

## APLICACIONES INDUSTRIALES DEL H<sub>2</sub>: EL DOBLE DESAFÍO DE AUMENTAR LA PRODUCCIÓN Y DISMINUIR LA INTENSIDAD DE CARBONO

*Daniel O. Borio*

PLAPIQUI (CONICET-UNS). Camino La Carrindanga, km. 7, 8000 Bahía Blanca

### Resumen

Se analizan tres de las aplicaciones más relevantes del H<sub>2</sub> a escala industrial: la producción de H<sub>2</sub> puro con destino a procesos de refinación de petróleo, la producción de CH<sub>3</sub>OH y la de NH<sub>3</sub>. Para el caso particular de la Argentina, se analiza por una parte la necesidad de aumentar la producción, destinada tanto a mejorar la calidad de nuestros gasoil y naftas como a reemplazar importaciones de fertilizantes. En ese contexto, se discuten brevemente algunas alternativas viables para la descarbonización de los procesos, que incluyen tanto la captura de CO<sub>2</sub> desde corrientes de escape hasta cambios en la tecnología de generación de gas de síntesis a partir de gas natural. Además, se considera la posibilidad de interacción entre las plantas convencionales y corrientes de H<sub>2</sub> generado a partir de fuentes renovables.

*Palabras clave:* hidrógeno, metanol, amoníaco, producción, descarbonización.

### Abstract

**Industrial applications of H<sub>2</sub>: the double challenge of increasing production and decreasing carbon intensity.** Three of the most relevant applications of H<sub>2</sub> on an industrial scale are analyzed: the production of pure H<sub>2</sub> for oil refining processes, the production of CH<sub>3</sub>OH and NH<sub>3</sub>. In the particular case of Argentina, the need to increase production is analyzed, both to improve the quality of our diesel and gasoline and to replace fertilizer imports. In this context, some viable alternatives for the decarbonization of the processes are briefly discussed, which include both the capture of CO<sub>2</sub> from exhaust streams and changes in the technology of syngas generation from natural gas. In addition, the possibility of interaction between conventional plants and H<sub>2</sub> streams generated from renewable sources is considered.

Keywords: hydrogen, methanol, ammonia, production, decarbonization

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la demanda global de hidrógeno ( $H_2$ ) ha venido creciendo de manera sostenida. En la industria, se producen cerca de 70 millones (70 M) de ton $H_2$ /año purificados (sin óxidos de carbono) y son aplicados mayoritariamente a la refinación de petróleo y la síntesis de amoníaco ( $NH_3$ ). Otros 45 M ton  $H_2$ /año sin purificación son destinados a otros usos, como la síntesis de metanol ( $CH_3OH$ ), la reducción de óxido de hierro en la industria del acero (DRI) y como combustible para aportar calor en hornos y calderas (Figura 1). Las aplicaciones en el sector del transporte, si bien están en crecimiento, son aún minoritarias. En cuanto a la generación de  $H_2$  ad hoc, sobresalen como materias primas el gas natural, el carbón y, en menor medida, el petróleo. Además, una importante fracción del total generado se corresponde con  $H_2$  subproducto, e.g., proveniente de reactores de craqueo térmico y catalítico, reformado de naftas y deshidrogenación catalítica, entre otros procesos. Esas corrientes conteniendo  $H_2$  subproducto, habitualmente mezclado con otros gases, son usadas como combustible. Como se observa en la Figura 1, la generación de  $H_2$  a partir de recursos renovables era aún incipiente en 2019 y menos de 0.4 M ton  $H_2$ /año eran producidos en procesos con captura, utilización y/o almacenamiento de carbono (CCUS). Aunque se están realizando importantes esfuerzos por incrementar el aporte de las rutas que parten desde recursos renovables (biomasa, electrólisis basada en energías renovables), la producción de  $H_2$  actual está fuertemente basada en recursos naturales de origen fósil [1].

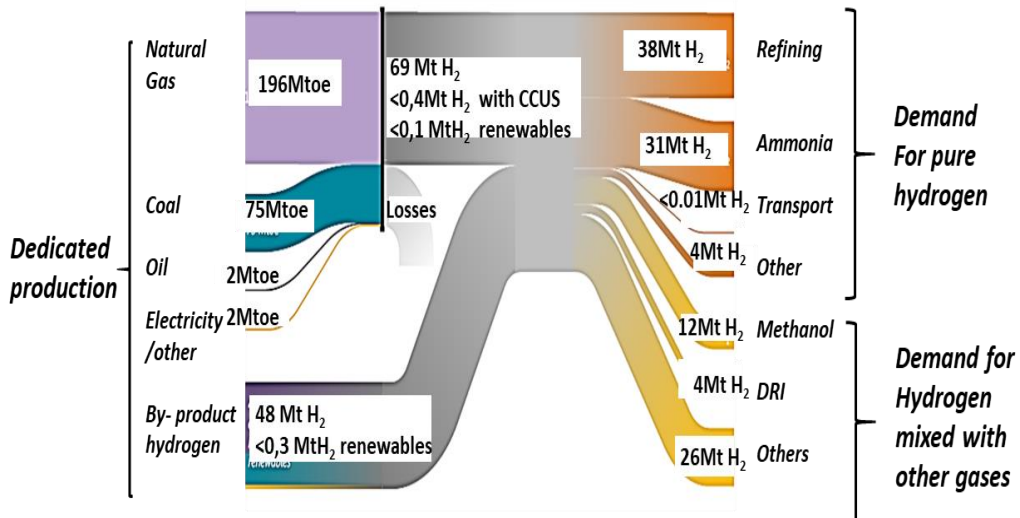


Fig. 1. Principales fuentes y usos del  $H_2$ , a escala global [1].

En cuanto a la realidad de América Latina, un informe posterior de IEA [2] reportó una producción de algo más de 4 M ton H<sub>2</sub>/año, generadas mayoritariamente a partir de gas natural y destinadas a procesos de refinación, síntesis de CH<sub>3</sub>OH, síntesis de NH<sub>3</sub> y DRI, en ese orden de importancia relativa. Trinidad y Tobago, un fuerte exportador de NH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>OH, es el principal productor, seguido de Brasil, México, Argentina, Colombia y Chile.

Si se analiza el caso de Argentina, existe una situación particular por varios motivos. Por un lado, si bien hay en operación varias plantas industriales de producción de H<sub>2</sub> ad hoc (unas 340.000 ton H<sub>2</sub>/año) destinado a NH<sub>3</sub>, refino, CH<sub>3</sub>OH y DRI, la producción local de varios de los derivados del H<sub>2</sub> (primarios y secundarios) resulta claramente insuficiente y deben importarse. Por otro lado, Argentina está en segundo lugar mundial en cuanto a recursos de gas no convencional, explicado por Vaca Muerta y otras formaciones de *shale gas*, que la ubican en una posición favorable para incrementar la producción de H<sub>2</sub> por reformado de gas natural, tanto para ser usado como intermediario químico o como vector energético. Aparece aquí el desafío de bajar la intensidad de carbono de los procesos convencionales, por medio de CCUS o de cambios en las tecnologías de generación de H<sub>2</sub>. Por último, el país presenta también condiciones favorables para la generación de energías renovables, ya sea eólica (Patagonia, sur de Bs.As.) o solar (región del NOA). Esto abre perspectivas alentadoras para la generación de H<sub>2</sub> por vía electrolítica, habitualmente llamado H<sub>2</sub> verde.

En este capítulo se presenta un breve recorrido por tres de los procesos industriales de producción de H<sub>2</sub> más relevantes: producción de H<sub>2</sub> puro para refinerías, síntesis de CH<sub>3</sub>OH y síntesis de NH<sub>3</sub>. En los tres casos se tomará al gas natural (mayoritariamente CH<sub>4</sub>) como materia prima, se discutirán algunas acciones posibles para la descarbonización de los procesos y se analizarán estrategias de complementación, combinando plantas convencionales con corrientes de H<sub>2</sub> de electrólisis y con capturas de CO<sub>2</sub>.

## 1. Producción de H<sub>2</sub> puro

Como se mencionó, las refinerías de petróleo son importantes consumidoras de H<sub>2</sub>. Si bien algunos de los procesos de refino son generadores de H<sub>2</sub> (e.g., reformado catalítico de naftas, FCC), se utilizan importantes cantidades de H<sub>2</sub> como reactivo en otras etapas de la refinería, como hidrocrackeo o hidrosulfuración (HDS). En particular, en los procesos de HDS destinados a la remoción de azufre de las naftas y el gasoil, el consumo de H<sub>2</sub> aumenta a medida que la normativa define menores concentraciones admisibles de compuestos conteniendo azufre en los productos. Esto provoca que, en general, las refinerías

tengan déficit de  $H_2$  y deban generarlo in situ (e.g., mediante un reformador de gas natural con vapor) o bien importarlo desde alguna planta vecina.

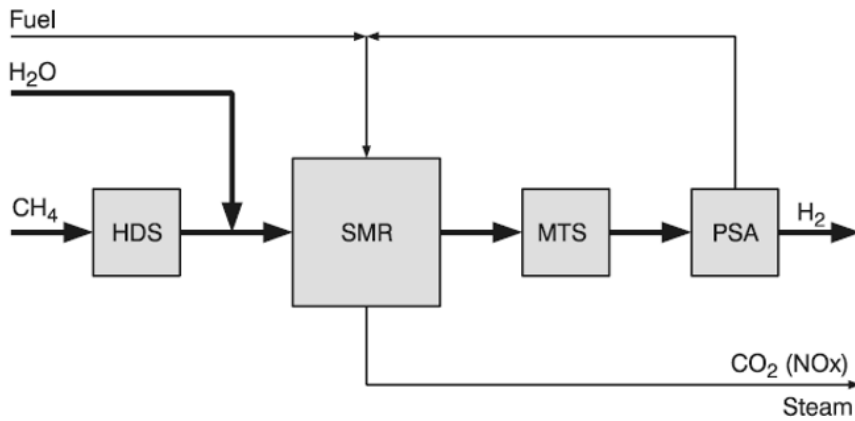


Fig. 2. Esquema simplificado de una planta de  $H_2$  puro por SMR [3]

Existen varias tecnologías para la producción de  $H_2$  puro. Se describirá aquí una de las más comunes: la basada en reformado con vapor de gas natural y separación por medio de *Pressure Swing Adsorption* (PSA). Como se observa en la Figura 2, la planta consta de 4 sectores principales: desulfuración del gas natural (HDS), reformado con vapor (SMR), conversión de CO a través de la reacción de *water gas shift* (MTS) y separación del  $H_2$  generado en los dos reactores previos. El calor para el reformador es aportado por la corriente residual de la PSA y una corriente de combustible (generalmente fuel gas), que son mezcladas y combustionadas en la cámara del reformador tubular.

La Fig. 3 contiene algunos detalles adicionales del proceso, tales como las reacciones químicas involucradas en cada etapa y algunas temperaturas, presiones y composiciones de las corrientes. El gas de síntesis que deja el reformador (mezcla de  $H_2$ , CO y  $CO_2$ ) es enfriado desde 860 hasta 350 C, temperatura del reactor de *Shift*, donde se generan cantidades adicionales de  $H_2$ . Luego de condensada el agua en exceso, el gas se alimenta a la PSA, que separa  $H_2$  de alta pureza, a 310 psia, para ser enviado a la refinería. La corriente residual de la PSA (en línea de trazos) tiene un cierto poder calorífico, ya que además de  $CO_2$  contiene  $CH_4$  (reactivo no convertido en el reformador), CO (remanente del MTS) e  $H_2$  (la recuperación de  $H_2$  en la PSA no es total). Como se dijo, esta corriente es reforzada con gas natural y alimentada a los quemadores del horno del SMR. La corriente de gases de combustión (*Flue gas*) entrega calor en una caldera de recuperación donde se genera vapor (*Waste Heat Boiler*), que es usado parcialmente como vapor de proceso; el vapor remanente debe ser exportado (*Export steam*). Ese superávit de vapor es un punto clave de

la planta y puede perderse eficiencia energética si no hay un aprovechamiento adecuado de ese excedente [3]

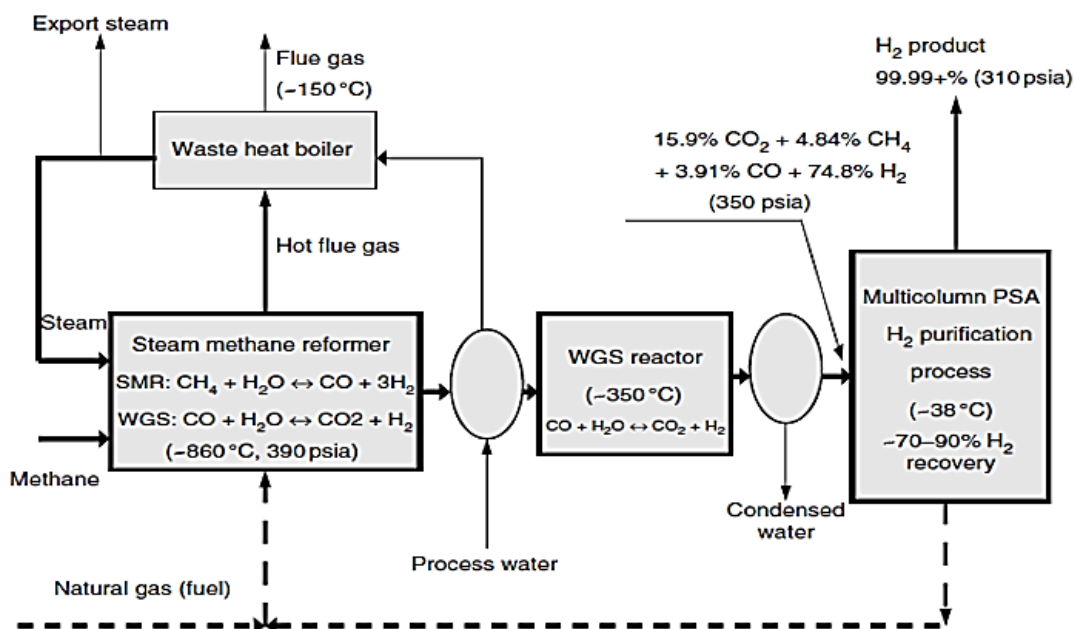


Fig. 3. Planta de H<sub>2</sub> puro por SMR convencional, sin captura de carbono [4]

### 1.1. Captura del CO<sub>2</sub>

Los diagramas de Figs. 2 y 3 no contienen ninguna etapa de captura de CO<sub>2</sub>, por lo que todo el carbono alimentado al proceso (tanto proveniente del CH<sub>4</sub> reactivo como del fuel gas) será emitido como CO<sub>2</sub> por la chimenea del reformador, a unos 150 C. Para bajar la intensidad de carbono (C.I.= kg CO<sub>2</sub> emitido/kg H<sub>2</sub> producido) existen varias alternativas de captura posibles. La primera, y tal vez la más sencilla tecnológicamente, es absorber el CO<sub>2</sub> mediante aminas, luego del condensador y previo a la PSA, aprovechando la presión de la corriente de proceso (350 psia). La presión parcial de CO<sub>2</sub> en la corriente alcanza valores elevados, lo que aumenta la fuerza impulsora para la transferencia de masa hacia el solvente líquido. Varias plantas industriales contienen esta etapa. El CO<sub>2</sub> removido, puro y a baja presión, podrá luego ser comercializado (e.g., para carbonatar bebidas), valorizado químicamente o almacenado en trampas geológicas seguras. Por supuesto, esta estrategia mejora el C.I. de la planta, pero la captura de carbono es sólo parcial. Una alternativa más ambiciosa es plantear una captura en la corriente de chimenea del reformador (*flue gas*), pero allí las dificultades serán mayores: el CO<sub>2</sub> no sólo estará diluido, sino que la corriente estará a baja presión, lo que incrementa los tamaños de los equipos y el gasto energético de la separación. El *flue gas* puede contener también contaminantes como compuestos azufrados, NO<sub>x</sub> o material particulado. Además, el gas de

chimenea contendrá  $O_2$  debido al exceso de aire usado en los quemadores del horno, lo que aumenta los problemas de corrosión en las columnas absorbedoras.

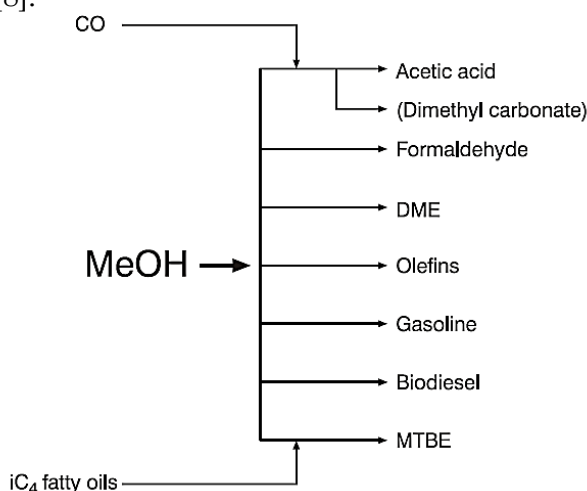
## 1.2. Las refinerías argentinas y el consumo de $H_2$

Si bien se dispone en el país de un diésel Grado 3 con menos de 10 ppm de azufre compatible con las Directivas Europeas EURO 5 vigentes en el país para el transporte automotor, la mayoría del gasoil producido y comercializado en el territorio nacional es de Grado 2 para zonas de Alta (AD) y Baja densidad (BD) poblacional, cuyos tenores están actualmente entre 500 (G2 AD) y 800 ppm (G2 BD). Estas altas concentraciones no sólo incrementan las emisiones de azufre en los gases de escape, sino que promueven la formación de sulfatos y con ello incrementan las emisiones de material particulado fino y ultrafino, de diámetro inferiores a  $2,5 \mu m$  (PM<sub>2,5</sub>) y a  $1 \mu m$  (PM<sub>1</sub>). El PM<sub>2,5</sub> es uno de los contaminantes con mayor *coeficiente dosis efecto* en la salud y fue clasificado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) dentro del grupo 1 [5], cancerígeno para humanos y responsable de 7 millones de muertes prematuras anuales en el mundo, según las estimaciones realizadas por la OMS para el año 2012 [6]. El problema es especialmente serio en grandes aglomeraciones urbanas, como es el caso del AMBA. Como se dijo, reducir el contenido de S en el gasoil y las naftas, a través del proceso de HDS profunda, requiere disponer de cantidades crecientes de  $H_2$ . En Argentina existen plantas productoras de  $H_2$  puro para refino. Por ejemplo, una en Campana (Bs.As.) que abastece a la refinería cercana y otro proyecto en marcha para la refinería de Luján de Cuyo (Mendoza). Sin embargo, es mucho lo que todavía queda por hacer para mejorar la calidad de nuestros combustibles. La producción de  $H_2$  puro para abastecer nuestras refinerías, por tanto, debería continuar en aumento. Las cantidades de  $H_2$  necesarias se verán además incrementadas si se sustituyen total o parcialmente las actuales importaciones de gasoil por diésel producido en el país, acción que impactaría favorablemente sobre nuestra balanza comercial.

## 2. Producción de metanol

El metanol es un intermediario clave en la industria, utilizado para la obtención de una serie de productos químicos y combustibles sintéticos (Figura 4). Además, el  $CH_3OH$  es un combustible en sí mismo, que puede usarse como coalimentación en motores diésel y en celdas de combustible. En los últimos años, ha sido propuesto en reemplazo de otros combustibles ambientalmente más perjudiciales, como es el caso de los diésel pesados usados en la navegación [7]. En el mundo se producen alrededor de 98 M ton

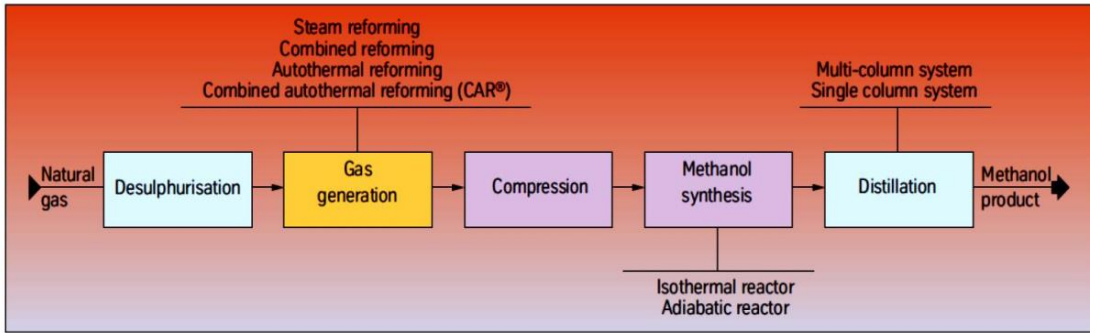
CH<sub>3</sub>OH/año, la mayor parte de ellas a partir de gas natural (GN) y en menor medida de carbón [8].



**Fig. 4.** El metanol (MeOH) como intermediario clave [3]

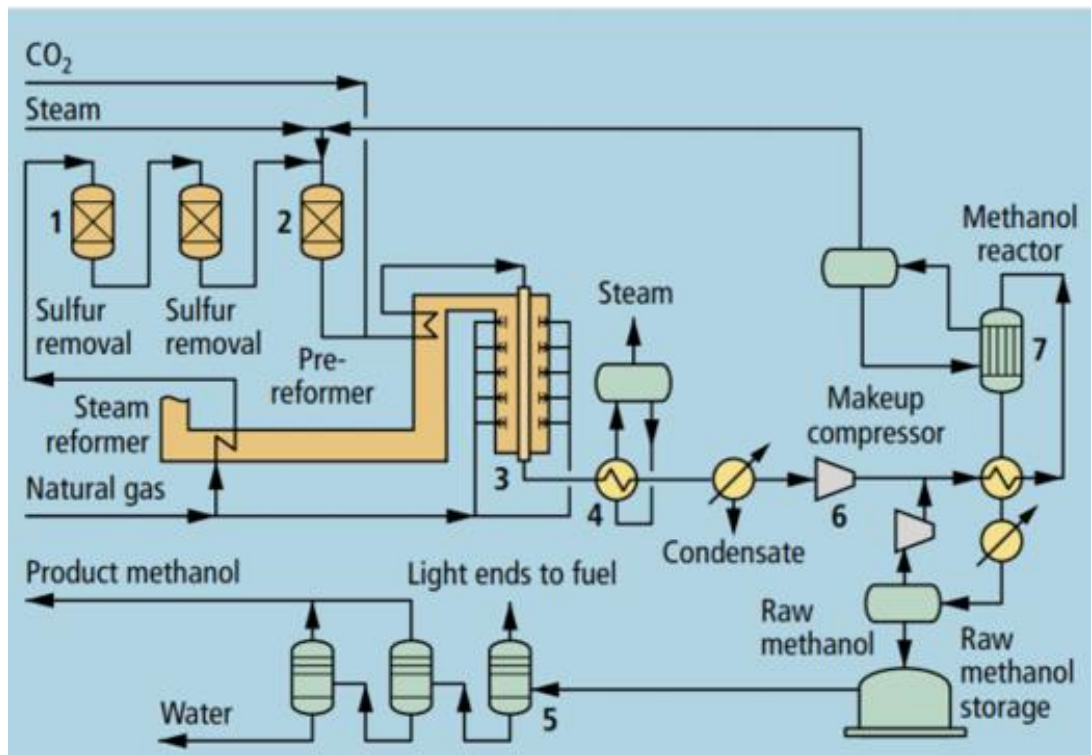
En la Figura 5 se representan los distintos sectores de una planta de metanol basada en gas natural. La generación de gas de síntesis se realiza en un reactor de reformado de GN con vapor, precedido por una sección de desulfuración, necesaria para evitar el envenenamiento del catalizador de reformado. El gas de síntesis es luego comprimido hasta presiones cercanas a 80 atm, para ingresar al lazo de síntesis de CH<sub>3</sub>OH. Aguas abajo, un sector de destilación se encarga de separar el CH<sub>3</sub>OH del agua y otros subproductos. En la figura también se listan algunas alternativas tecnológicas para el diseño de los reactores de reformado y de síntesis de metanol.

Un mayor detalle puede observarse en la Figura 6, para el caso de una planta industrial de metanol basada en reformado con vapor de GN (SMR). El GN, luego de ser precalentado en la zona de recuperación de calor del reformador, ingresa al sector de desulfuración (1). El GN desulfurado es mezclado con vapor de proceso y alimentado a un prereformador (2), que contribuye a reformar los hidrocarburos pesados y disminuye la carga térmica en el primer tramo del reformador tubular.



**Fig. 5.** Etapas básicas en la producción de metanol a partir de gas natural

La mezcla GN/vapor es precalentada e ingresa al reformador tubular (3), instalado en un horno en cuya cámara de combustión se quema una mezcla de gas natural y gas de reciclo de la purga del lazo de síntesis (este último no indicado en la figura 6). El gas reformado o gas de síntesis pasa por una caldera (4), donde contribuye a la generación de vapor, y un condensador, donde se extrae el agua en exceso del proceso.



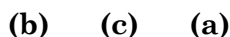
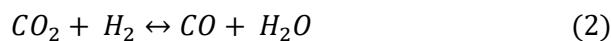
**Fig. 6.** Diagrama de flujo simplificado de una planta de metanol a partir de GN, basada en SMR (Hyd. Processing, 2005)



El compresor (6) eleva la presión de la alimentación fresca hasta el nivel del lazo de síntesis. Luego de atravesar el reactor de síntesis (7), la corriente de productos es enfriada hasta la temperatura de condensación del CH<sub>3</sub>OH y el H<sub>2</sub>O. En un recipiente a presión se produce la separación en dos corrientes. La de fondo es un líquido, constituido por metanol crudo, que es enviado a almacenamiento y luego al sector de separación (5), donde se obtiene el producto puro y agua. La corriente gaseosa que abandona el separador contiene los gases no reaccionados (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, y algo de productos e inertes), es recomprimada y reciclada al reactor. En la Figura 6 se asume la tecnología del llamado “reactor isotérmico” (ver Figura 5): un reactor de síntesis multitubular, refrigerado por agua a presión; el calor de reacción permite la generación de vapor en la carcasa, que es separado del agua líquida y enviado al reformador como vapor de proceso. La presencia de inertes en el lazo (CH<sub>4</sub>) y el exceso de H<sub>2</sub> hacen necesario instalar una purga, que extrae una fracción del gas recirculado. Esta purga (no incluida en la figura) habitualmente es enviada al reformador, para contribuir al aporte de calor en el horno. El diagrama de la Figura 6 también contempla una corriente de CO<sub>2</sub>, que puede incorporarse a la alimentación al reformador. Esta es una opción posible, aunque debe tomarse el recaudo de evitar la formación de carbón dentro de las partículas de catalizador. Como se discutirá, otra opción posible es adicionar CO<sub>2</sub> antes del ingreso al lazo de síntesis.

## 2.1. La composición óptima del gas de síntesis: el módulo (M). Incorporación de CO<sub>2</sub> externo al proceso

La síntesis de metanol puede ser representada por las siguientes reacciones catalíticas:



Si se asume que las cantidades molares alimentadas de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> son **a**, **b** y **c**, respectivamente, y que la reacción reversa *de Water gas Shift* (reacción 2) está totalmente desplazada hacia la derecha, las cantidades finales de CO e H<sub>2</sub> obtenidas serían **a+b** y **c-b**, respectivamente. Por lo tanto, la relación final H<sub>2</sub>/CO resulta:

$$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2 \quad (3)$$

Un valor de  $M > 2$  significa que hay exceso de  $H_2$  en el gas de síntesis de metanol. Es preferible operar con un valor de  $M$  ligeramente por encima de 2, porque valores por debajo de 2 favorecen la formación de subproductos. El proceso basado en SMR (reformadores tubulares) resulta en valores de  $M$  cercanos a 3, por lo que habrá un exceso importante de  $H_2$  en el lazo de síntesis de  $CH_3OH$ . Ese exceso, como se mencionó, es reciclado al reformador tubular y usado como combustible. Cuando en lugar de SMR, se elige la tecnología de Reformado Autotérmico (ATR, figura 5), el valor de  $M$  resulta demasiado bajo. Por esa razón, en plantas de gran escala pueden elegirse soluciones mixtas o combinadas, que incluyen dos etapas de reformado en [3].

Para reducir la intensidad de carbono (C.I.) de la producción de  $CH_3OH$  a partir de gas natural, las compañías vienen ensayando varias alternativas, denominadas procesos *de metanol bajo en carbono (LCM)*.

Una alternativa es descarbonizar la etapa de generación del gas de síntesis, por medio de la captura de  $CO_2$  de la chimenea del reformador tubular y hacer reaccionar esas cantidades con  $H_2$  obtenido por electrólisis, usando para ello una cierta capacidad remanente del lazo de síntesis de  $CH_3OH$ , si existiera. Esto constituye una suerte de planta híbrida, basada en gas natural y en  $H_2$  verde.

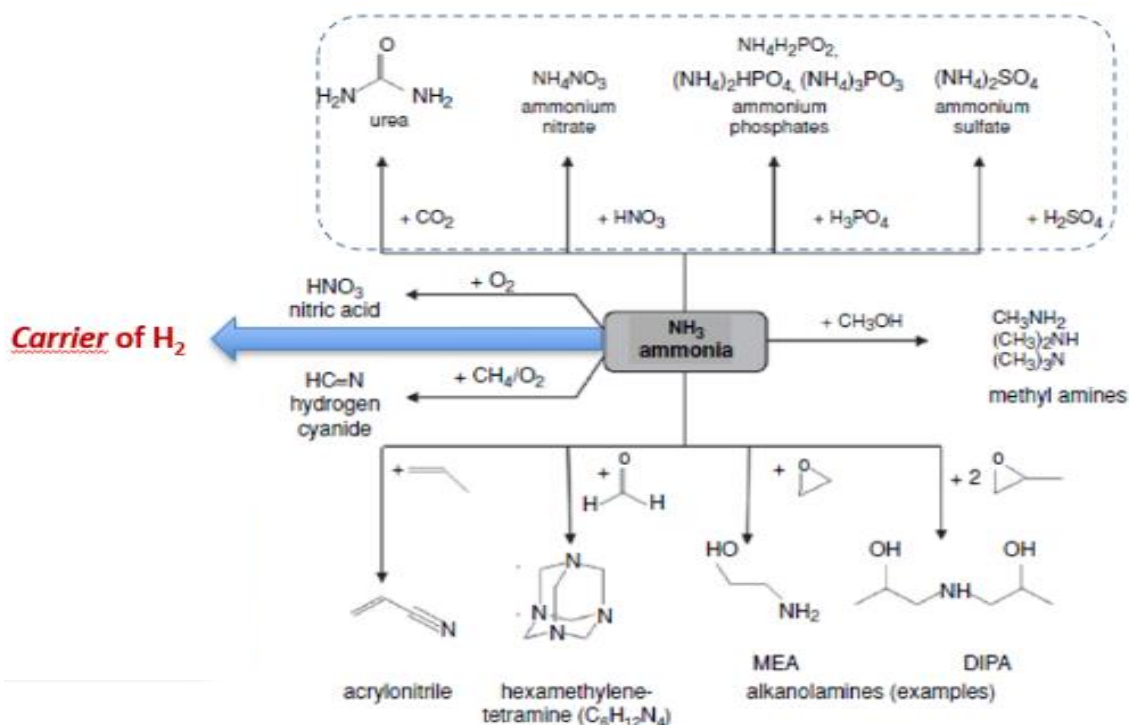
Otra posibilidad, más ambiciosa, es eliminar las emisiones de  $CO_2$  del reformador a través del reemplazo del horno a gas por un horno eléctrico, alimentado con energía eléctrica renovable. Este cambio tecnológico implica un importante desafío, por las altas temperaturas involucradas ( $> 800$  C) y la gran escala del proceso.

Una tercera opción es inyectar  $CO_2$  (tomado desde alguna fuente de emisión) antes del lazo de síntesis, para aumentar la producción de la planta aprovechando el exceso disponible de  $H_2$ , ya mencionado. Usando esta variante, varias compañías reportan reducciones significativas de gases de efecto invernadero [8]. Sin embargo, no queda claro el impacto que esta alternativa tiene sobre el excedente de  $H_2$  en el lazo de síntesis, y por tanto sobre la cantidad de  $H_2$  que puede ser reciclada al reformador y usada como combustible. Si una fracción de ese  $H_2$  en exceso es ahora consumida para dar más  $CH_3OH$ , la corriente de purga reciclará menos  $H_2$  al horno. Esa carga térmica faltante debería ser reemplazada por el aporte de otro combustible, por ejemplo, gas natural, lo que haría aumentar las emisiones de  $CO_2$  en el *flue gas* que abandona el horno. Ese aumento, en principio, se contrapone con el propósito de descarbonizar el proceso y debería ser comparado con las cantidades de  $CO_2$  externo inyectadas al lazo, para evaluar el efecto neto resultante.

Por último, cabe mencionar el llamado *metanol verde*, o *e-methanol*. En esta variante la generación de gas de síntesis mediante reformado de gas natural no está presente. El CO<sub>2</sub> proviene de alguna captura y el H<sub>2</sub> de un proceso de electrólisis. Existen aquí dos alternativas tecnológicas: la *vía directa* (ambos reactivos se alimentan al lazo de síntesis, y el CH<sub>3</sub>OH se genera a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) y la *vía indirecta o en dos etapas* (primero la reversa de WGS, i.e., reacción 2, luego la condensación del H<sub>2</sub>O generada y finalmente la síntesis de CH<sub>3</sub>OH a partir de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>). Varias empresas de tecnología están trabajando en el desarrollo de estas rutas, que aún no están totalmente maduras [8]. En el caso de la vía directa, i.e., producir CH<sub>3</sub>OH por hidrogenación de CO<sub>2</sub>, uno de los desafíos a resolver es la mayor generación de H<sub>2</sub>O dentro del reactor, que reduce la conversión por paso y lleva a un aumento en la relación de reciclo.

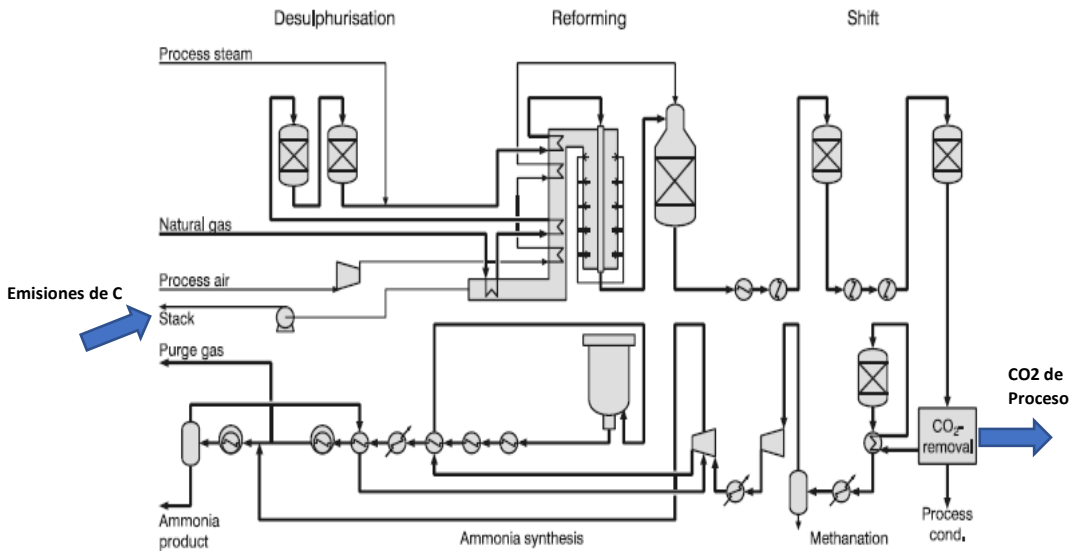
### 3. Producción de NH<sub>3</sub> y derivados

El NH<sub>3</sub> es un producto clave en la industria química y de fertilizantes. Alrededor de 183 M ton NH<sub>3</sub> se producen anualmente, siendo generadas casi en su totalidad a partir de combustibles fósiles (72% de gas natural, 22% de carbón) [10]. Es utilizado como reactivo en la producción a gran escala de fertilizantes nitrogenados: urea, nitrato y sulfato de amonio, y fosfato mono- y diamónico (Figura 7). También es un intermediario en la producción de ácido nítrico, metil aminas, acrilonitrilo y otros compuestos. En los últimos años, además, se ha propuesto al NH<sub>3</sub> como un *carrier* de H<sub>2</sub>, i.e., como una de las maneras de transportar H<sub>2</sub> largas distancias, con mayor densidad energética que las del H<sub>2</sub> comprimido y el H<sub>2</sub> líquido.



**Fig. 7.** Usos principales del NH<sub>3</sub>

En la Figura 8 se muestra un diagrama de flujo simplificado de una planta de NH<sub>3</sub> basada en el reformado con vapor de gas natural (SMR). El proceso tiene similitudes con el de metanol, pero presenta una mayor complejidad porque contiene varias etapas con reacción química. El GN de proceso es primero desulfurado, mezclado con vapor y precalentado, para ser alimentado al reformador primario, un reactor tubular instalado en un horno, similar al de la Figura 6.



**Fig. 8.** Diagrama de flujo simplificado de una planta de NH<sub>3</sub> a partir de GN, basada en SMR [3].

La relación molar vapor/carbono se define en valores S/C=3, que son mayores que en el proceso de metanol. El gas parcialmente reformado es alimentado al reformador secundario, donde ingresa aire de proceso por el tope. En este reactor se logra una conversión casi total del CH<sub>4</sub> alimentado al proceso. La mezcla (a una T cercana a los 970 C) es luego enfriada en una caldera de recuperación hasta unos 360 C, donde procede la primera etapa de la conversión de CO (HTS, reacción de *shift*), seguida de una segunda etapa (LTS) a menor temperatura. Luego de condensado el vapor de agua en exceso, la mezcla ingresa al sector de remoción de CO<sub>2</sub>. Selectivamente, un solvente líquido (una amina) separa la mayor parte del CO<sub>2</sub> de la mezcla. Este CO<sub>2</sub> de proceso (ver Fig. 8), prácticamente puro, representa aproximadamente 2/3 del CO<sub>2</sub> total que sale del proceso [10]. Si la planta de NH<sub>3</sub> formara parte de un complejo NH<sub>3</sub>/urea, el CO<sub>2</sub>

de proceso será usado como coreactivo para producir el fertilizante. Si la planta de urea no está presente, deberá buscarse un uso alternativo de esa corriente o un lugar seguro de almacenamiento, si se pretende evitar el venteo. A la salida del sector de remoción de CO<sub>2</sub> se ubica un reactor de metanación, que purifica la corriente gaseosa eliminando los restos de CO y CO<sub>2</sub> (venenos del catalizador de síntesis de NH<sub>3</sub>). Luego de una compresión hasta presiones cercanas a las 200 atm, el gas fresco o de *make up* (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, algo de CH<sub>4</sub> y Ar) ingresa al lazo de síntesis. Éste consiste en un reactor catalítico (dos o más lechos adiabáticos con refrigeración intermedia), un tren de intercambiadores de calor, un recipiente separador a alta presión del producto (NH<sub>3</sub> líquido), y un reciclo importante de gases no convertidos (la conversión por paso del reactor suele estar en torno al 30%). Completan el lazo una corriente de purga, que remueve los inertes. Además, debe disponerse de un circuito de refrigeración, que usa NH<sub>3</sub> como fluido refrigerante, para lograr las temperaturas de condensación del producto, que es almacenado como líquido en un tanque a - 33 C, antes de ser enviado a su destino final.

### 3.1. Reducción de la intensidad de carbono en plantas de NH<sub>3</sub>

En lo referido al CO<sub>2</sub>, el punto principal de emisión es la chimenea del reformador primario (Figura 8). Para disminuir el C.I., pueden disponerse procesos de captura de CO<sub>2</sub> desde la corriente de *flue gas* que, como se adelantó, representa alrededor de 1/3 del CO<sub>2</sub> total del proceso. Con este enfoque, la captura de carbono de la planta de NH<sub>3</sub> puede elevarse hasta un 95%, lo que resulta en un muy bajo C.I. [10]. Nuevamente, deberá definirse un destino para esas cantidades de CO<sub>2</sub> capturadas, junto con el ya mencionado CO<sub>2</sub> de proceso.

Otra opción posible es implementar una corriente de reciclo desde la entrada del metanador hacia los quemadores del horno, que refuerce la corriente de purga del lazo, también usada como combustible. Esto permite reemplazar total o parcialmente el *fuel gas* original (CH<sub>4</sub>) por un combustible conteniendo menos carbono (una mezcla de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> y Ar). Una consecuencia, obviamente, será una caída en la producción de NH<sub>3</sub>, ya que una fracción de la mezcla H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> generada por el proceso es usada no como reactivo para la síntesis sino como combustible en el reformador. En simultáneo, se reducen el consumo de fuel gas y las emisiones de CO<sub>2</sub>, pero no es claro que el C.I. (kg CO<sub>2</sub> emitidos/kg NH<sub>3</sub> producidos) disminuya.

Una tercera alternativa es reemplazar el reformador tubular por otros diseños, como el reactor ATR, un diseño compacto sin emisiones de chimenea. En ese caso, la intensidad de carbono disminuye en forma importante [11] aunque las emisiones no se eliminan totalmente dado que existen aguas arriba del ATR equipos de precalentamiento basados en combustibles fósiles.

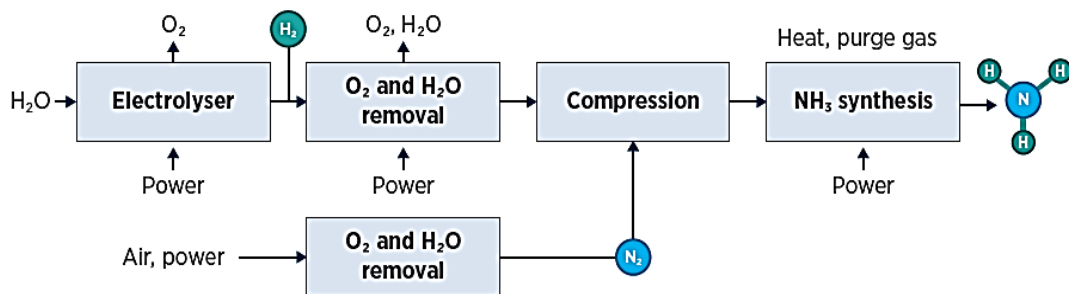
Además, debe disponerse una unidad de separación de aire (ASU), que aporte el  $N_2$  para la síntesis de  $NH_3$  y el  $O_2$  para el reactor de ATR. Para mantener la reducción esperada en el C.I., la energía consumida por la ASU (una planta criogénica de destilación de aire) debería también provenir de fuentes renovables.

Otro enfoque, más radical, es reemplazar el horno a gas por un horno eléctrico. Varias compañías están estudiando esta nueva tecnología, todavía en fase experimental.

Algunas compañías están ensayando asimismo con plantas mixtas, basadas en gas natural e  $H_2$  verde. Se han anunciado diferentes proyectos de plantas de  $NH_3$  mixtas, en España,[12], Australia y Estados Unidos [13, 14].

En lo referido a Argentina, YPF y PROFERTIL S.A. han presentado recientemente un proyecto en esa dirección, a ser instalado en la planta de  $NH_3$  de Bahía Blanca. Según el anuncio, unas 30.000 ton  $NH_3$ /año serán producidas a partir de 5.300 ton/año de  $H_2$  verde, proveniente de la electrólisis de agua purificada. Para ello, se aprovechará la capacidad del lazo de síntesis de  $NH_3$  de la planta actual, basada en gas natural, adaptando las condiciones del *front-end* de modo de no desnivelar la relación molar  $H_2/N_2= 3$  en la succión del compresor del gas de *make-up* [15].

Cabe mencionar por último los proyectos que apuntan a la producción de  $NH_3$  verde, basados en electricidad obtenida de fuentes renovables. La Figura 9 representa un esquema simplificado del proceso. Energía eléctrica (eólica o solar) es alimentada a los electrolizadores (alcalinos, PEM o de óxido sólido), donde  $H_2O$  previamente purificada es descompuesta en  $O_2$  (ánodo) e  $H_2$  (cátodo). Luego de un acondicionamiento, el  $H_2$  es comprimido hasta la presión de síntesis de  $NH_3$ . Por otro lado, una unidad de separación de aire (ASU) deberá ser instalada para separar  $N_2$  del aire, que también debe ser comprimido. La mezcla  $H_2/N_2$  se alimenta a un lazo de síntesis de Haber Bosch, para producir  $NH_3$  líquido [10]. Si bien la compresión de los gases, la ASU y la planta purificadora de agua (ósmosis inversa) requieren energía, el mayor consumo de potencia está explicado por el sector de electrólisis, por amplia diferencia.



**Fig. 9.** Diagrama de flujo simplificado de una planta de NH<sub>3</sub> renovable [10]

Este diseño viene siendo estudiado de manera exhaustiva por el sector académico y las empresas de tecnología. Entre los mayores desafíos a resolver se encuentran el carácter variable de la generación eléctrica (e.g., cambios en la velocidad del viento) y los altos costos del parque generador, los electrolizadores y los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica e H<sub>2</sub> a gran escala. Si los sistemas de almacenamiento resultan un factor limitante, se apunta a diseñar lazos de síntesis de NH<sub>3</sub> flexibles, que admitan una operación dentro de amplios rangos de carga (caudal fresco alimentado) e incluso paradas de planta frecuentes.

### 3.2. La balanza comercial del NH<sub>3</sub> y sus derivados en la Argentina

Como se mostró en la Figura 7, el NH<sub>3</sub> es un reactivo clave para la producción de la mayoría de los fertilizantes usados en la agricultura. Un estudio reciente realizado sobre la década 2010-2019, y basado en información reportada por el Instituto Petroquímico Argentino, está resumido en la Tabla 1.

Se observa, por una parte, que el consumo de la mayoría de los fertilizantes analizados vino aumentando de manera sostenida a lo largo la década, acompañando al aumento en la producción agrícola. Por otra parte, salvo para un compuesto, la balanza comercial ha resultado claramente deficitaria, porque los fertilizantes no son producidos en el país o bien su producción resulta insuficiente. A lo largo de 10 años, el país gastó 6.654 millones de dólares en importar fertilizantes nitrogenados, que en todos los casos son derivados del NH<sub>3</sub>, es decir, derivados de segunda generación del H<sub>2</sub>. Dada la tendencia creciente del consumo, asociada al mayor uso de fertilizantes, y la no instalación de nuevas plantas locales, este déficit continúa aumentando [16].

**Tabla 1:** Balanza comercial de fertilizantes nitrogenados en Argentina (2010-2019). [17]

## El Hidrógeno y el Litio

Compound	Consumption trend (2010-19) %/ year	Trade Balance (2010-19) MM US\$/year	Comments
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	+2,19	+11,6	Most production of NH <sub>3</sub> is consumed locally. Small amounts are exported
Urea	+5	-76	Although local production is important, it is notably lower than consumption
UAN (36% urea, 44% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 20% H <sub>2</sub> O)	+ 1,2	-90,8	No local production since 2018
Ammonium Nitrate (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	-5,2	-45	Up to 2019, local production notably lower than consumption
Ammonium Sulfate (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,84	-9,3	No local production since 2017
Diammonium Phosphate (DAP) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	+0,3	-135,4	No local production
Monoammonium Phosphate (MAP) NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	+3,71	-320	No local production
<b>Total</b>		<b>-665,4</b> <b>MMUS\$/year</b>	

Resulta paradójico que se esté priorizando sólo el desarrollo de proyectos que apuntan a la exportación de H<sub>2</sub> y no se repare en que continuamos importando sus derivados y que esas importaciones van en aumento. En la coyuntura, además, los efectos de la guerra en Ucrania impactan negativamente. Si nos detenemos en los co-reactivos necesarios para la producción de los fertilizantes, casi todos están disponibles o pueden ser producidos en el país: CO<sub>2</sub>, ácido sulfúrico y ácido nítrico (un derivado del NH<sub>3</sub>). La única excepción sería la roca fosfatada, que eventualmente debería importarse para producir localmente el ácido fosfórico y luego los fosfatos mono- y diamónico.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se ha realizado, por una parte, una descripción simplificada de tres de los procesos industriales más relevantes relacionados con el H<sub>2</sub>: la obtención de H<sub>2</sub> purificado para su uso en refinerías de petróleo, la producción de metanol y la producción de amoníaco. En los tres casos se selecciona el reformado con vapor de gas natural (SMR) para la generación del gas de síntesis, por dos razones principales: 1) el gas natural tiene una producción abundante y creciente en la Argentina, como resultado del desarrollo de sus recursos no convencionales de *shale gas* y 2) el SMR es la tecnología más difundida a nivel global para la producción de gas de síntesis e H<sub>2</sub>.

Se discuten algunas alternativas posibles para la descarbonización de los procesos, basadas tanto en la captura de CO<sub>2</sub> de diferentes corrientes como en variantes en el diseño de los reactores. También se analizan brevemente algunas posibilidades de integración de las plantas actuales con corrientes de H<sub>2</sub> generadas por electrólisis y con corrientes de CO<sub>2</sub> externas al proceso.



En lo referido a la Argentina, queda planteada la necesidad de incrementar la producción de H<sub>2</sub> puro para los procesos de hidrotratamiento en refinerías de petróleo, que permitan disminuir el tenor de azufre en los combustibles locales, en especial el gasoil. El smog en zonas urbanas es un problema ambiental y un serio problema de salud, que debe ser abordado.

Por otra parte, y para el caso particular del NH<sub>3</sub> y algunos de sus derivados (fertilizantes nitrogenados), se hace un análisis simple de la balanza comercial nacional a lo largo del período 2010-19. Se detecta un fuerte déficit comercial, que en promedio significó 665 millones de dólares anuales y que continúa en aumento. Puede concluirse que Argentina, en un futuro próximo, debería enfocarse a producir cantidades crecientes de NH<sub>3</sub>, para ser usadas como materia prima para la producción de fertilizantes (sustitución de importaciones) y, eventualmente, como *carrier* para la exportación de H<sub>2</sub>. Esto traería dos beneficios aparejados: por un lado, contribuir a reducir la frecuente escasez de divisas de nuestra economía, y por otro incorporar valor a la producción y generar trabajo local.

Las nuevas tecnologías emergentes para la producción de H<sub>2</sub> a partir de gas natural, con intensidades de carbono sensiblemente menores, hacen posible pensar en un crecimiento sostenido en la producción de H<sub>2</sub> bajo en carbono para las próximas décadas. En algunos casos, será posible lograr una integración de los procesos actuales con H<sub>2</sub> proveniente de electrólisis, con impacto favorable sobre la producción y/o el consumo de gas natural.

## AGRADECIMIENTOS

A los Dres. Marisa Pedernera y Eduardo López, por facilitarme parte del material bibliográfico utilizado para este artículo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IEA, *The Future of Hydrogen*, International Energy Agency, 2019.
- [2] IEA, *Hydrogen in Latin America*, International Energy Agency, 2021.
- [3] Rostrup-Nielsen, J., Christiansen, L. J., *Concepts in Syngas Manufacture*, Imp. College Press, 2011.
- [4] Liu, K., Song, C., Subramani, V., *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, AIChE, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2010.
- [5] International Agency for Research on Cancer. (2012, June 12). IARC: Diesel Engine Exhaust Carcinogenic. s.l.: JNCI Journal of the National Cancer

- Institute. Lyon, France: World Health Organization. doi:10.1093/jnci/djs034., 2012.
- [6] Cohen, A. J., Brauer, M. y Burnett, R. et al. Estimates and 25-Year Trends of the Global Burden of Disease Attributable to Ambient Air Pollution: Analysis of Data From the Global Burden of Diseases Study 2015. s.l.: The Lancet 2017, 1–12., 2017.
- [7] IRENA, Navigating the way to a renewable future: Solutions to Decarbonise Shipping, 2019.
- [8] IRENA and Methanol Institute. Innovation Outlook: Renewable Methanol, 2021.
- [9] Hydrocarbon Processing's Petrochemical Processes, *Gulf Publishing Company*, 2005.
- [10] IRENA and AEA. Innovation Outlook: Renewable ammonia, 2022.
- [11] Dahl, J., Speth, C., Krol Jensen, A., Symreng, M., Hoffmann M. K., Han, P.A., Nielsen, E., *New SynCOR Ammonia*, Haldor Topsoe, 2018.
- [12] <https://www.ammoniaenergy.org/articles/solar-ammonia-available-in-spain-from-2021/>
- [13] <https://www.ammoniaenergy.org/articles/green-ammonia-in-australia-spain-and-the-united-states/>
- [14] <https://ffi.com.au/project/gibson-island/>.
- [15] CGPBB, Jornada: Alternativas de producción y comercialización de H<sub>2</sub>, reducción de emisiones gaseosas y valorización de CO<sub>2</sub>, Puerto de Bahía Blanca, 26-4-2023.
- [16] Borio, D. Production of hydrogen and its derivatives from natural gas. Current situation and perspective in Argentina, *Hyceltec*, Bs.As., Julio 10-13, 2022.
- [17] Instituto Petroquímico Argentino, *Anuario IPA*, Julio 2020.