

# Amoníaco Verde: producción sostenible a partir de Hidrógeno Renovable

## Green Ammonia: sustainable production from Renewable Hydrogen

Marisa Morais <sup>(1)(2)</sup>, Omar Degaetani <sup>(1)</sup> y Carla Del Puerto <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidad Nacional de La Matanza

<sup>(2)</sup> mmorais@unlam.edu.ar

### Resumen:

El artículo aborda el aprovechamiento de fuentes renovables de energía, centrándose en el hidrógeno y el amoníaco como vectores energéticos clave. El hidrógeno, generado principalmente por electrólisis de agua, ofrece una alternativa limpia a los combustibles fósiles, aunque su almacenamiento presenta desafíos debido a su baja densidad energética. El amoníaco, derivado del hidrógeno renovable, se destaca como un prometedor portador de energía debido a su alta densidad energética y su uso potencial en el almacenamiento a largo plazo y transporte. Además, el amoníaco juega un papel crucial en la producción de fertilizantes, lo que afecta significativamente la seguridad alimentaria global. La transición hacia la producción de "amoníaco verde" ofrece beneficios como la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, independencia de los precios internacionales del gas natural y mitigación de la intermitencia en la generación de energía renovable.

**Abstract:**

The article addresses the use of renewable energy sources, focusing on hydrogen and ammonia as key energy vectors. Hydrogen, generated primarily by water electrolysis, offers a clean alternative to fossil fuels, although its storage presents challenges due to its low energy density.

Hydrogen, generated primarily by water electrolysis, offers a clean alternative to fossil fuels, although its storage presents challenges due to its low energy density. Ammonia, derived from renewable hydrogen, stands out as a promising energy carrier due to its high energy density and potential use in long-term storage and transportation. Additionally, ammonia plays a crucial role in fertilizer production, significantly affecting global food security. The transition towards the production of "green ammonia" offers benefits such as the reduction of CO<sub>2</sub> emissions, independence from international natural gas prices and mitigation of intermittency in renewable energy generation.

**Palabras Clave:** *Amoníaco, hidrógeno verde, energía renovable*

**Key Words:** *Ammonia, green hydrogen, renewable energy*

## I. CONTEXTO

### Aprovechamiento de fuentes renovables de energía

La crisis energética y ambiental que asedia al planeta nos obliga a pensar en nuevas maneras de producir y almacenar la energía. El principal problema que se presenta a la hora de pensar una fuente de energía es su posibilidad de ser almacenada. La segunda está asociada al costo, que depende de su disponibilidad y condiciones de almacenamiento y la tercera es su inocuidad. La nueva manera de almacenar energía química para ser transformada en trabajo es el hidrógeno. El hidrógeno es un vector energético que no genera GEI (gases de efecto invernadero, principalmente CO<sub>2</sub>) durante su combustión para obtener energía y agua (como vapor) como producto. El hidrógeno presenta otras ventajas con respecto a otros combustibles: amplio rango de inflamabilidad, baja energía de ignición permite altas presiones de trabajo y además es atractivo por su alto poder calorífico (120 MJ/kg). Sin embargo, es difícil de almacenar. El hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles o de fuentes renovables mediante electrólisis, gasificación, etc. El costo del hidrógeno es relativamente alto, unos 35 \$/GJ, principalmente debido al costo de compresión y separación (especialmente cuando se produce a partir de syngas) [2]. Dadas estas problemáticas, el objetivo del presente trabajo es el planteo de alternativas y modificaciones posibles al proceso de Haber-Bosch.

## II. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno se puede producir a través de tres rutas. La ruta tradicional mediante el craqueo de combustibles fósiles volátiles, como el gas natural, mediante el reformado al vapor de este. Esta técnica está presente en el proceso Haber-Bosch tradicional de producción de amoníaco. Existen otras dos rutas consideradas sostenibles por la ausencia del uso de combustibles fósiles en su obtención. Una de ellas es mediante la aplicación de electrólisis del agua a partir de energías renovables, que es la que se tratará en este artículo. La tercera y última está referida a

rutas biológicas, como la fermentación, que hoy en día se encuentra en desarrollo y es poco rentable por la baja producción de hidrógeno que aporta. El uso del hidrógeno en condiciones estándar no es eficiente debido a su baja densidad energética volumétrica, que es muy baja, del orden de 3Wh/L, generando numerosas desventajas en su almacenamiento. Necesita de una elevada compresión, de alrededor de 700bar en un vehículo de hidrógeno, para que su almacenamiento sea efectivo. Para encontrarlo en fase líquida, tiene que ser enfriado hasta unos -250°C, por lo que se plantean otras alternativas en almacenamiento de hidrógeno para almacenamientos a largo plazo o para transporte de largas distancias, aquí es donde el amoníaco toma su papel de energycarrier o vector energético [3].

Teniendo en cuenta los estudios de ciclo de vida de Bicer, cambiar el método de producción de hidrógeno del metano a la hidro-electrólisis reduce las emisiones de CO<sub>2</sub> de 1,5 a 0,38 tn CO<sub>2</sub>/tn NH<sub>3</sub>, [1], [4].

Por su densidad energética, capacidad de descomposición total y parcial a H<sub>2</sub> e incluso uso como combustible, el amoníaco generado a partir de H<sub>2</sub> renovable se convierte en un carrier de H<sub>2</sub> muy prometedor para el futuro. El amoníaco de origen renovable a partir de hidrógeno procedente de electrólisis de agua, junto con la intermitencia en la generación eléctrica en parques de centrales renovables y el tamaño típico de estas centrales, supone requerimientos añadidos que necesitan de alternativas al proceso tradicional de producción de amoníaco Haber-Bosch, con el fin de avanzar hacia la producción sostenible de amoníaco con emisiones libres de GEI.

Si consideramos la situación en Argentina, durante el año 2021 el precio del amoníaco tuvo un aumento significativo producto de las alzas en el precio del gas natural, el cual a su vez ha aumentado de manera importante su precio en los últimos meses debido a factores como el COVID-19, el aumento en la demanda energética, y más recientemente la guerra entre Ucrania y Rusia. [5].

La importancia del amoníaco, además de su uso en el almacenamiento de hidrógeno, radica en la fabricación de fertilizantes. La fabricación de estos fertilizantes permite sostener

aproximadamente un 48% de la población mundial [4] gracias a sus efectos sobre los terrenos arados, aportando nutrientes al suelo y permitiendo así un mayor desarrollo de la cosecha. Dado que el costo del gas natural puede representar hasta el 90 por ciento del costo de la producción de amoníaco [6], la volatilidad de los precios en los mercados de gas natural se propaga a la industria de los fertilizantes y, posteriormente, a los precios de los alimentos

(Figura 1), lo que contribuye a la inestabilidad en los mercados agrícolas [7]. Desvincular la producción de fertilizantes de los mercados de gas natural ayudaría a disminuir los precios de los fertilizantes y, de este modo, a aliviar la presión en los mercados de alimentos globales. Argentina podría promover el desarrollo de la producción de amoníaco verde como parte de una estrategia más amplia para impulsar la descarbonización y el desarrollo sostenible en el país.

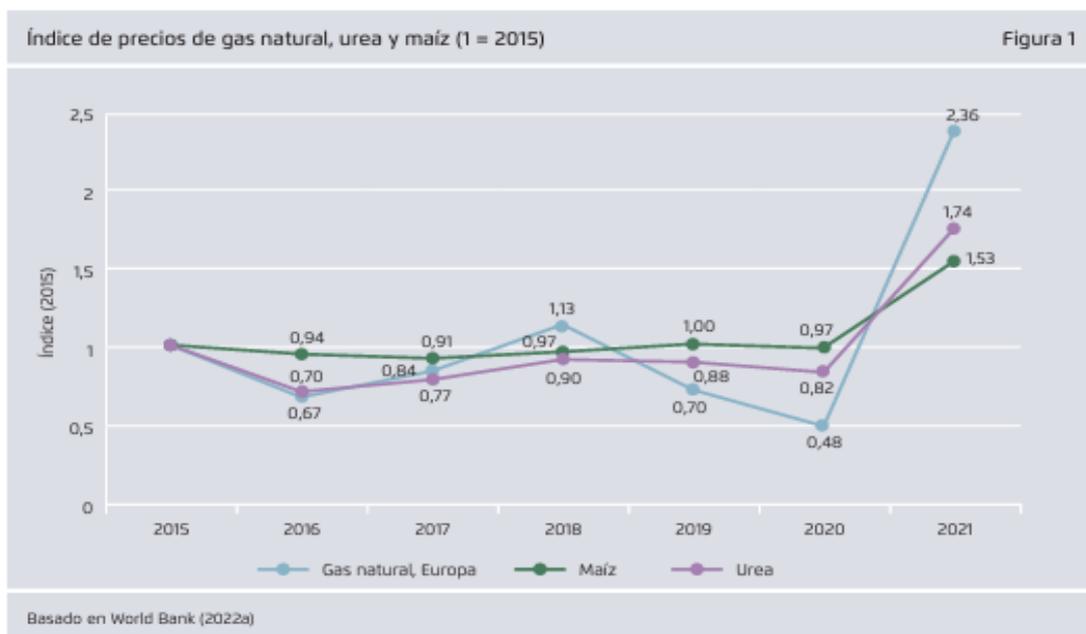


Figura 1. Relación de los precios del gas natural, de la urea y del maíz.

### III. MÉTODOS

Por lo tanto, la producción de amoníaco verde como forma de almacenamiento de hidrógeno sería la solución para varios problemas:

- Reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>.
- Posibilidad de almacenamiento de energía de una manera más eficiente.
- Independencia del precio internacional del gas metano en la producción de alimentos.
- Control de la intermitencia de la generación de hidrógeno con celdas fotovoltaicas.

#### Ventajas del amoníaco como vector energético

El amoníaco es una sustancia alcalina, incolora y con un fuerte olor. Este compuesto es considerado un combustible más barato en comparación con otros combustibles convencionales, como podrían ser la gasolina, el gas natural, metanol o hidrógeno [3]. Esta sustancia se caracteriza por su elevada densidad energética volumétrica (12.7 MJ/L), mayor que la del hidrógeno líquido (8.49 MJ/L) o hidrógeno comprimido a 700bar y temperatura ambiente (4.5 MJ/L). Su temperatura de ebullición a presión atmosférica es -33.4°C. Cuenta con un elevado calor de reacción o combustión, con un valor de 11.2 MJ/L, también superior al del

hidrógeno, 8.58 MJ/L. Se disipa fácilmente en la atmósfera, debido que su densidad es menor que la del aire (1,7 veces menor), lo cual minimiza las probabilidades de explosión y riesgo de incendios en caso de fuga. También cuenta con una temperatura de autoignición elevada (650°C) en comparación con el resto de combustibles (520°C), lo cual disminuye posibles riesgos. Sin embargo, es una sustancia muy delicada para la vida humana. Su toxicidad es hasta tres veces mayor que en el caso de otros combustibles como el metanol o la gasolina [3]. Una concentración de 300 ppm es suficiente para atentar contra la salud del ser humano. Algunos de los problemas y retos que presenta esta sustancia y que habrá que abordar, es su estrecho rango de inflamabilidad en lo que a concentración se refiere, que se encuentra entre el 15 y el 27% tanto para aire seco como aire húmedo. Esto presenta ventajas en su almacenamiento, ya que se trata de amoníaco 100% puro, y para esta concentración no es inflamable.

#### IV. RESULTADOS

##### Producción de amoníaco verde

Analizando el proceso para la fabricación de amoníaco, debemos considerar tres cuestiones. La primera radica en la alta energía del enlace triple  $N \equiv N$  (946 KJ/mol), la segunda es la baja velocidad de la reacción a bajas temperaturas (dado que su energía de activación es elevada, del orden de 230 -420 KJ/mol) y la tercera es encontrar la temperatura y la presión óptimas para maximizar el rendimiento. Dado que se trata de una reacción exotérmica, la constante de equilibrio de la reacción aumenta al disminuir la temperatura, siendo la óptima de -53°C (la ecuación de Van'tHoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Pero a esa temperatura la cinética de la reacción muestra que la reacción es muy lenta. Por lo tanto, se trabaja a 500°C empleando un catalizador para favorecer la ruptura de la molécula de  $N_2$  (la energía de activación disminuye a 120 KJ/mol).

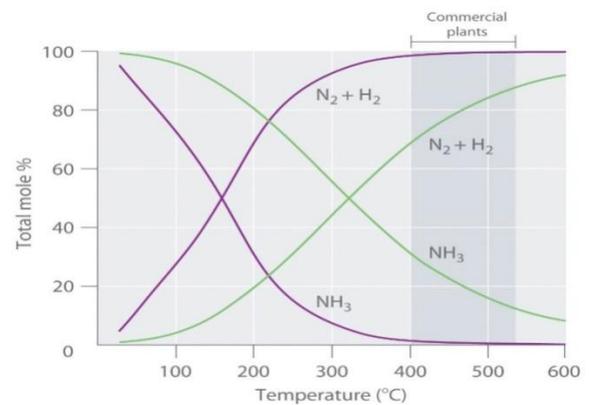
Por último, si consideramos la expresión de la constante de equilibrio para la reacción:

$$K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{[X_{NH_3}]^2}{[X_{N_2}] \cdot [X_{H_2}]^3 P_T^2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

por lo tanto

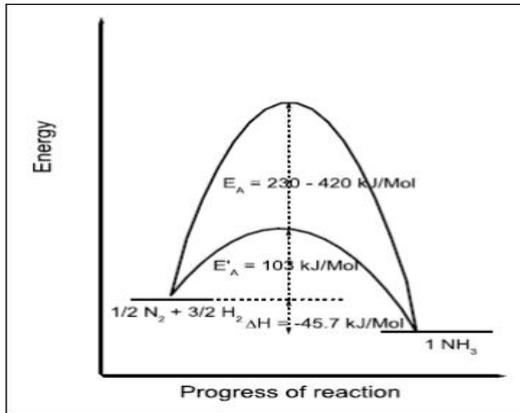
$$K_p \cdot P_T^2 = \frac{[X_{NH_3}]^2}{[X_{N_2}] \cdot [X_{H_2}]^3} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Dado que  $K_p \cdot P_T^2$  debe ser lo más grande posible, se trabaja a una presión de 200 atm.



**Figura 2.** Efecto de la temperatura y presión sobre la composición de equilibrio de dos sistemas que originalmente contuvieron una mezcla 3:1 de hidrógeno y nitrógeno.

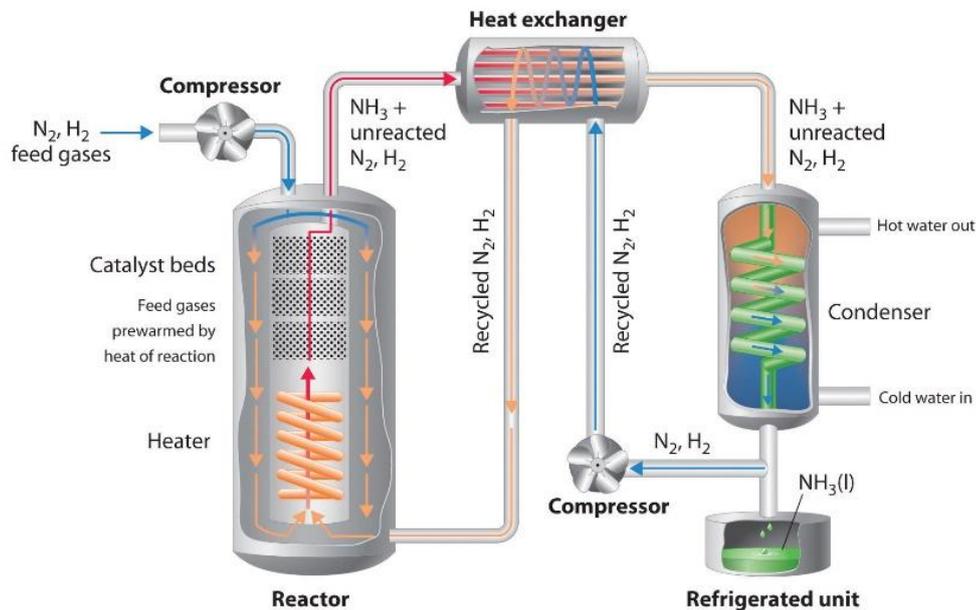
En la figura podemos observar que, a todas las temperaturas, la presión total en los sistemas fue inicialmente de 4 atm (curvas moradas) o 200 atm (curvas verdes). Se destaca la dramática disminución en la proporción de  $NH_3$  en equilibrio a temperaturas más altas en ambos casos, así como el gran aumento en la proporción de  $NH_3$  en equilibrio a cualquier temperatura para el sistema a mayor presión (verde) versus menor presión (púrpura). Las plantas comerciales que utilizan el proceso Haber-Bosch para sintetizar amoníaco a escala industrial operan a temperaturas de 400°C—530°C (indicadas por la banda gris más oscura) y presiones totales de 130—330 atm.



**Figura 3.** Efecto de los catalizadores en la  $E_a$  de la formación del amoníaco.

La razón es la altísima energía de activación (Figura 3). Sin embargo, al emplear catalizadores, se logra disminuir la energía de activación y, por lo tanto, aumentar la velocidad de la reacción [11].

#### Modificaciones al proceso de Haber – Bosch (HB)



**Figura 4.** Modificaciones realizadas al proceso Haber – Bosch tradicional

Las modificaciones que se plantean realizar en el proceso Haber- Bosch se esquematizan en la figura 4. El análisis se centrará en el empleo de H<sub>2</sub> verde y la reutilización del calor absorbido por el agua de enfriamiento en el condensador.

Debemos discutir cuáles podrían ser las modificaciones a realizar al proceso HB con el objetivo de reducir emisiones de CO<sub>2</sub>.

- Producir hidrógeno verde.
- Encontrar el catalizador para optimizar disminución de la temperatura. En la actualidad se está estudiando el uso de rutenio como catalizador promovido por cesio disperso en un soporte de sílice mesoporoso de alta superficie (CNT) [8].

- Reutilizar el calor generado (absorbido por una corriente de agua) al condensar el amoníaco a la salida del reactor.

El proceso HB es muy ineficiente energéticamente. Aproximadamente cada tonelada métrica de amoníaco contiene 5 MWh

de potencia, y para el proceso de producción, las plantas más eficientes requieren de más de 10 MWh por cada tonelada métrica de amoníaco, por lo que la eficiencia en este sentido no alcanza ni el 50% (Figura 4, [13]).

En el siguiente cuadro se resumen las modificaciones en el proceso HB

**Tabla 1.** Modificaciones en el proceso HB

Problemas en la síntesis de NH <sub>3</sub>	¿Cómo se soluciona?
Emite el 1,3% del CO <sub>2</sub> mundial	Obteniendo H <sub>2</sub> por electrólisis del agua
El enlace triple N≡N es muy energético, su ruptura requiere mucha energía	Usando catalizadores. Pero estos se envenenan con frecuencia. Investigar nuevos catalizadores
Requiere mucha energía la condensación de NH <sub>3</sub>	Reutilizar el calor extraído en este proceso
La reacción química es reversible y tiene un rendimiento bajo (10 – 15%). Al ser exotérmica, a altas temperaturas su rendimiento es bajo, pero la reacción es rápida. A altas presiones el equilibrio se desplaza hacia los productos (porque se genera menor número de moles gaseosos que en los reactivos)	Trabajar a altas temperaturas, reutilizar los reactivos en el reactor y trabajar a altas presiones
Alto costo de almacenamiento del amoníaco	Integración de planta productora de amoníaco y fertilizantes

El otro elemento necesario para la producción de amoníaco es el nitrógeno, que se obtiene directamente a partir del aire. El aire está formado básicamente por 78.08% (v/v) de nitrógeno, 20.95% de oxígeno, 0.93% de argón y otros gases nobles en menor cantidad. Para separar el nitrógeno del resto de componentes se hace uso de una unidad de separación de aire mediante tres métodos distintos. El primero se conoce como separación criogénica del aire y es el más empleado debido a la madurez de la tecnología y el menor costo [12].

#### Almacenamiento de amoníaco

El amoníaco normalmente se puede almacenar en estado líquido o gaseoso, para esto se puede optar entre las siguientes opciones [9]:

- Almacenamiento refrigerado a presión atmosférica en estado líquido (-33°C y 1 bar);
- Almacenamiento presurizado a temperatura ambiente en estado líquido (30 bar y temperatura máxima de 50°C);
- Almacenamiento refrigerado a baja presión en estado líquido (< 10 bar);
- Almacenamiento a baja presión y temperatura ambiente en estado gaseoso (< 10 bar). Es importante tener en cuenta que el almacenamiento de amoníaco en estado gaseoso va a necesitar tanques de mayor volumen para almacenar la misma cantidad que en los casos de almacenamiento en estado líquido. Esto se debe a que la densidad depende directamente de la presión y temperatura a la cual se encuentre el fluido (tablas de vapor de NH<sub>3</sub>, Figura 6)

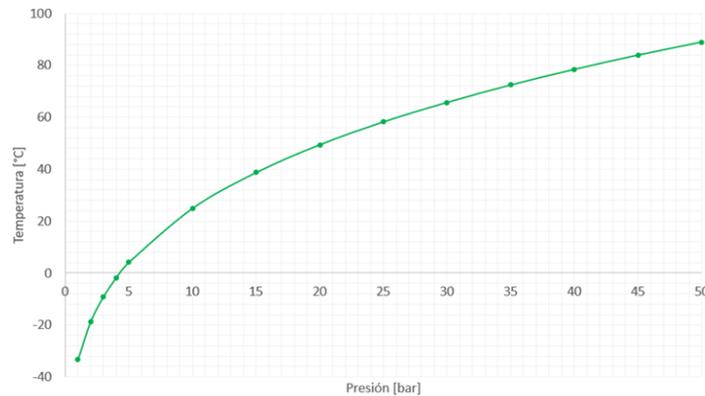


Figura 6. Curva de presión de vapor del amoníaco

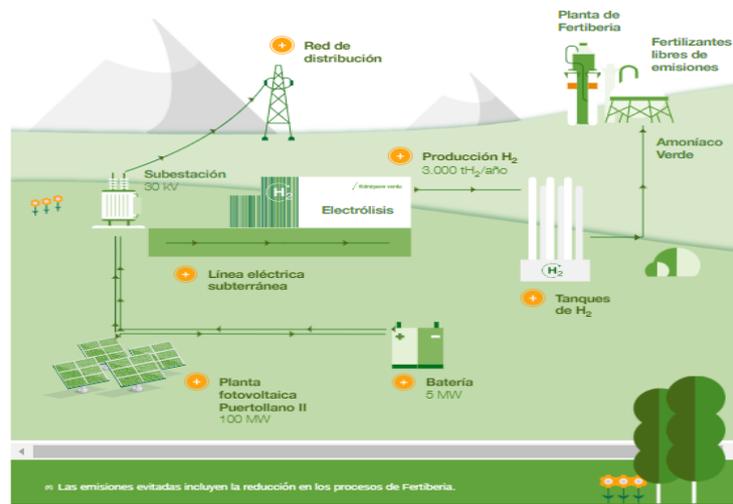


Figura 7. Planta integrada en Puertollano, España

### Recuperación del calor transferido al agua de enfriamiento

Se podría incorporar la corriente de agua de 80°C [10] proveniente del enfriamiento del amoníaco, alimentar a una turbina en un ciclo de Rankine para obtener energía eléctrica. El ahorro de combustible fósil, se podría calcular suponiendo que, al ingresar el agua precalentada a 80°C y estimando que se emplean 85 Tn de H<sub>2</sub>O de refrigeración por cada tonelada de NH<sub>3</sub> producido. Se ahorra 85000 Kg H<sub>2</sub>O.  $\frac{Kcal}{kg \cdot ^\circ C} \cdot 60^\circ C = 5100000 \frac{Kcal}{Tn NH_3}$  (estimando la entrada de agua a 20°C).

Dado que la reacción de combustión del metano es  $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$  se observa que se obtiene 1 mol de CO<sub>2</sub> (44g) por cada mol de CH<sub>4</sub> (16 g) consumido, considerando ideal a la reacción.

Si consideramos que el calor de combustión del metano es 802 kJ/mol (191,86 Kcal/mol), se estaría evitando la quema de  $26582 \frac{moles CO_2}{Tn NH_3} = 1169603 \frac{Kg CO_2}{Tn NH_3} = 1169,6 \frac{Tn CO_2}{Tn NH_3}$  en la caldera del ciclo de Rankine.

## V. CONCLUSIONES

Se puede concluir que el almacenamiento del NH<sub>3</sub> líquido implica gastos en refrigeración y el almacenamiento del NH<sub>3</sub> en estado gaseoso requiere recipientes más grandes y más costosos, ya que el gas estará sometido a altas presiones.

Por lo tanto, una de las maneras de ahorrar en almacenamiento sería utilizar el amoníaco producido para la fabricación de urea u otro fertilizante. (Figura 7, [14])

Considerando que por el proceso HB se requieren  $3 \cdot 10^{10} \frac{J}{TnNH_3}$  y la producción de NH<sub>3</sub> verde, requiere  $3,6 \cdot 10^{10} \frac{J}{TnNH_3}$  [2], desde el punto de vista energético es conveniente la segunda tecnología, ya que permite evitar 1,12 tnCO<sub>2</sub>/tnNH<sub>3</sub> producido [2].

En futuras investigaciones se propone la integración de la planta de producción de amoníaco verde con una que produzca urea (u otro fertilizante nitrogenado) y la mejora de los catalizadores con el objetivo de disminuir la temperatura en el reactor.

## VI. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

- [1] J. Brizuela Dorado. *Estudio de procesos para la producción de amoníaco a partir de H<sub>2</sub> obtenido mediante electrólisis desde recursos renovables*. Universidad de Valladolid. Escuela de ingenierías industriales. Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica Olmedo Gómez, Henar Fundación CIDAUT Valladolid, 2022.
- [2] J. M. Guisado Falante. *Análisis de nuevas tecnologías para la obtención de materias primas para amoníaco*. Tesis de maestría. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla, 2022. <https://hdl.handle.net/11441/142859>
- [3] A. TriWijayantaAziz y A. B. D. Nandiyanto. *Ammonia as effective hydrogen storage: A review on production, storage and utilization*, Energies (Basel), vol. 13, n.o 12, jun. 2020, doi: 10.3390/en13123062. <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/12/3062>
- [4] R. M. Nayak-Luke, Z. Cesaro, y R. Bañares-Alcántara. *Pathways for Green Ammonia*, en *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*, Elsevier, 2021, pp. 27-39. doi: 10.1016/b978-0-12-820560-0.00003-5. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/qi/d3qi01557b>.
- [5] F. Barrera y P. Hauser (AgoraEnergyTransition). *Argentina como centro de producción de amoníaco verde Una estrategia de desarrollo novedosa para abordar las crisis energética y climática globales.09\_H2\_Introduction\_PtX\_Argentina /AET\_286\_Argentina-centro-produccion-amoníaco-verde\_WEB.pdf*.
- [6] P. Kenkel. *Causes of Fertilizer Price Volatility*, Bill Fitzwater Cooperative Chair, Oklahoma State University, 2017. <https://extension.okstate.edu/fact-sheets/print-publications/agec/causes-offertilizer-price-volatility-agec-261.pdf>
- [7] UçakHarun, Ari Yakup, YelgenEsin. *The volatility connectedness among fertilizers and agricultural crop prices: Evidence from selected main agricultural products*, Agricultural Economics – Czech, 68: 348–360, 2022. [https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/147\\_2022-AGRICECON.pdf](https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/147_2022-AGRICECON.pdf)
- [8] B. Wang, L. Yao, G. Xu, X. Zhang, D. Wang, X. Shu, J. Lv y Y. C. Wu *Highly efficient photoelectrochemical synthesis of ammonia using plasmon-enhanced black silicon under ambient conditions*. ACS Applied Materials and Interfaces: 12, 18, 20376–20382, 2020. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32271001/> <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00881>
- [9] J. M. Lema Rodicio. *La química ha contribuido de forma extraordinaria al progreso de la humanidad - Faro de Vigo*, 2016. <https://www.farodevigo.es/sociedad/2016/05/26/juan-manuel-lemarodicio-quimica-16615038.html> (accedido jun. 11, 2022).]
- [10] M. Navarro. *Estudio de prefactibilidad técnica y económica de una planta de*

- amoniaco*. Universidad Católica de Valparaíso, Chile, 2008.
- [11] S. San Martín Soto. *Vías de reducción de nitrógeno con especial interés en la fotocatalisis (Ammonia synthesis processes. Nitrogen reduction path ways with special interest in photocatalysis)*. Escuela Técnica Superior de Ingeniero Industriales y de Telecomunicaciones. Universidad de Cantabria. Trabajo Fin de Grado Procesos de síntesis de Amoníaco. Para acceder al Título de Graduado/a en Ingeniería Química. 2024.
- [12] R. Ramírez. *Evaluación del comportamiento termoquímico de membranas de intercambio iónico bajo unas condiciones reales de oxícombustión*. Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla, Sevilla, 2021.
- Páginas Web
- [13] What is the Haber Bosch Process and Its Ecological and Human Impact? <https://youmatter.world/en/definition/what-haber-boschprocess-ecological-impact/>.
- [14] Iberdrola, 2022. <https://www.iberdrola.com/conocenos/nuest-raactividad/hidrogeno-verde/puertollano-planta-hidrogeno-verde>

**Recibido:** 2024-08-06

**Aprobado:** 2024-11-12

**Hipervínculo Permanente:** <https://doi.org/10.54789/reddi.9.2.1>

**Datos de edición:** Vol. 9 -Nro. 2 -Art. 1

**Fecha de edición:** 2024-12-30

