Sustainable Energy Technologies and Assessments

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seta

Original article

Design and simulation of a new cascaded ammonia synthesis system driven by renewables



H. Ishaq, I. Dincer

Clean Energy Research Laboratory, Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology, 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario L1H 7K4, Canada

ARTICLE INFO

Keywords:
Renewables
Ammonia synthesis
Hydrogen production
PEM electrolyzer
Energy
Energy
Efficiency

ABSTRACT

This study proposes a new configuration for synthesizing clean ammonia using clean hydrogen produced by the renewables. The proposed system mainly consists of proton exchange membrane electrolyzer, pressure swing adsorption unit, compressor, ammonia synthesis reactors and condenser. The designed configuration uses a cascaded approach for ammonia synthesis by employing two reactors in series to achieve high conversion ratios and to reduce the recycle loops. The proposed system is simulated using industrial software Aspen Plus V11 and Aspen Adsorption V11 and the obtained results are discussed in detail. The designed system is investigated under different operating conditions. In the Aspen Plus simulation, both stoichiometric and Gibbs reactors are installed alternatively to investigate the ammonia synthesis process in depth and to establish the effect of temperature and pressure on the ammonia production capacities. The maximum energy destruction rate of 65.43 kW is observed by the primary ammonia synthesis reactor. The energetic efficiency of the clean ammonia synthesis system is found to be 61.14% and energetic efficiency is 65.5%. Furthermore, the outcomes and generated results are presented and discussed.

Introduction

The energy demand is increasing very quickly. The resources which cover this increase in energy demand are facing excessive challenges and also resulting in quick depletion of these resources. The major part of the energy demand is set to be covered by fossil fuels, and this is the exact reason for the faster depletion of fossil fuels [1]. The main drawback while using fossil fuel is the emissions produced which results in many environmental problems and global warming [2]. With the deficiency of efficiently available fossil fuel resources and the environmental problems connected with it, some other sources like renewable energy sources are required which are viable and environmentally benign as well. The main reason for industrial and academic research efforts is global warming [3]. This has much importance regarding environmental impacts, which is somehow connected to social sustainability and economic sustainability. Many methods like integrated power plants and running power plants at full capacity are being used to increase energy production efficiency through fossil fuels. Due to the variation in energy demands in day and night times, fixing a full capacity for the power plant will not be a suitable and practical solution if the energy storage system is not being used [4]. Hydrogen receives a benefit of working as both energy carrier and energy storage system, and efficiency can be increased by operating

the power plant at full capacity if excess energy is stored [5]. Ammonia can easily be liquefied because of the high density [6], and hence such easy liquefaction makes transportation and storage easy [7]. In 1 m³ of cylindrical volume, the hydrogen can be stored up to 39.22 kg and ammonia can be stored up to 700 kg [8]. Furthermore, due to the high hydrogen percentage, ammonia can be used for storing hydrogen [9]. In commercial ammonia synthesis plants, natural gas reforming is employed to produce the required hydrogen and reforming accompanies the environmental issue of carbon emissions [10]. As ammonia contains 17.8 wt% of hydrogen, this study designs a cascaded ammonia synthesis system for potential hydrogen storage. This study proposes an appealing idea of producing hydrogen from the Proton Exchange Membrane (PEM) electrolyzer, nitrogen from Pressure Swing Adsorption (PSA) for cascaded ammonia synthesis through environmentally benign hydrogen production method. This study investigates a clean route for ammonia synthesis to eliminate the fossil fuels dependency of the ammonia industry and overcome global warming issues.

Fig. 1 displays the global hydrogen demand concerning the different sectors. The most dominant sectors are refining and ammonia while all other sectors are considered in others. For the year from 1975 to 1995, the bars are used to represent the hydrogen demand in Mt which refers to the primary Y-axis while for years from 2000 to 2018, the lines are used to represent the change in global hydrogen demand concerning

E-mail addresses: haria.ishaq@uoit.ca (H. Ishaq), Ibrahim.Dincer@uoit.ca (I. Dincer).

<https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100725>

Received 13 March 2020; Received in revised form 24 April 2020; Accepted 6 May 2020
2213-1388/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Nomenclature			
A	area (m ²)	η_{th}	energy efficiency
E_{dest}	energy destruction (kW)	η_{ex}	exergy efficiency
ex	specific energy (kJ/kg)	ϕ	shape factor
ex_{ch}^0	standard chemical energy (kJ/mol)	μ	viscosity (kg/m.s)
F	Faraday constant (C/mol)	α	voltage
h	specific enthalpy (kJ/kg)	Subscript	
J	current density (A/m ²)	act	activation polarization
LHV	lower heating value (kJ/kg)	ch	chemical
MW	molecular weight	conc	concentration polarization
m	mass flow rate (kg/s)	dest	destroyed
n	molar flow rate (mol/s)	ohm	Ohmic polarization
P	power (kW)	ov	overall
Q	heat rate (kW)	ph	physical
r_p	particle radius (cm)	rev	Reversible polarization
T	temperature (°C)	SP	State point
V	voltage (V)	Acronyms	
v	fluid velocity (m/s)	IEA	International Energy Agency
W	work rate (kW)	PEM	Proton exchange membrane
x_j	mole fraction	PSA	Pressure swing adsorption
Greek letters			
ρ_f	density (kg/m ³)		

the secondary Y-axis. From 1975 to 2018, the global hydrogen demand in the refining sector has increased from 6.2 to 38.2 Mt, boosted up from 10.0 to 31.5 Mt for the ammonia sector and raised from 1.1 to 4.2 Mt for other sectors. Sanchez and Martin [11] published a research study on the renewable energy-based ammonia synthesis by employing Linde's double-column for production generation and water splitting method for hydrogen production. A three-bed packed reactor was employed for ammonia synthesis. Flores-Orrigo et al. [12] published a review study on the energy and economic analyses of fossil fuels based on ammonia synthesis. This study investigated the biomass gasification for the conventional ammonia synthesis to replace the natural gas reforming. To meet the steam and power requirements, an optimal integrated method for substitute utility systems was updated and a provided a framework was proposed offering the suitable utility systems and minimizing the energy requirements by lowering operational cost. Biomass and natural gas based average energy efficiencies were found to be 41.3% and 65.8%.

Ni et al. [14] presented energetic and exergenic analyses on the proton exchange membrane electrolyzer for the investigation of thermodynamic and electrochemical characteristics for hydrogen production. An important property of the proposed model was the

incorporation of electrochemical characteristics into the thermodynamic analysis. They also investigated the thermal energy in the PEM electrolyzer caused by the irreversible losses and conducted a comparative study with thermal energy demand and it was revealed that the PEM electrolyzer undergoes exothermic mode because of the rise in overpotential increases thermal energy demand. The exergenic efficiency is found equivalent to the energetic efficiency as electrical power dominates the overall energy. They investigated the operating and design parameters and measured the decrease in energy efficiency with drop in electrolyte thickness, rise in operating temperature, rise in electrode catalytic activity and drop in current density. Aziz et al. [15] designed an energy-saving configuration for nitrogen, ammonia and power production. Siddiq et al. [16] published a research article on a solar thermal plant and investigated the thermal energy recovery options from ammonia synthesis. Cai et al. [17] conducted a research study on the H₂O and N₂ based ammonia synthesis using an iron-based catalyst. They demonstrated a two-step process using H₂O and N₂ for ammonia synthesis using an iron-based process. The Fe₃O₄ electrochemical reduction to produce Fe was the first step while the second step and ammonia synthesis process using N₂ bubbling over Fe steam-hydrolysis. Both processes occurred at 250 °C and cycle resulted in very promising 79.8% Faradaic efficiency at the voltage of 1.15 V and at the voltage of 1.75 V, the cycle offered a high ammonia production rate of 1.34×10^{-4} mol s⁻¹ cm⁻².

Azura et al. [18] presented a small-scale system for green ammonia synthesis and also considered the techno-economic feasibility study for the low-carbon-based ammonia synthesis system. Two methods of catalytic-based biomass and natural gas-based hydrogen production were considered in this study and simulated using Aspen Plus to provide a comparison. This study calculated the carbon capture cost in coal-based ammonia production from 11 and 19 USD/t of CO₂. Zhang et al. [19] published a research article on a unique approach to synthesize ammonia borane using the copper (II)-ammonia oxidation. Periculin and Tsatsaronis [20] published a comparative research study on the different configuration of ammonia synthesis loops. Jain et al. [21] proposed a research study on the ammonia synthesis through metal hydrolysis. In this study, a new route of ammonia synthesis through hydrolysis of nitrides was investigated which produces

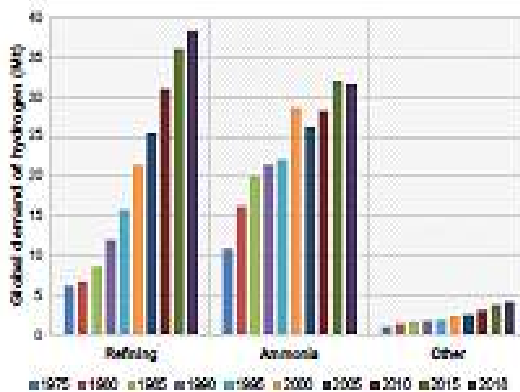


Fig. 1. Global demand for hydrogen in different sectors (data from [11]).

ammonia employing solar heat, thermal energy or exhaust heat. They presented comprehensive outcomes of lithium metal nitridation achieved at room temperature. The process of ammonia synthesis using lithium nitride hydrolysis was succeeded and found to be dependent upon reaction temperature and reaction rate. Patwardhan et al. [22] published a modeling study of ammonia-hydrogen mono-thermal column high pressure and low temperature. The results revealed that the first tower multicomponent chemical effect was not desirable at 20 MPa and 248K but the second tower offered a significant multi-component effect at 10 MPa and 270 K. Bagja Jusanga and Aziz [23] designed an integrated thermochemical cycle system for nitrogen, ammonia and power production and analyzed it accordingly for evaluation.

A new approach for synthesizing clean ammonia from hydrogen cleanly produced by renewables is designed and simulated in this study. This hydrogen can be produced using different renewable energy sources namely; wind, solar etc. The designed system proposes a unique configuration of environmentally benign cascaded ammonia synthesis to achieve high conversion rates. The designed cascaded ammonia synthesis approach employs two reactors in series to achieve high conversion rates which reduce the recycle loops almost by half and reduces the cost of reheating and repressuring. The key objective of the proposed study is to produce ammonia with zero carbon emissions and the proposed configuration includes hydrogen production through PEM electrolyser, nitrogen separation through the PSA unit. A new approach of installing two ammonia synthesis reactors in series is adopted in this paper which drops down the number of recycle stages for unreacted gases and eliminates the cost of reheating and repressuring. This cascaded ammonia synthesis approach provides high conversion rates as the feed gases through two reactors placed in series and unreacted gases are recycled back to the ammonia synthesis reactor.

System description

The schematic of the developed ammonia synthesizer is presented in Fig. 2. The proposed system is simulated using industrial software Aspen Plus and multiple sensitivity analyses and parametric studies are performed to investigate the system performance. Fig. 3 displays the

Aspen Plus schematic of the designed configuration. The system input of air enters the developed system at state 1. It enters the pressure-swing adsorption (PSA) nitrogen generation subsystem. The PSA unit is simulated using Aspen adsorption V11 and flowsheet is displayed in Fig. 4. In the PSA subsystem, the air entering the system undergoes the process of adsorption over carbon molecular sieves that preferentially adsorb oxygen and the remaining nitrogen gas exits the subsystem. The compressor pressurizes the input air that enters at atmospheric pressure to achieve satisfactory adsorption. Through a series of adsorption and desorption, the nitrogen is extracted from input air.

At present, commercial ammonia generation relies on natural gas to produce the required hydrogen. This entails colossal environmental detriments and emissions that have various adverse effects. Thus, environmentally benign hydrogen generation should be used. In the developed system, the production of hydrogen is carried out using water electrolysis that can be operated via clean electricity. Water is input to the system at the electrolyzer as shown in the figure. Water is dissociated electrochemically into oxygen and hydrogen. The developed system utilizes a proton exchange membrane (PEM) electrolyser and intakes electrical power as input. The overall reaction for this process is depicted by the equation below:



The flow control valves are employed to provide the required amount of hydrogen as well as nitrogen input flows to the ammonia synthesizer. The nitrogen is separated at 5 bars from the PSA unit which passes through the compressor C1 which compresses and stores nitrogen at 7 bars. Hydrogen passes through compressor C4 and stored in the storage tank C5 at 7 bars. Both reactants that are produced onboard are compressed to high pressures through the compressor. The input gases from the PEM electrolyser and PSA unit are mixed and compressed through compressor C9 at 50 bars. The synthesis reactor is a tubular reactor that includes beds of ammonia synthesis catalyst. The mixture of the input gases passes through a series of two reactor C10 and C11 which increases the reaction conversion.

The recycling process is essential in ammonia synthesis. The product from the reactors is cooled down through a condenser that liquefies the ammonia which is separated by the density difference and recycles the unreacted nitrogen and hydrogen to the synthesis reactor again because

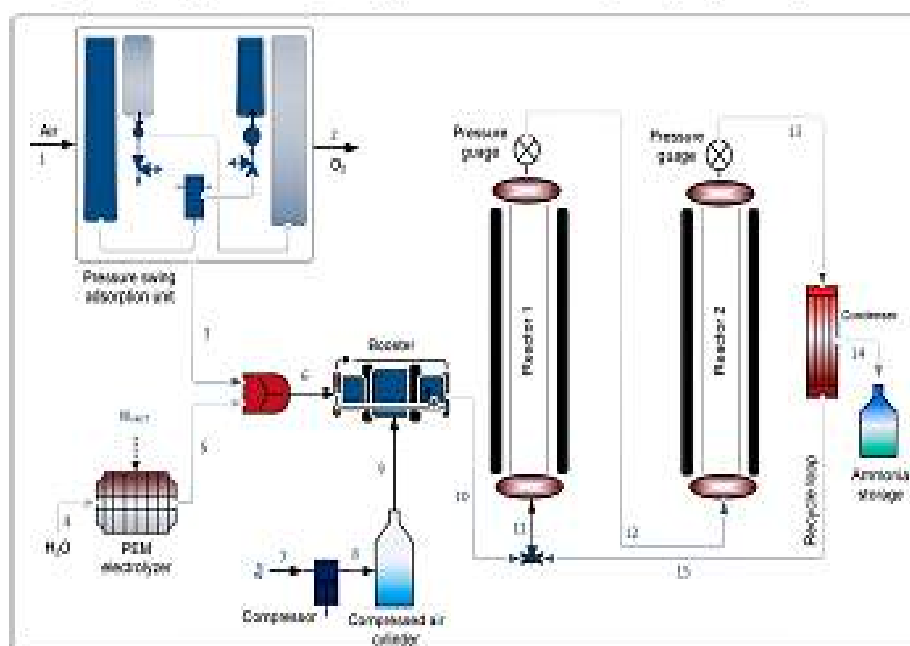


Fig. 2. Schematic of the ammonia synthesis system.

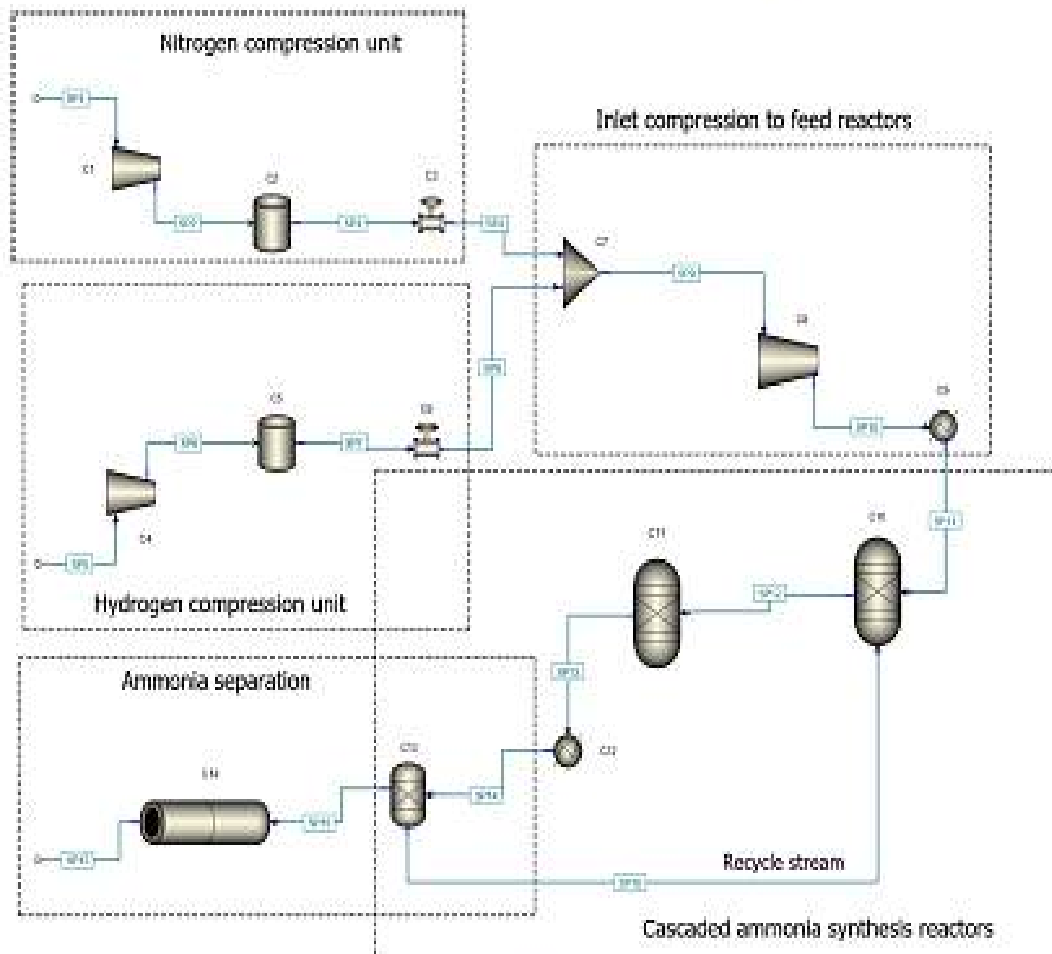


Fig. 3. Aspen Plus schematic of the proposed ammonia synthesis unit.

not all the reactant molecules obtain a chance to react and form the product ammonia. The chemical reaction depicting this synthesis process can be written as follows:



Analysis

The detailed thermodynamic analysis of the developed system is conducted using Aspen Plus industrial software. For the electrochemical equipment, Engineering Equations Solver (EES) software is employed. The schematic starts with hydrogen and nitrogen compression. The thermodynamic balance equations and energy efficiencies of each component including the ammonia synthesis reactors are arranged in Table 1.

Thermodynamic analysis equations

The general balance equations used for the thermodynamic analysis which is implemented on each component can be written as follows:

$$\sum \dot{n}_a = \sum \dot{n}_{out} \quad (3)$$

$$Q + W + \sum \dot{n}_i \left(h_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) = Q_o + W_o + \sum \dot{n}_o \left(h_o + \frac{V_o^2}{2} + gZ_o \right) \quad (4)$$

$$\sum \dot{m}_i x_i + \sum \dot{Q}_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) + S_{gen} = \sum \dot{m}_o x_o + \sum \dot{Q}_o \left(\frac{Q_o}{T_o} \right) \quad (5)$$

$$\sum \dot{m}_i ex_i + Q_i \left(1 - \frac{T_o}{T_i} \right) + E_{Diss} = \sum \dot{m}_o ex_o + E_{Diss} + Q_o \left(1 - \frac{T_o}{T_i} \right) + E_{Diss} \quad (6)$$

Here, \dot{m} signifies mass flow rate, i represents inlet, o symbolizes exit, CV is control volume, Q is heat transfer rate, W is work rate, h is specific enthalpy, v is velocity, Z is elevation, g is gravitational acceleration S_{gen} is entropy generation, T is temperature and E_{Diss} signifies energy destruction rate.

$$E_{Diss} = Q_i \left(1 - \frac{T_o}{T_i} \right) \quad (7)$$

Here, the factor E_{Diss} is energy rate due to the heat transfer, T_b is boundary temperature and T_a is ambient temperature. The correlations to calculate the total, physical and chemical exergies can be expressed as follows:

$$ex = ex_{ch} + ex_{ph} \quad (8)$$

$$ex_{ph} = h - h_o - T_o(s - s_o) \quad (9)$$

$$ex_{ch} = \sum x_i ex_{ch,i}^o + RT_o \sum x_i \ln(x_i) \quad (10)$$

where ex_{ch} is chemical exergy, ex_{ph} is physical exergy, h is specific enthalpy, s is specific entropy, R is universal gas constant, $ex_{ch,i}^o$ is

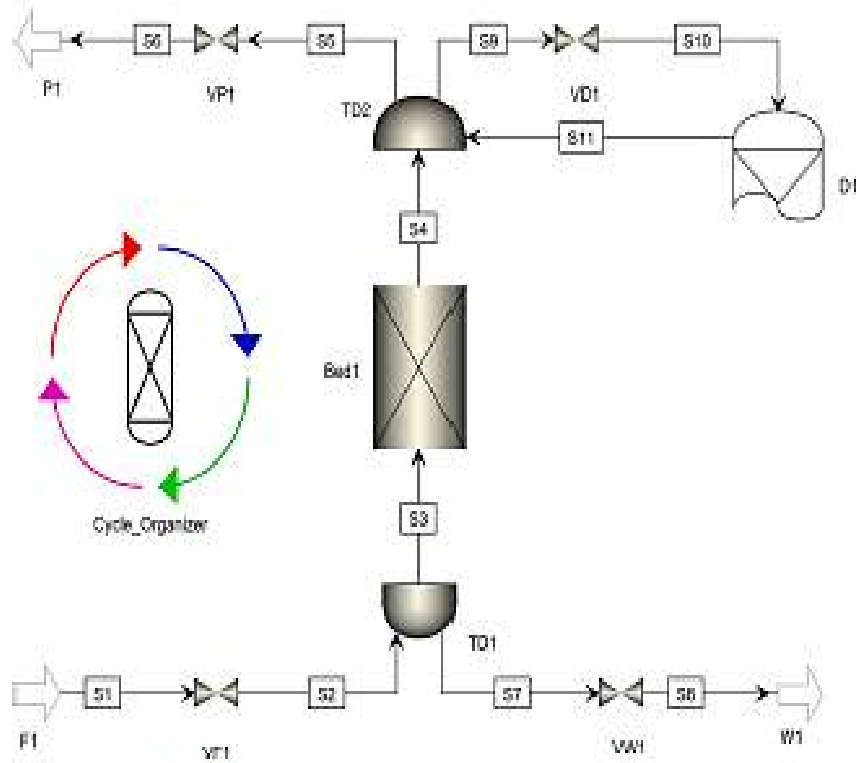


Fig. 4. Aspen Adsorption flowheet of single-bed pressure swing adsorption unit.

standard chemical energy, T_0 is reference temperature and x_j is mole fraction.

Pressure swing adsorption

The pressure swing adsorption unit is simulated using Aspen Adsorption software. Carman-Kozeny proposed the equation to calculate the pressure drop during the laminar flow considering the space among the particles as a small pipe.

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = -1.5 \times 10^{-4} \frac{\mu(1-\epsilon)^2}{(2\phi)^2 r_p^2} v_s^2 \quad (11)$$

where ϕ is shape factor, μ is viscosity and v_s denote interstitial velocity. The Ergun-Plummer equation is used to calculate the pressure drop if the fluid flow is turbulent and the combination of these two equations was proposed by Ergun to deal with both laminar and turbulent flows.

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = -1.75 \times 10^{-4} \frac{\rho_s MW (1-\epsilon)^2}{2\phi^2 r_p^2} v_s^2 \quad (12)$$

Here, MW is molecular weight, r_p is particle radius, ρ_s is density and ϵ is voidage.

Also, the overall energy efficiency is calculated as:

$$\eta_{\text{oa}} = \frac{W_{\text{ads}} Q_{\text{des}}}{Q_{\text{in}} (1 - \frac{W}{T}) + W_{\text{tot}}} \quad (13)$$

Proton exchange membrane electrolyser

The PEM electrolyzer is employed in the proposed system to split water into hydrogen employing electrical power. This water dissociation can be depicted as follows:



The production rate of hydrogen achieved by the PEM electrolyzer can be expressed as (24):

$$\dot{N}_{\text{H}_2} = \frac{J_a}{2F} \quad (15)$$

where J_a denotes current density and F signifies Faraday's constant. The cell voltage V is the combination of concentration polarization, reversible cell potential, Ohmic polarization and activation polarization. The design equation can be depicted as follows:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{rev}} + V_{\text{act}} + V_{\text{ohm}} + V_{\text{conc}} \quad (16)$$

$$V_{\text{rev}} = 1.229 - 8.3 \times 10^{-5}(T - 298) \quad (17)$$

$$V_{\text{ohm}} = RI \quad (18)$$

$$V_{\text{act}} = \sin^{-1} \left(\frac{I}{2i_{\text{exch}}} \right) \left(\frac{RT}{F} \right) \quad (19)$$

$$V_{\text{conc}} = \frac{RT}{2\phi F} \ln \left(\frac{J_a}{i_{\text{lim}}} \right) \quad (20)$$

where T is cell temperature, R is Ohmic resistance, i_{exch} is exchange current density, F is Faraday's constant, I is current density, i_{lim} is limiting current density, ν is number of transferred electrons, i is operating current density.

Overall performance assessment

The total work rate of the proposed system needs to be defined before defining the overall performance parameters. The following equation expresses the network rate required by the ammonia synthesis system.

$$W_{\text{net}} = W_{\text{tot}} + W_{\text{C}_1} - W_{\text{C}_2} - W_{\text{C}_3} - W_{\text{net}} \quad (21)$$

The correlations for the energetic and exergonic efficiencies of the developed ammonia synthesis system are as follows:

Table 1
Detailed balance equations of each component referring to Fig. 2.

Component	Energy balance equations	Energy balance equations	Energy efficiency
Compressor (C1)	$\dot{m}_1 h_1 + \dot{W}_1 = \dot{m}_2 h_2$	$\dot{m}_1 h_1 + \dot{W}_1 = \dot{m}_2 h_2$	$\eta_{C1} = \frac{\dot{m}_1 h_1}{\dot{m}_2 h_2 + \dot{W}_1}$
Storage vessel (S2)	$\dot{m}_3 h_3 = \dot{m}_4 h_4$	$\dot{m}_3 h_3 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_4 h_4$	$\eta_{S2} = \frac{\dot{m}_3 h_3}{\dot{m}_4 h_4 + \dot{S}_{gen}}$
Storage vessel (S3)	$\dot{m}_5 h_5 = \dot{m}_6 h_6$	$\dot{m}_5 h_5 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_6 h_6$	$\eta_{S3} = \frac{\dot{m}_5 h_5}{\dot{m}_6 h_6 + \dot{S}_{gen}}$
Compressor (C4)	$\dot{m}_7 h_7 + \dot{W}_4 = \dot{m}_8 h_8$	$\dot{m}_7 h_7 + \dot{S}_{gen} + \dot{W}_4 = \dot{m}_8 h_8$	$\eta_{C4} = \frac{\dot{m}_7 h_7}{\dot{m}_8 h_8 + \dot{S}_{gen} + \dot{W}_4}$
Storage vessel (S5)	$\dot{m}_9 h_9 = \dot{m}_{10} h_{10}$	$\dot{m}_9 h_9 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{10} h_{10}$	$\eta_{S5} = \frac{\dot{m}_9 h_9}{\dot{m}_{10} h_{10} + \dot{S}_{gen}}$
Storage vessel (S6)	$\dot{m}_{11} h_{11} = \dot{m}_{12} h_{12}$	$\dot{m}_{11} h_{11} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{12} h_{12}$	$\eta_{S6} = \frac{\dot{m}_{11} h_{11}}{\dot{m}_{12} h_{12} + \dot{S}_{gen}}$
Motor (M)	$\dot{m}_{13} h_{13} + \dot{m}_{14} h_{14} = \dot{m}_{15} h_{15}$	$\dot{m}_{13} h_{13} + \dot{m}_{14} h_{14} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{15} h_{15}$	$\eta_M = \frac{\dot{m}_{13} h_{13} + \dot{m}_{14} h_{14}}{\dot{m}_{15} h_{15} + \dot{S}_{gen}}$
Compressor (C8)	$\dot{m}_{16} h_{16} = \dot{m}_{17} h_{17}$	$\dot{m}_{16} h_{16} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{17} h_{17}$	$\eta_{C8} = \frac{\dot{m}_{16} h_{16}}{\dot{m}_{17} h_{17} + \dot{S}_{gen}}$
Heater (H)	$\dot{m}_{18} h_{18} = \dot{m}_{19} h_{19} + Q_{HT}$	$\dot{m}_{18} h_{18} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{19} h_{19} + \frac{Q_{HT}}{T_H}$	$\eta_H = \frac{\dot{m}_{18} h_{18}}{\dot{m}_{19} h_{19} + \dot{S}_{gen} + \frac{Q_{HT}}{T_H}}$
Ammonia synthesis reactor 1 (R1)	$\dot{m}_{20} h_{20} + \dot{m}_{21} h_{21} = \dot{m}_{22} h_{22} + Q_{R1}$	$\dot{m}_{20} h_{20} + \dot{m}_{21} h_{21} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{22} h_{22} + \frac{Q_{R1}}{T_R}$	$\eta_{R1} = \frac{\dot{m}_{20} h_{20} + \dot{m}_{21} h_{21}}{\dot{m}_{22} h_{22} + \dot{S}_{gen} + \frac{Q_{R1}}{T_R}}$
Ammonia synthesis reactor 2 (R2)	$\dot{m}_{23} h_{23} = \dot{m}_{24} h_{24} + Q_{R2}$	$\dot{m}_{23} h_{23} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{24} h_{24} + \frac{Q_{R2}}{T_R}$	$\eta_{R2} = \frac{\dot{m}_{23} h_{23}}{\dot{m}_{24} h_{24} + \dot{S}_{gen} + \frac{Q_{R2}}{T_R}}$
Condenser (C12)	$\dot{m}_{25} h_{25} = \dot{m}_{26} h_{26} + Q_{C12}$	$\dot{m}_{25} h_{25} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{26} h_{26} + \frac{Q_{C12}}{T_C}$	$\eta_{C12} = \frac{\dot{m}_{25} h_{25}}{\dot{m}_{26} h_{26} + \dot{S}_{gen} + \frac{Q_{C12}}{T_C}}$
Separator (S15)	$\dot{m}_{27} h_{27} = \dot{m}_{28} h_{28} + \dot{m}_{29} h_{29}$	$\dot{m}_{27} h_{27} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{28} h_{28} + \dot{m}_{29} h_{29}$	$\eta_{S15} = \frac{\dot{m}_{27} h_{27}}{\dot{m}_{28} h_{28} + \dot{m}_{29} h_{29} + \dot{S}_{gen}}$
Pipe (C16)	$\dot{m}_{30} h_{30} = \dot{m}_{31} h_{31}$	$\dot{m}_{30} h_{30} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{31} h_{31}$	$\eta_{C16} = \frac{\dot{m}_{30} h_{30}}{\dot{m}_{31} h_{31} + \dot{S}_{gen}}$

$$\eta_{\text{air}} = \frac{n_{\text{N}_2} LHV_{\text{air}}}{Q_{\text{in}} + W_{\text{air}}} \quad (22)$$

and

$$\eta_{\text{air}} = \frac{n_{\text{N}_2} CL_{\text{air}}}{Q_{\text{in}} \left(1 - \frac{\eta}{\eta_{\text{air}}}\right) + W_{\text{air}}} \quad (23)$$

Results and discussion

The subsystems integrated into the presently developed integrated system are investigated under varying operating conditions of temperature, pressure, flowrate, conversion ratios and capacities. In the Aspen Plus simulations, both stoichiometric and Gibbs reactors are used alternatively to investigate the system performance and efficiencies. Gibbs reactors are used in the Aspen Plus simulation to investigate the effect of temperature and pressure on the ammonia production capacities. Fig. 5 exhibits the effect of nitrogen and hydrogen inlet flowrates on the work consumption of the compressor. Figure shows that with the rise in nitrogen inlet flowrate from 2 to 18 kmol/h to provide excess nitrogen and hydrogen inlet flowrate from 5 to 36, the work consumption increases from 23.5 kW to 236.8 kW. The legends represent the different intervals of compressor work rate with the difference of 50 kW and displayed using different color schemes. Fig. 6 displays the Aspen adsorption simulation results on nitrogen and oxygen composition. It can be depicted that nitrogen concentration increases gradually with time. The PSA unit operates on the shutdown time of 90–120 s and during this time, the atmospheric air is inputted to the PSA unit which separates nitrogen from air concerning the operation time and 99.99% pure nitrogen is used for ammonia synthesis.

The significance of these studies is to investigate the ammonia production capacities and heat released by the ammonia synthesis reaction. Some thermal energy is required to initiate the reaction and once the reaction starts, the exothermic reaction starts releasing heat which needs to be investigated under different operating conditions. Fig. 7 shows the effect of reaction input flowrates on the heat released by the first ammonia synthesis reactor C9. The nitrogen inlet flowrate is

taken between 2 and 18 kmol/h and hydrogen inlet flowrate is taken in the range of 5 to 36. The legends represent the different intervals of thermal energy taken with the difference of 50 kW. Figure displays that the amount of heat released by the ammonia synthesis (exothermic) reaction increases from 32.3 kW to 311.2 kW. A sharp curve can be observed at the beginning with the rise in hydrogen input flowrate. This curve represents that some amount of heat is required to initiate the ammonia synthesis reaction and after that interval, the heat duty of the reactor starts rising in the linear pattern.

Fig. 8 exhibits the effect of input hydrogen and nitrogen flowrates on the ammonia production capacities. The nitrogen flowrate is considered in the range of 1 to 18 kmol/h and hydrogen input is taken in the range of 3.6 to 36 kmol/h. The legends represent the change in hydrogen input flowrate which is taken with the difference of 3.6 kmol/h and represented using different colored lines. Figure shows that the ammonia production rate remains constant in the beginning to meet the required input of hydrogen and nitrogen and then starts increasing in a regular pattern which can be seen from the curved lines. It can be seen that ammonia production capacity increases from 0.78 kmol/h to 9.05 kmol/h with the rise in the input flowrates of nitrogen and hydrogen.

This study investigates the cascaded ammonia production technique to minimize recycling stages. Thus, it is important to investigate how the cascaded reactors approach affects ammonia production capacities and how to recycle stages can be reduced. Fig. 9 exhibits the effect of nitrogen and hydrogen input flowrates on ammonia production capacities from both reactors. The primary axis is used to represent the ammonia production from the first ammonia synthesis reactor (C9) and the secondary axis is used to display the ammonia production of the second ammonia synthesis reactor (C10). The input nitrogen flowrate is taken between 1 and 18 kmol/h and hydrogen flowrate between 3 and 54 kmol/h. It can be observed that the ammonia production rate rises from 0.45 kmol/h to 9 kmol/h in reactor C9 and it increases from 0.72 kmol/h to 14.4 kmol/h in reactor C10.

Fig. 10 shows the cumulative effect of nitrogen and hydrogen inputs on the ammonia production capacities from reactor C9. The excess amount of nitrogen is fed to the reactor to improve the conversion

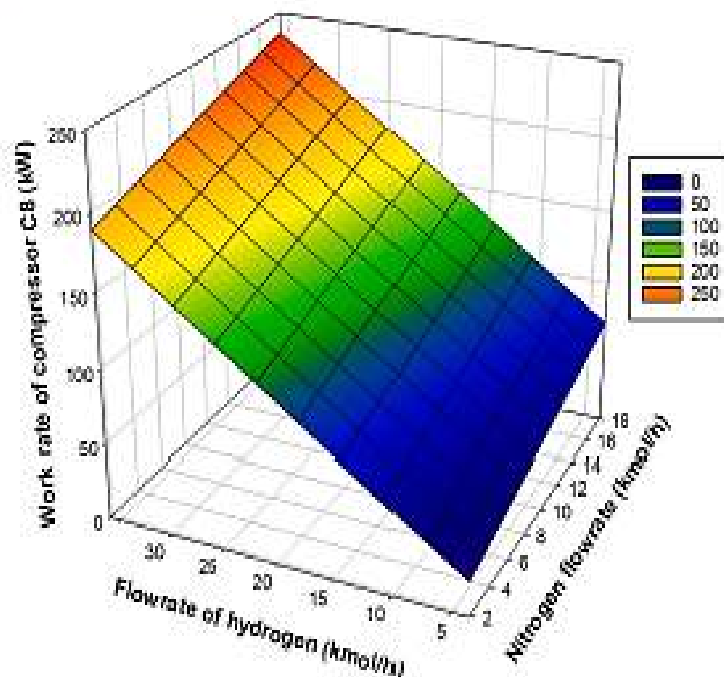


Fig. 5. Effect of hydrogen and nitrogen flowrates on compressor work rate.

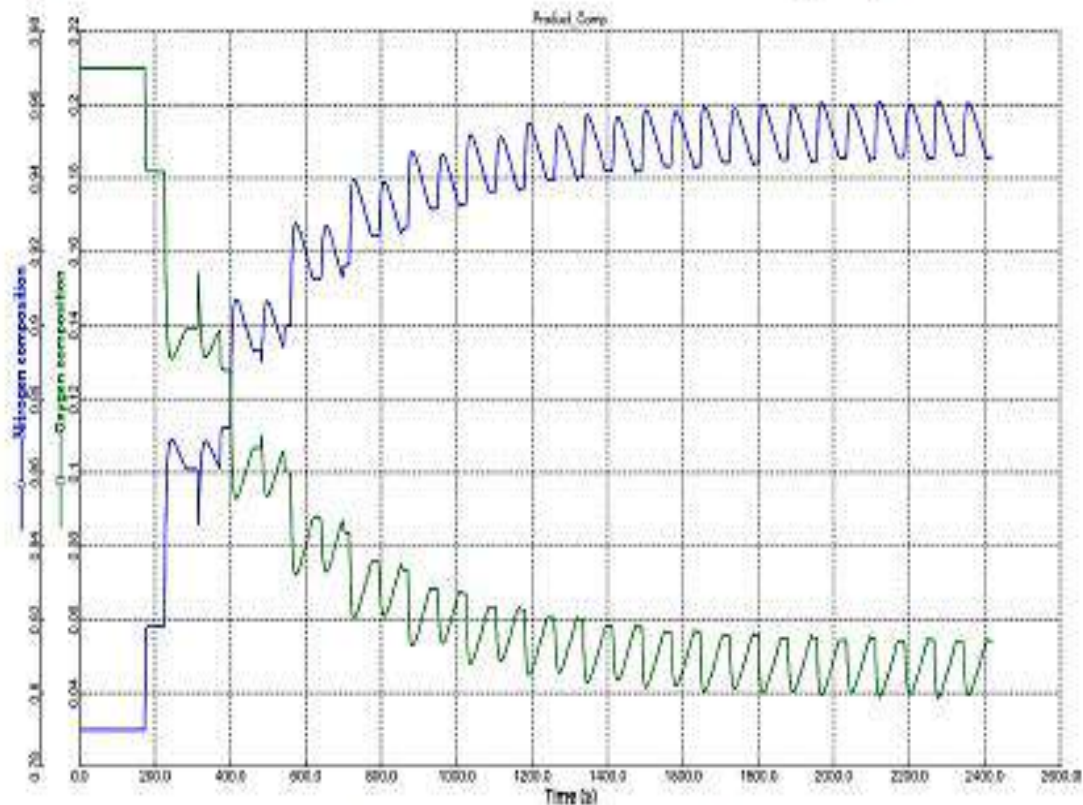


Fig. 6. The Aspen adsorption results on nitrogen composition.

ratios. The nitrogen input flowrate is plotted on the x-axis while the hydrogen input flowrate is plotted using the y-axis and ammonia production capacities are presented on the z-axis. The legends are representing the difference in the ammonia production rate using different colors. It can be observed that the input flowrate of nitrogen and

hydrogen effects ammonia synthesis positively and ammonia production capacity increases from 0.9 kmol/h to 9 kmol/h with the rise in input flowrates. State point properties for each stream refers to Fig. 3 are arranged in Table 2 accordingly.

These studies are important to be investigated to explore the heat

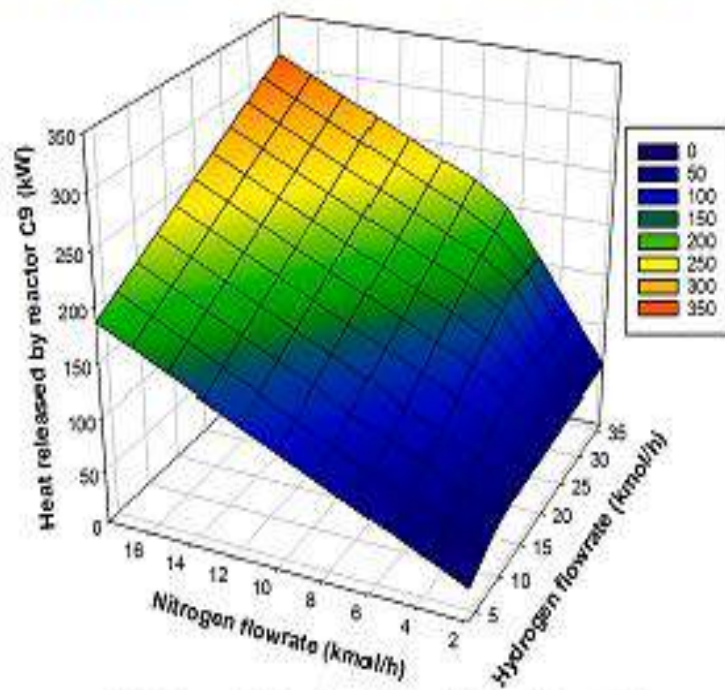


Fig. 7. Hydrogen and nitrogen flowrate effect on heat released by reactor C9.

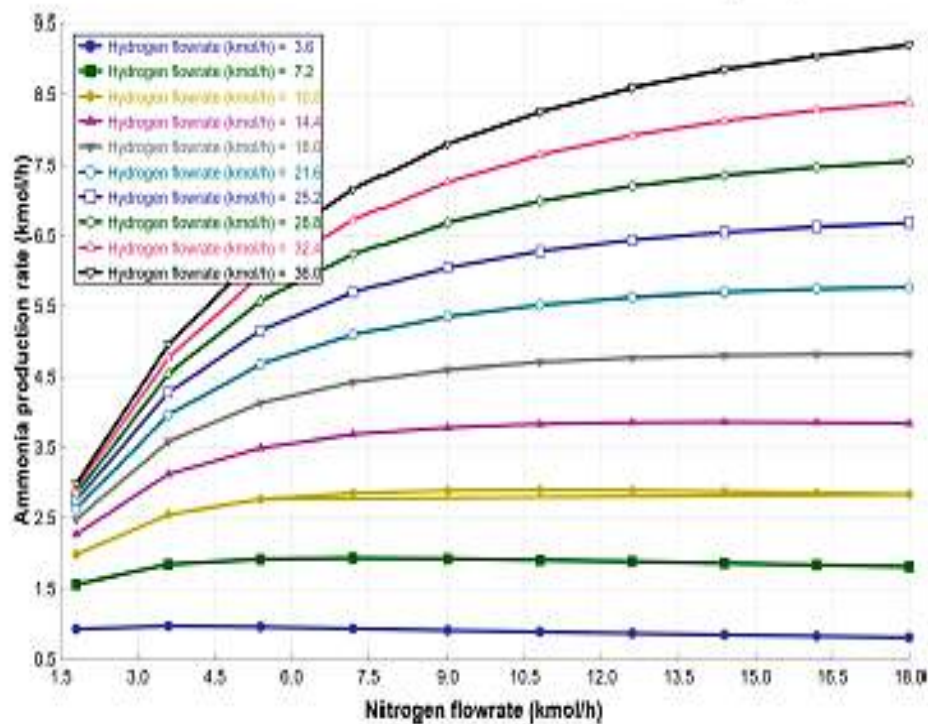


Fig. 8. Nitrogen and hydrogen flowrate effect on ammonia production from reactor C9.

released by the exothermic reaction occurring in both reactors C9 and C10. Fig. 11 exhibits the effect of hydrogen and nitrogen input flowrates on the heat duty of the ammonia synthesis reactor C9. The hydrogen flowrate is taken on x-axis ranged from 3 to 36 kmol/h and nitrogen mole flowrate is represented by the legends ranging from 1.8 kmol/h to 18 kmol/h with the difference of 1.8 kmol/h. It can be

observed that with the rise in the input flowrates of hydrogen and nitrogen, the heat duty of the first ammonia synthesis reactor increases from 28.9 kW to 313.2 kW and different colored lines present the heat duty under different nitrogen flowrates.

The nitrogen flowrate is considered in the range of 1 to 18 kmol/h and hydrogen input is taken in the range of 3.6 to 36 kmol/h. The

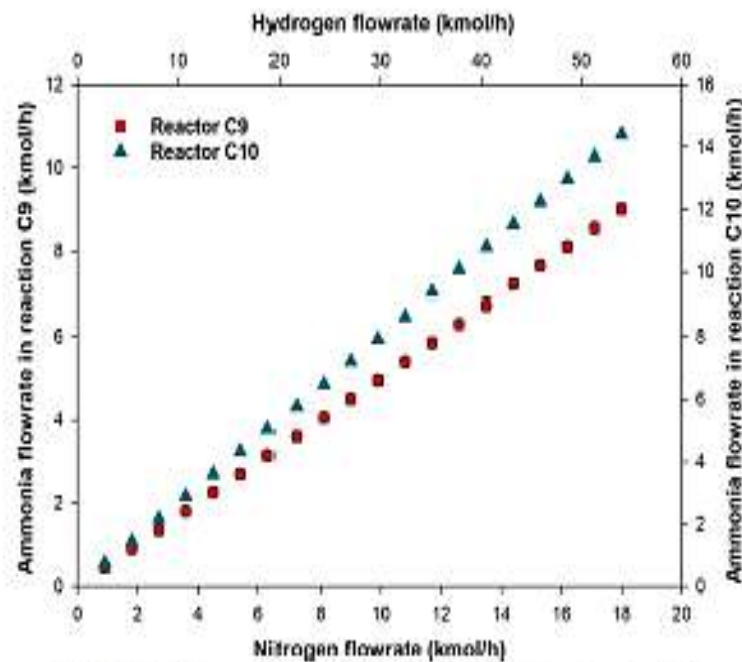


Fig. 9. Effect of hydrogen and nitrogen flowrates on NH_3 production in reactors C9 and C10.

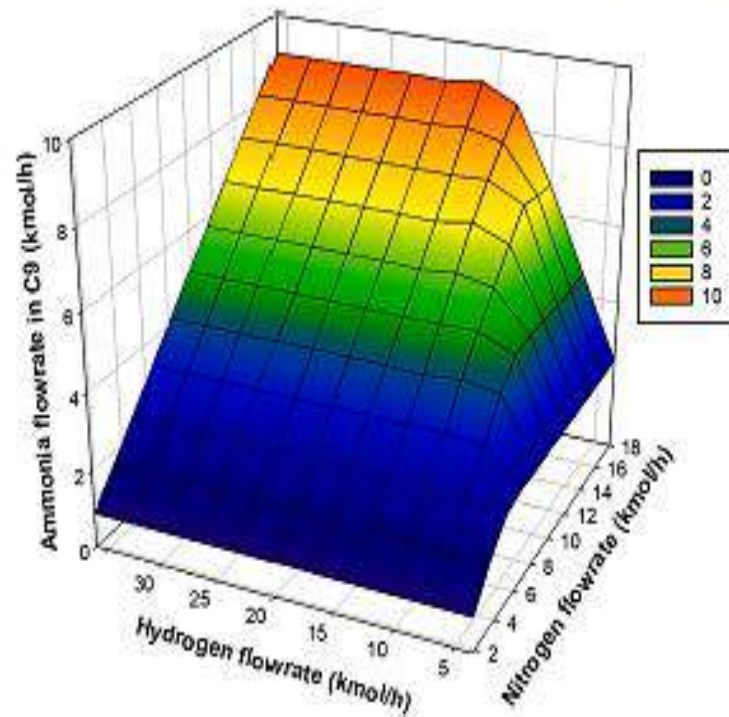


Fig. 10. Effect of nitrogen and hydrogen on NH_3 production from reactor C3.

Table 2

State point table for each stream refers to Fig. 3.

From	To	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Specific Enthalpy (kJ/kg)	Specific Entropy (J/kg·K)	Molar flow rate (kmol/s)	Volumetric flow rate (l/min)	Energy flow rate (kW)	
SP1	C1	30	5	3.89	-460.23	3.6	301.01	3.95	
SP2	C1	C3	72.4	7	47.97	-423.89	3.6	246.18	4.89
SP4	C3	C7	72.4	7	47.97	-423.89	3.6	246.18	4.89
SP5	C4	25	2	0.55	-2896.67	10.8	2233.17	5.06	
SP6	C4	C5	203.2	7	2579.65	-1205.77	10.8	1020.95	17.77
SP8	C5	C7	203.2	7	2579.65	-1205.77	10.8	1020.95	17.77
SP9	C7	C8	170.3	7	497.48	17.50	14.4	1267.53	22.34
SP10	C8	C9	623.5	50	2089.19	552.91	14.4	361.76	71.12
SP11	C9	C10	350	50	1126.04	-727.50	14.4	252.55	51.31
SP12	C10	C11	370	50	428.95	-1589.79	31.5	569.62	116.74
SP13	C11	C12	370	50	-32.82	-2296.25	28.8	519.95	107.83
SP14	C12	C13	10	50	-1286.57	-5638.33	28.8	199.96	77.40
SP15	C13	C14	10	50	-6099.03	-11221.43	7.2	3.27	11.26
SP16	C13	C10	10	50	-53.77	-2463.91	21.6	173.25	58.38
SP17	C14	45	48.9	-2834.55	-1740.39	7.2	3.59	11.30	

legends represent the change in heat released by the ammonia synthesis reactor C10 which is taken with the difference of 20 kW and represented using different colored lines. The nitrogen input flowrate is plotted on the x-axis while the hydrogen flowrate is plotted on the y-axis. It can be observed from Fig. 12 that heat duty decreases, in the beginning, to meet the reaction conditions and then it starts increasing gradually. The heat released by the ammonia synthesis reactor decreases from 7.89 kW to 7.81 kW and then it increases from 7.81 kW to 78.9 kW.

As a cascaded reactor technique for ammonia synthesis is employed in this system, it will be significant to investigate the ammonia production capacities through both reactors placed in series. Fig. 13 shows the collaborative effect of nitrogen and hydrogen inputs on the

ammonia production capacities from reactor C10. The hydrogen input flowrate is plotted on the x-axis which is taken from 3 kmol/h to 36 kmol/h while the nitrogen input flowrate is plotted using the y-axis in the range of 1 kmol/h to 18 kmol/h and ammonia production capacities are presented on z-axis. The legends are representing the difference in the ammonia production rate using different colors. It can be observed that the input flowrate of nitrogen and hydrogen effects ammonia synthesis positively and ammonia production capacity increases from 1.44 kmol/h to 14 kmol/h with the rise in input flowrate.

Both stoichiometric and Gibbs reactors are used alternatively to investigate the system performance and efficiencies. It is also important to investigate the system performance using Gibbs reactors. The input temperature and pressure effects are investigated against the ammonia

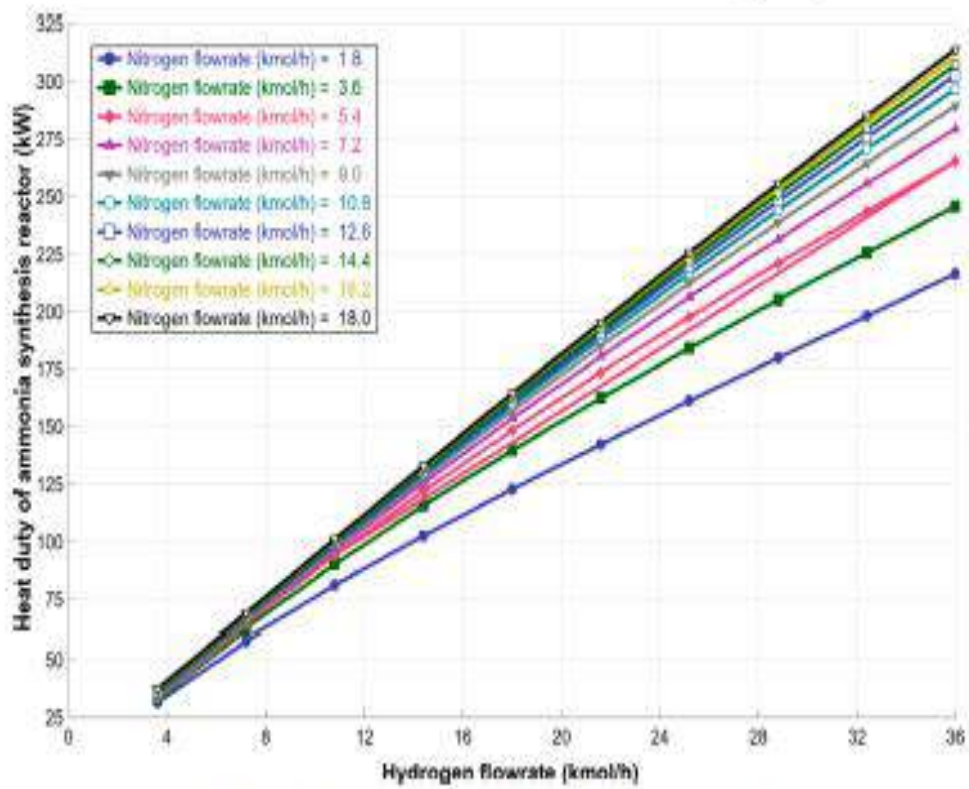


Fig. 11. Heat released by ammonia synthesis reactor C9 with change in input flowrates.

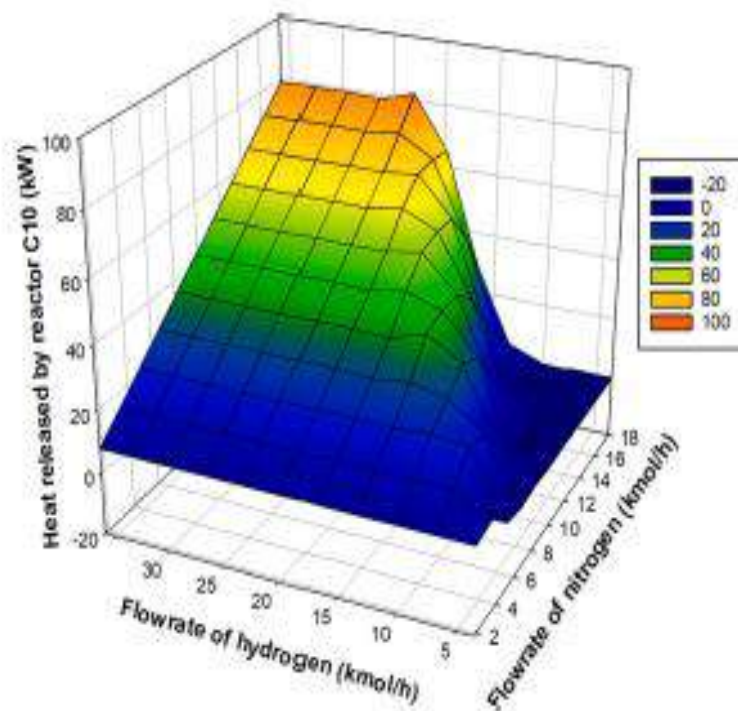


Fig. 12. Heat released by ammonia synthesis reactor C10 with change in input flowrates.

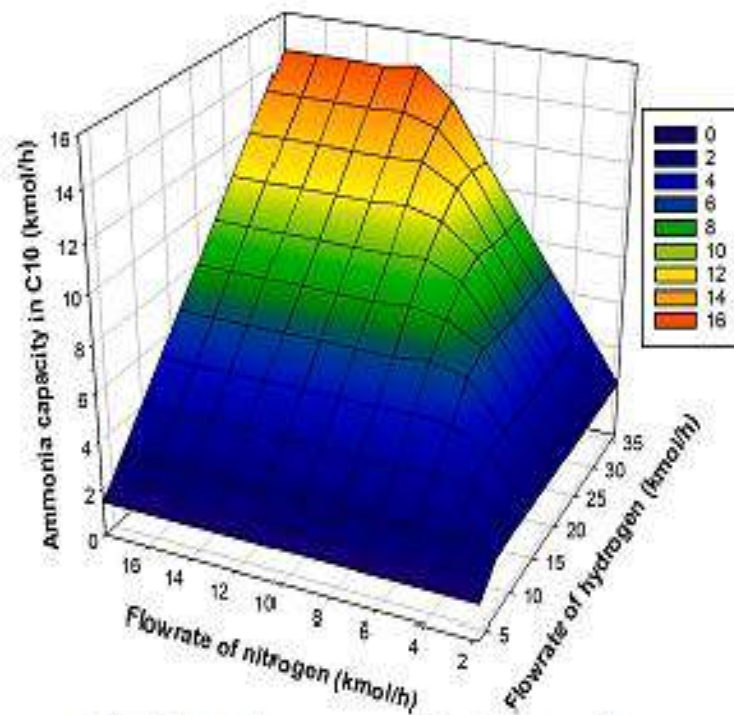


Fig. 13. Ammonia production capacities from C10 with different input flowrates.

production capacities from Gibbs reactor. Fig. 14 displays the effect of input temperature and pressure on the heat released by the ammonia synthesis reactor C10. The reactor pressure is taken on the x-axis in the range of 20 to 80 bar and the temperature is plotted on the y-axis between 370 and 470 °C and the z-axis represent the ammonia production capacities. The legends represent the ranges for ammonia flowrates

from 0 to 6 kmol/h with the difference of 1 kmol/h. It can be seen that the ammonia production faces a positive effect of the increased pressure and capacities increase from 0.79 kmol/h to 4.7 kmol/h.

The effect of the temperature and pressure is important to be investigated on the ammonia production capacities. Figs. 15 and 16 display the effect of temperature and pressure on the ammonia production

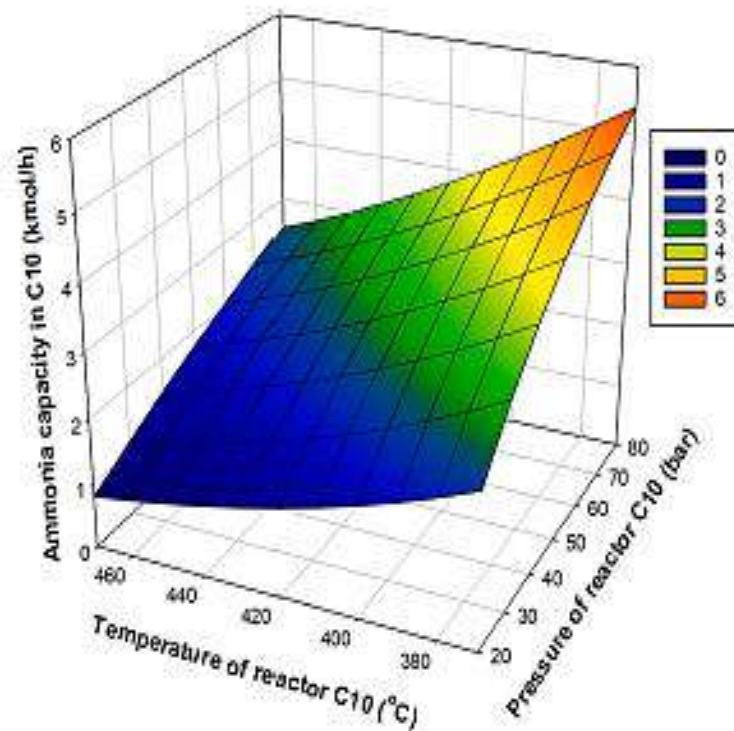


Fig. 14. Heat released by ammonia synthesis reactor C10 (Gibbs) with different input flowrates.

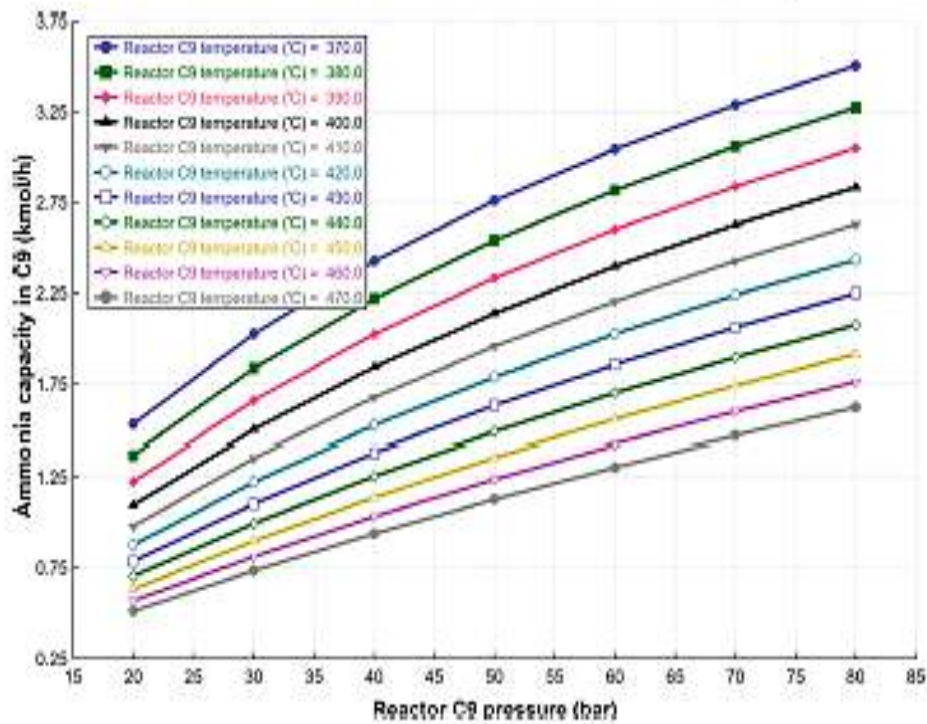


Fig. 15. Effect of reactor pressure on ammonia production capacities.

capacities. In Fig. 15, the pressure increase is taken as the main parameter with a slight increase in pressure and it can be depicted that the rise in pressure has a positive effect on the ammonia production rate. With the rise in pressure from 20 to 80 bar, the ammonia flowrate is investigated against different temperatures and found to increase from 0.47 kmol/h to 3.53 kmol/h.

Fig. 16 exhibits the effect of reactor temperature on the ammonia production capacities. In this parametric study, the temperature is taken as major and independent parameter plotted on the x-axis from 370 to 470 °C and investigated at different pressures from 20 to 80 bar. It can be seen that for each level of pressure, the ammonia production rate decreases with the rise in temperature. The ammonia production

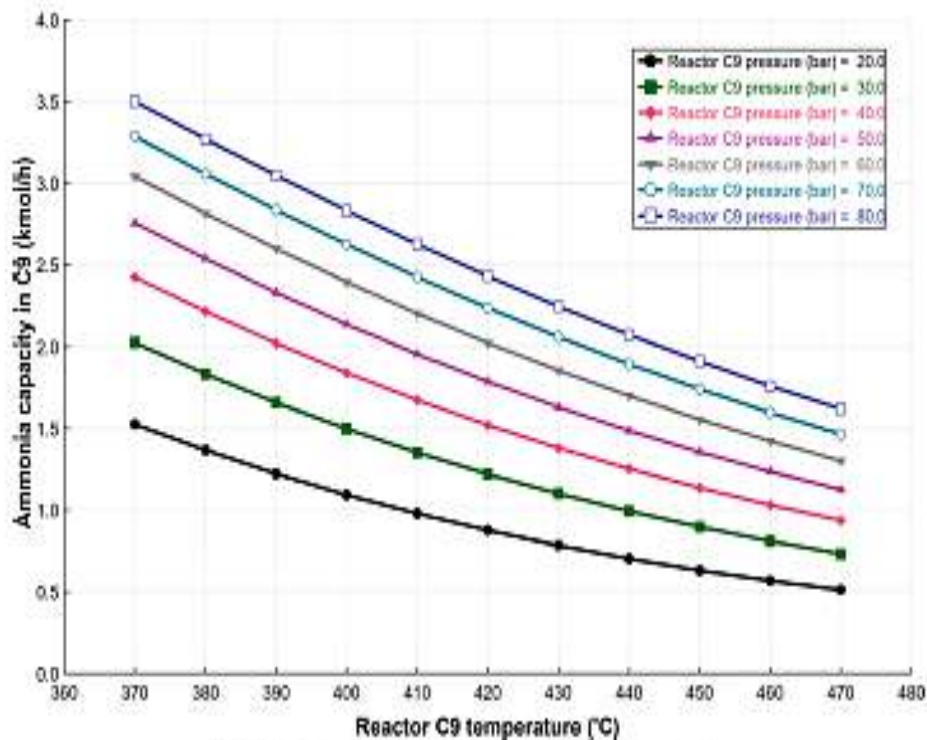


Fig. 16. Effect of reaction temperature on ammonia production capacities.

capacity drops down from 3.53 kmol/h to 0.57 kmol/h with a rise in temperature from 370 to 470 °C.

Conclusions

A new approach of cascaded ammonia synthesis using a clean hydrogen production method is proposed in this study. The hydrogen is supplied by the PEM electrolyser, PSA separates the nitrogen from the air and both are compressed and fed to the cascaded ammonia synthesis reactors. The technique of installing two reactors in series increases the ammonia conversion rate and reduces the recycle loops and the cost of reheating and repressuring. The scalability of the proposed system is possible in the existing commercial ammonia synthesis plants by eliminating the natural gas reforming and introducing renewable energy-based water electrolysis for hydrogen production and another reactor in series for cascaded ammonia synthesis to achieve high conversion rates. The Gibbs reactors were employed to investigate the pressure and temperature effects on the ammonia synthesis reaction. It was observed that with the rise in pressure from 20 to 80 bar causes the ammonia flowrate to increase from 0.47 kmol/h to 3.53 kmol/h and ammonia production capacity drops down from 3.53 kmol/h to 0.57 kmol/h with the rise in temperature from 370 to 470 °C. The energetic efficiency of the clean ammonia synthesis system is found to be 61.14% and exergonic efficiency is 65.59%. The experimental implementation of the proposed system is recommended for future studies.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.seia.2020.100725>.

References

- [1] Capell A, P. Rea I, Melkioris M, De Castro C, Carpinieri O, Mijang L. Road to fuel depletion and socio-economic ammonia: an integrated approach. *Energy* 2014;77:641–66.
- [2] Dincer I, Zamfirescu C. 2011. *Sustainable Energy Systems and Applications*. Springer, New York Dordrecht Heidelberg London. doi:10.1007/978-0-387-09861-2.
- [3] Miraltes NG, Vestriello TM. 'Green' path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34:804–30.
- [4] Polys MJ, Duenkels F. Using hydrogen and ammonia for renewable energy storage: a geographically comprehensive techno-economic study. *Comput. Chem. Eng.* 2020;136:106785.
- [5] Homan G, van Schuer G, Uren EJ. Power management and state optimization of renewable energy hydrogen production systems. *Sustain. Energy Technol. Assessments*. 2020;21:100555.
- [6] Amaralpin MGMT, da Silva SG, de Souza RFB, Bruno GI, Spinosa RF, Neto AD, et al. Direct ammonia fuel cell performance using Pt/C as anode electrocatalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014;39:5148–52.
- [7] Geisman AG. Energy analysis and pricing of an ammonia storage system. *Int. J. Energy* 2010;17:225.
- [8] Kozal Nyok S, Aytas Othman LM, Kemaoui A, Meziane L. Design and simulation of hybrid solar high-temperature hydrogen production system using both solar photovoltaic and thermal energy. *Sustain. Energy Technol. Assessments* 2014;7:279–93.
- [9] Al-Darwish M, Dincer I, Ercan MA. Heat transfer and thermodynamic analysis of a novel solid-gas thermochemical strontium chloride-ammonia thermal energy storage system. *J. Heat Transfer* 2018;140.
- [10] Giddey S, Gabel SP, Kulkarni A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012;38:14576–94.
- [11] Sánchez A, Muñiz M. Optimal ammonia production of ammonia from water and air. *J. Clean. Prod.* 2016;139:325–42.
- [12] Pérez Ortega D, Marcial D, de Oliveira Junior S. Comparative energy and economic assessment of fossil and biomass-based routes for ammonia production. *Energy Convers. Manage.* 2019;194:22–36.
- [13] International Energy Agency. Global demand for pure hydrogen, 1975–2018 - Charts - Data & Statistics - IEA. [cited 11 March 2020]. Available from: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-demand-for-pure-hydrogen-1975-2018>.
- [14] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyser plant. *Energy Convers. Manage.* 2008;49:2748–56.
- [15] Aziz M, Petrovic A, Faria Beldinika M, Wijayanta AT. Energy saving combination of N₂ production, NH₃ synthesis, and power generation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017;42:27174–83.
- [16] Bikkli S, Khatunol S, Karim ZU, Shah MT, Qureshi AH. Optimal energy recovery from ammonia synthesis in a solar thermal power plant. *Arab. J. Sci. Eng.* 2012;36:2569–77.
- [17] Cai B, Yu X, Liu S, Zhang J, Liu X, Liu C, et al. Highly selective and efficient ammonia synthesis from N₂ and H₂O via an iron-based electrocatalytic chemical cycle. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020;45:94–102.
- [18] Amra F, Sharma C, Hoadley A, Mahajan S, Ghosh A, Senoo A. Small-scale, 'greener' routes of ammonia production. *J. Clean. Prod.* 2018;199:177–92.
- [19] Zhang J, Dong Y, Wang Y, Zhu Y, Duan Y. A novel route to synthesize hydrogen storage material ammonia borane via copper (I)-ammonia complex liquid phase oxidation. *Int. J. Energy Res.* 2018;42:4005–401.
- [20] Pedicini M, Taccarone G. Comparison of different ammonia synthesis loop configurations with the aid of advanced exergy analysis. *Energy* 2017;137:404–64.
- [21] Jiao A, Miyake H, Kumar S, Ichikawa T, Egusa Y. A new synthesis route of ammonia production through hydrolysis of metal-nitride. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017;42:24887–903.
- [22] Patwardhan KV, Patwardhan AW, Galke VG, Bhaskaran M. Modeling of non-thermal ammonia-hydrogen chemical exchange column using a non-equilibrium model. *Chem. Eng. Sci.* 2007;62:4077–94.
- [23] Bagja Juerges F, Aziz M. Integrated system of thermochemical cycle of ammonia, nitrogen production, and power generation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2019;44:17525–34.
- [24] Ishaq R, Dincer I, Nadeem GP. Performance investigation of an integrated wind energy system for co-generation of power and hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018;43:6153–64.

ANEXO B. REPORTE DE LOS RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DE DWSIM

Simulation Report		Detalle	
DW SIM 6.3		Title:	MySimulation_25
		Comments:	
Object:	EC14		
Type:	Energy Stream		
Property	Value		
Energy Flow	-21449,7	kW	
Object:	EC9		
Type:	Energy Stream		
Property	Value		
Energy Flow	105539	kW	
Object:	EC12		
Type:	Energy Stream		
Property	Value		
Energy Flow	1,34198E+07	kW	
Object:	EC13		
Type:	Energy Stream		
Property	Value		
Energy Flow	159259	kW	
Object:	EC11		
Type:	Energy Stream		
Property	Value		
Energy Flow	-32804,6	kW	
Object:	EC10		
Type:	Energy Stream		
Property	Value		
Energy Flow	1,32492E+07	kW	
Object:	EC1		
Type:	Energy Stream		

Simulation Report

DW SIM 6.3

Details

Title: MySimulation_25

Comments:

Energy Flow	4266,68	kW
-------------	---------	----

Object: EC4

Type: Energy Stream

Property	Value
----------	-------

Energy Flow	53901,9	kW
-------------	---------	----

Object: EC8

Type: Energy Stream

Property	Value
----------	-------

Energy Flow	184812	kW
-------------	--------	----

Object: SP17 (Amonisco)

Type: Material Stream

Property	Value
----------	-------

Temperature	44,9961	C
-------------	---------	---

Pressure	49,7811	bar
----------	---------	-----

Mass Flow	122,62	kg/s
-----------	--------	------

Molar Flow	7,2	kmol/s
------------	-----	--------

Volumetric Flow	12870,5	L/min
-----------------	---------	-------

Density (Mixture)	571,631	kg/m ³
-------------------	---------	-------------------

Molecular Weight (Mixture)	17,0305	kg/kmol
----------------------------	---------	---------

Specific Enthalpy (Mixture)	-1129,71	kJ/kg
-----------------------------	----------	-------

Specific Entropy (Mixture)	-4,93597	kJ/(kg.K)
----------------------------	----------	-----------

Molar Enthalpy (Mixture)	-19409,9	kJ/kmol
--------------------------	----------	---------

Molar Entropy (Mixture)	-84,0622	kJ/(kmol.K)
-------------------------	----------	-------------

Thermal Conductivity (Mixture)	0,433647	W/(m.K)
--------------------------------	----------	---------

Object: SP18

Type: Material Stream

Property	Value
----------	-------

Simulation Report

DW SIM 6.3

Details

Title: MySimulation_25

Comments:

Temperature	10	C
Pressure	50	bar
Mass Flow	10623	kg/s
Molar Flow	1255,47	kmol/s
Volumetric Flow	3,59341E+07	L/min
Density (Mixture)	17,7374	kg/m ³
Molecular Weight (Mixture)	8,46132	kg/kmol
Specific Enthalpy (Mixture)	-59,5417	kJ/kg
Specific Entropy (Mixture)	-3,0591	kJ/(kg.K)
Molar Enthalpy (Mixture)	-503,802	kJ/kmol
Molar Entropy (Mixture)	-25,884	kJ/(kmol.K)
Thermal Conductivity (Mixture)	0,134544	W/(m.K)

Object: SP1 (Nitrógeno)

Type: Material Stream

Property	Value	
Temperature	30	C
Pressure	5	bar
Mass Flow	100,848	kg/s
Molar Flow	3,6	kmol/s
Volumetric Flow	1,0877E+06	L/min
Density (Mixture)	5,86302	kg/m ³
Molecular Weight (Mixture)	28,0134	kg/kmol
Specific Enthalpy (Mixture)	3,88339	kJ/kg
Specific Entropy (Mixture)	-0,460213	kJ/(kg.K)
Molar Enthalpy (Mixture)	108,787	kJ/kmol
Molar Entropy (Mixture)	-12,8921	kJ/(kmol.K)
Thermal Conductivity (Mixture)	0,0257783	W/(m.K)

Object: SP2

Type: Material Stream

Property	Value	
Temperature	70,7191	C
Pressure	7	bar
Mass Flow	100,848	kg/s
Molar Flow	3,6	kmol/s
Volumetric Flow	882679	L/min

Simulation Report

DW SIM 6.3

Details

Title: MySimulation_25

Comments:

Molar Entropy (Mixture)	-12,0177	kJ/(kmol.K)
Thermal Conductivity (Mixture)	0,0286269	W/(m.K)

Object: SP5 (Hidrógeno)

Type: Material Stream

Property	Value	
Temperature	25,0627	C
Pressure	2	bar
Mass Flow	21,7715	kg/s
Molar Flow	10,8	kmol/s
Volumetric Flow	8,03753E+06	L/min
Density (Mixture)	0,162524	kg/m3
Molecular Weight (Mixture)	2,01588	kg/kmol
Specific Enthalpy (Mixture)	0,55	kJ/kg
Specific Entropy (Mixture)	-2,80487	kJ/(kg.K)
Molar Enthalpy (Mixture)	1,10873	kJ/kmol
Molar Entropy (Mixture)	-5,65428	kJ/(kmol.K)
Thermal Conductivity (Mixture)	0,177983	W/(m.K)

Object: SP6

Type: Material Stream

Property	Value	
Temperature	196,29	C
Pressure	7	bar
Mass Flow	21,7715	kg/s
Molar Flow	10,8	kmol/s
Volumetric Flow	3,6199E+06	L/min
Density (Mixture)	0,360864	kg/m3
Molecular Weight (Mixture)	2,01588	kg/kmol
Specific Enthalpy (Mixture)	2476,35	kJ/kg
Specific Entropy (Mixture)	-1,42301	kJ/(kg.K)
Molar Enthalpy (Mixture)	4992,03	kJ/kmol
Molar Entropy (Mixture)	-2,86361	kJ/(kmol.K)
Thermal Conductivity (Mixture)	0,253305	W/(m.K)

Object: SP7

Type: Material Stream

Simulation Report

DW SIM 6.3

Details

Title: MySimulation_25

Comments:

Molar Entropy (Mixture)	0	kJ/(kmol.K)
Thermal Conductivity (Mixture)	0	W/(m.K)

Object: SP14
Type: Material Stream

Property	Value	
Temperature	10	C
Pressure	50	bar
Mass Flow	10644,3	kg/s
Molar Flow	1256,73	kmol/s
Volumetric Flow	3,59646E+07	L/min
Density (Mixture)	17,758	kg/m ³
Molecular Weight (Mixture)	6,46988	kg/kmol
Specific Enthalpy (Mixture)	-59,6047	kJ/kg
Specific Entropy (Mixture)	-3,04974	kJ/(kg.K)
Molar Enthalpy (Mixture)	-504,844	kJ/kmol
Molar Entropy (Mixture)	-25,831	kJ/(kmol.K)
Thermal Conductivity (Mixture)	0,134433	W/(m.K)

Object: SP15
Type: Material Stream

Property	Value	
Temperature	10	C
Pressure	50	bar
Mass Flow	122,62	kg/s
Molar Flow	7,2	kmol/s
Volumetric Flow	11767,6	L/min
Density (Mixture)	625,206	kg/m ³
Molecular Weight (Mixture)	17,0305	kg/kmol
Specific Enthalpy (Mixture)	-1314,64	kJ/kg
Specific Entropy (Mixture)	-6,51799	kJ/(kg.K)
Molar Enthalpy (Mixture)	-22369	kJ/kmol
Molar Entropy (Mixture)	-93,9742	kJ/(kmol.K)
Thermal Conductivity (Mixture)	0,513896	W/(m.K)

Simulation Report

DW SIM 6.3

Details

Title: MySimulation_25

Comments:

Object: C10

Type: Equilibrium Reactor

Property	Value	
Pressure Drop	0	bar
Calculation Mode	G6	
Initial Gibbs Energy	8,71266E+06	KW
Final Gibbs Energy	8,69793E+06	KW
Hydrogen: Conversion	0,0994875	%
Nitrogen: Conversion	0,100595	%
Ammonia: Conversion	-∞	%
Síntesis de amoniaco: Extent	0,313748	kmol/s

Object: C11

Type: Equilibrium Reactor

Property	Value	
Pressure Drop	0	bar
Calculation Mode	G6	
Initial Gibbs Energy	1,40459E+07	KW
Final Gibbs Energy	1,40168E+07	KW
Hydrogen: Conversion	0,0994865	%
Nitrogen: Conversion	0,100595	%
Ammonia: Conversion	-99,8995	%
Síntesis de amoniaco: Extent	0,313432	kmol/s

ANEXO C. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DE DWSIM

Validación [RX Equilibrio] - Excel

Archivo Inicio Insertar Diseño de página Fórmulas Datos Revisar Vista ACROBAT Power Pivot ¿Qué desea

Tabla dinámica Tablas dinámicas recomendadas Tabla de imágenes Imágenes en línea Ilustraciones Tienda Mis complementos Gráficos recomendados Gráfico dinámico Mapa 3D Paseos

S25

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	DWSIM	Temperature	Pressure	Molar Flow	Specific Enthalpy	Specific Entropy						ERROR	Temperater	Presser	Molar Flow	Specific Enthalpy	Specific Entropy
2	SP1	30	5	3,6	3,88339	-0,4602						SP1	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00
3	SP2	70,7191	7	3,6	46,1913	-0,429						SP2	2,32	0,00	0,00	3,71	1,21
4	SP4	70,7191	7	3,6	46,1913	-0,429						SP4	2,32	0,00	0,00	3,71	1,21
5	SP5	25,0627	2	10,8	0,55	-2,8043						SP5	0,25	0,00	0,00	0,00	0,06
6	SP6	196,23	7	10,8	2476,35	-1,423						SP6	3,40	0,00	0,00	4,00	18,02
7	SP8	196,23	7	10,8	2476,35	-1,423						SP8	3,40	0,00	0,00	4,00	18,02
8	SP9	164,748	7	14,4	477,674	0,41886						SP9	3,26	0,00	0,00	3,98	2282,05
9	SP10	593,554	50	14,4	1984,87	0,88055						SP10	4,80	0,00	0,00	4,39	53,26
10	SP11	350	50	14,4	1124,16	-0,2845						SP11	0,00	0,00	0,00	0,17	60,89
11	SP12	370	50	1257,35	1201,52	-0,1835						SP12	0,00	0,00	3691,59	180,11	88,45
12	SP13	370	50	1256,73	1201,14	-0,1739						SP13	0,00	0,00	4263,65	3759,78	32,17
13	SP14	10	50	1256,73	-59,605	-3,0497						SP14	0,00	0,00	4263,65	95,70	45,91
14	SP15 (Líquido)	10	50	7,2	-1314,6	-5,518						SP15	0,00	0,00	0,00	67,21	51,26
15	SP16	10	50	1255,47	-59,542	-3,0591						SP16	0,00	0,00	5712,36	10,73	11,69
16	SP17	44,9961	49,7811	7,2	-1139,7	-4,936						SP17	0,01	1,80	0,00	70,28	183,61
17	UNIDADES	C	bar	kmol/s	kJ/kg	kJ/kg.K											
18																	
19																	
20	REFERENTE	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Molar flow rate (kmol/s)	Specific Enthalpy (kJ/Kg)	Specific Entropy (kJ/Kg.K)											
21																	
22	SP1	30	5	3,6	3,89	-0,4602											
23	SP2	72,4	7	3,6	47,97	-0,4239											
24	SP4	72,4	7	3,6	47,97	-0,4239											
25	SP5	25	2	10,8	0,55	-2,8067											
26	SP6	203,2	7	10,8	2579,65	-1,2058											
27	SP8	203,2	7	10,8	2579,65	-1,2058											
28	SP9	170,3	7	14,4	497,48	0,0175											
29	SP10	629,5	50	14,4	2089,19	0,55291											
30	SP11	350	50	14,4	1125,04	-0,7275											
31	SP12	370	50	31,5	428,95	-1,5838											
32	SP13	370	50	28,8	-32,82	-2,2963											
33	SP14	10	50	28,8	-1386,6	-5,6383											
34	SP15	10	50	7,2	-4009	-11,321											
35	SP16	10	50	21,6	-53,77	-3,4639											
36	SP17	45	48,9	7,2	-3834,6	-1,7404											
37	Nota: los valores de azul son los parámetros ingresados al simulador.																
38																	
39																	
40																	

$$E(\%) = \frac{V_{deseado} - V_{experimental}}{V_{deseado}}$$

NOTA: Los flujos volumétricos fueron validados manualmente, ya que el referente no proporciona los valores correctos. Los valores en verde indican que los resultados fueron validados manualmente. Los valores en azul se sobreescriben.

REFERENTE NOTAS **VALIDACIÓN** Flujo Volumétrico Entalpía Entropía Eficiencia (+)

Listo



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE
CHIMBORAZO



DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS DEL APRENDIZAJE
UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y DOCUMENTAL

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 24 / 08 / 2021

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Jimena Alexandra Macas Macas
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Ingeniería Química
Título a optar: Ingeniera Química
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Leonardo Medina Ñuste MSc.



1479-DBRA-UTP-2021