



MISIONES CIENCIA E INNOVACIÓN. CONVOCATORIA 2022

DESCARBONIZACIÓN DEL TRANSPORTE MARITIMO A TRAVÉS DE SOLUCIONES DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO MEDIANTE LA GENERACIÓN DE AMONIACO VERDE COMO COMBUSTIBLE MULTIPROPÓSITO

63° Congreso Internacional
de Ingeniería Naval
e Industria Marítima
Madrid, 24-26 abril, 2024

TRANSFORMANDO
LOS OCÉANOS:
INNOVACIÓN e ingeniería naval para
un mundo CONECTADO y SOSTENIBLE





<https://hidramproject.com/>



Por qué HIDRAM
Quienes somos
Los objetivos
El proyecto



POR QUÉ HIDRAM - PANORAMA DE COMBUSTIBLES

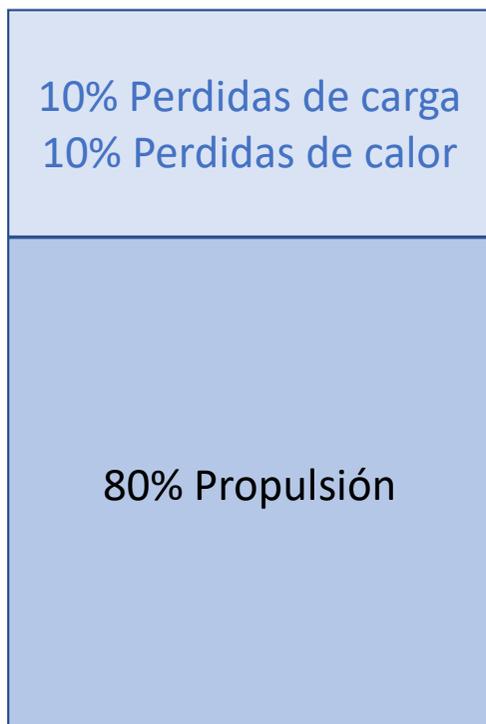
	ORIGEN FOSIL	CAPTURA CARBONO	ORIGEN BIO	SINTETICOS GENERADOS CON ENERGIA RENOVABLE	
	CON CARBONO	CARBONO REDUCIDO	NEUTRO EN CARBONO		ZERO CARBONO
DIESEL/FUEL	MGO/LSFO		biodiesel/HVO	e-diesel	
HIDROGENO	H ₂ gris	H ₂ azul			H ₂ verde
METANO	LNG		LBG	LSNG/e-LNG	
AMONIACO	NH ₃ gris	NH ₃ azul			NH ₃ verde
METANOL	MeOH	MeOH azul	bio-MeOH	e-MeOH	

POR QUÉ HIDRAM - PANORAMA DE COMBUSTIBLES

	LSFO/MGO	Biocomb.	GNL	GLP	Metanol	Amoniaco	Hidrogeno	Baterias
Espacio (vs MGO)	●	●	●	●	●	●	●	●
Reduc. emisiones (vs MGO)	●	●	●	●	●	●	●	●
Peligrosidad	☠	☠	☠	☠	☠ ☠	☠ ☠	☠ ☠	
Disponibilidad	●	●	●	●	●	●	●	●
Infraestructura	●	●	●	●	●	●	●	●
Reglamentacion	●	●	●	●	●	●	●	●
Madurez Tecnología	●	●	●	●	●	●	●	●
Precio	●	●	●	●	●	●	●	●

POR QUÉ HIDRAM – USO EFICIENTE DE LA ENERGIA RENOVABLE GENERADA

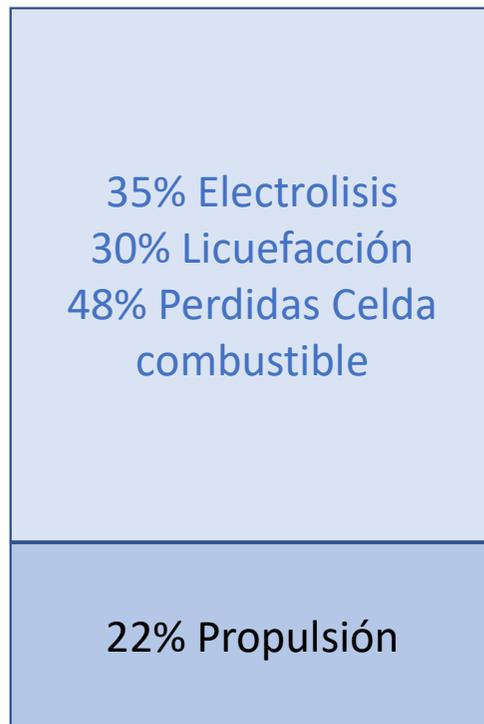
BATERIAS



Máxima Eficiencia
Limitada capacidad almacén



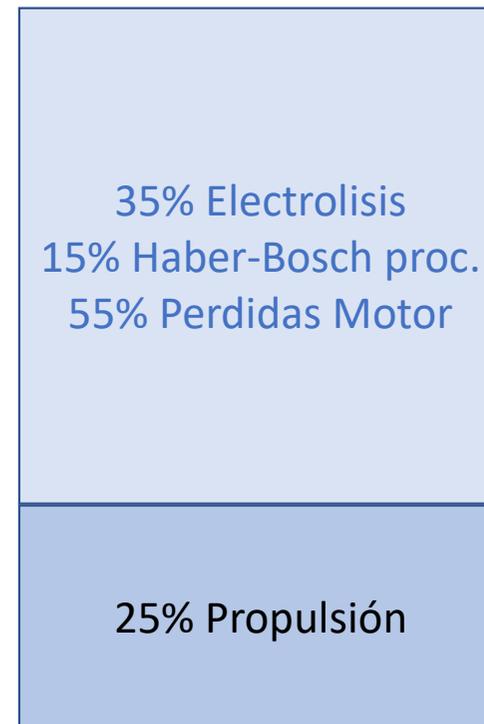
H2



Mínima eficiencia
Almacenamiento complicado



NH3



Mas fácil almacenan que H2
Tóxico





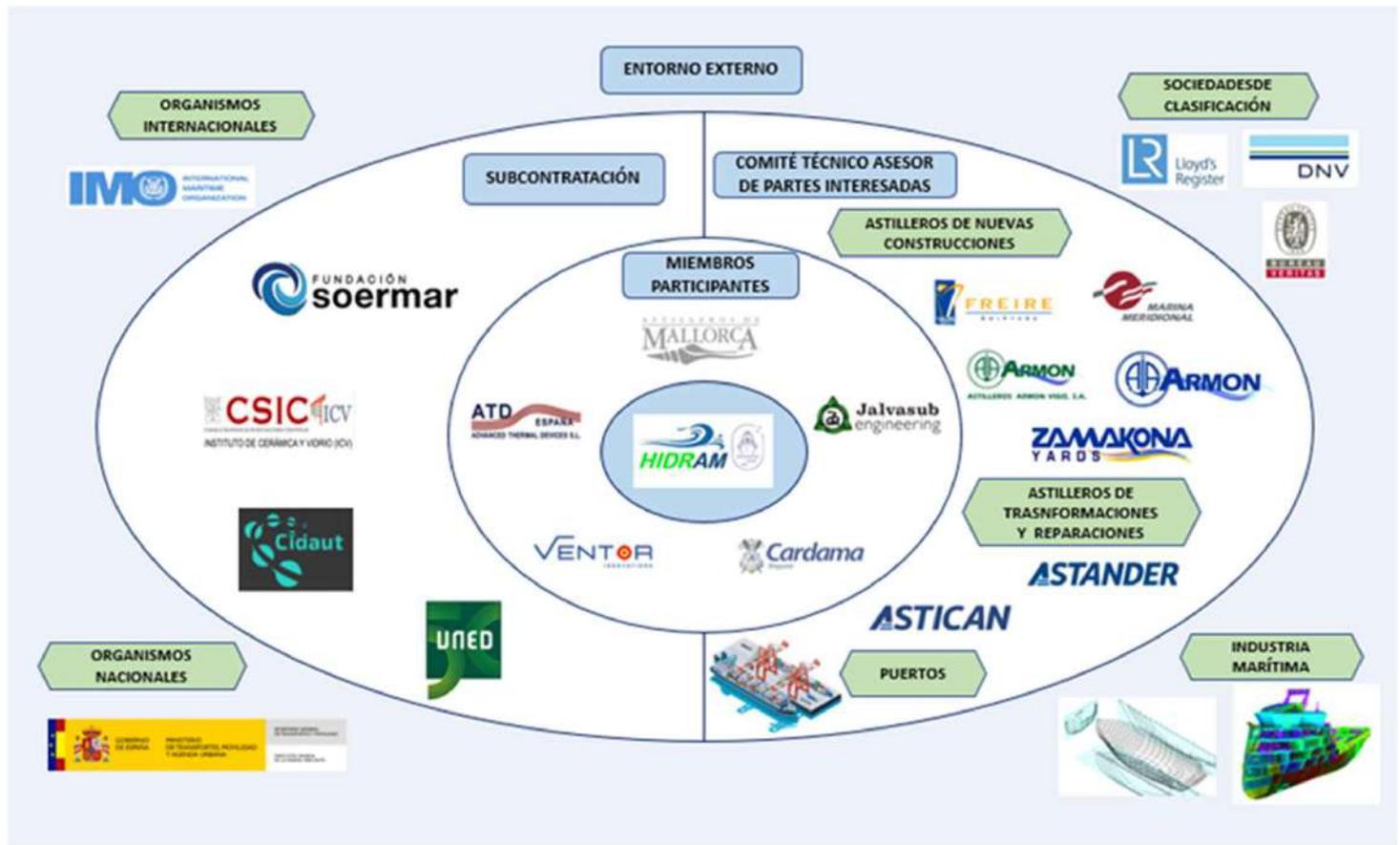
POR QUÉ HIDRAM

Proyecto ganador de una subvención del “**Programa Misiones de Ciencia e Innovación**”, del Programa Estatal para Catalizar la Innovación y el Liderazgo Empresarial del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2021-2023, en el marco del PRTR.

El Proyecto **HIDRAM** busca ayudar a la **descarbonización del transporte marítimo** gracias al desarrollo de tecnologías innovadoras relacionadas con la cadena de valor del hidrógeno y del amoníaco, potenciar la capacidad de I+D+i de la industria española relacionada con la cadena de valor del hidrógeno. Por todo ello, este Proyecto responde a la **Misión 4 “Impulsando tecnologías de aplicación en el sector naval que mejoren su competitividad en el siglo XXI”**, incluida en la convocatoria 2022 “Misiones Ciencia e Innovación”.



ENTIDADES PARTICIPANTES



SOCIOS DEL PROYECTO

- **ATD (ADVANCED THERMAL DEVICES, S.L.)**, es un PYME tecnológica fundada en 2013 y enfocada a la investigación de nuevos materiales, especialmente cerámicas especiales, relacionados con la emisión termoiónica y la catálisis, especialmente a altas temperaturas. Las aplicaciones de dichos materiales abarcan desde la emisión termoiónica utilizada en plasmas no térmicos de cañones de electrones (“neutralizers”) y propulsores iónicos (propulsión eléctrica) utilizados en espacio, catalizadores específicos, especialmente para la evolución del Hidrógeno (HER) tanto en electrolizadores como en pilas de combustible, como en reacciones catalíticas en presencia de Hidrógeno, caso de la síntesis y disociación de amoníaco.
- **JALVASUB (JALVASUB ENGINEERING, S.L.)**, es una PYME española de base tecnológica, constituida en enero de 2017 y reconocida con el Sello de PYME Innovadora del Ministerio de Ciencia e Innovación en mayo de 2019, cuya actividad principal está dedicada al diseño, desarrollo, fabricación y comercialización de sistemas de generación de energía eléctrica limpia para aplicaciones duales (de carácter civil o militar), basados en tecnologías propietarias y nacionales de pilas de combustible de tipo PEM, más eficientes, más baratas y más asequibles que las actualmente existentes en el Mercado, y capaces de ser alimentadas, en función de su aplicación, bien por hidrógeno puro y verde (de origen renovable) o bien por gases ricos en hidrógeno, como son el procedente del reformado de bioetanol, del reformado del biogás o de la disociación del amoníaco.



SOCIOS DEL PROYECTO

- **VENTOR (VENTOR INNOVATIONS S.L.)** fue fundada en 2019 por profesionales con más de 15 años de experiencia en materiales compuestos y RPAS (Remotely Piloted Aircraft System). La entidad proporciona soluciones innovadoras en el sector de los drones (UAVs) y la tecnología de composites, promoviendo el conocimiento y apostando por la Innovación y el Desarrollo como clave para la mejora de procesos y productos. VENTOR se dedica a la creación de sistemas aéreos no tripulados, entre otros.
- **ASTILLEROS MALLORCA, S.A.** es una mediana empresa que centra su actividad en la reparación y el mantenimiento naval de la náutica deportiva, con amplia experiencia en la reparación y reacondicionamiento de yates y super-yates, convirtiendo al astillero en un referente internacional en la reparación y el reacondicionamiento naval. Para la realización de su actividad, ASTILLEROS DE MALLORCA dispone de dos centros de trabajo: el primero se encuentra situado dentro de la zona portuaria de Palma de Mallorca y el segundo consiste en una serie de talleres dentro de una zona de varada libre en el Muelle Viejo. En su centro de trabajo principal, dispone de cuatro gradas y dos muelles para el desarrollo de sus actividades.





SOCIOS DEL PROYECTO

- **FRANCISCO CARDAMA, S.A.**, es una mediana empresa, también conocido como CARDAMA SHIPYARD, es un astillero español con una larga experiencia en la construcción y reparación de buques que fue fundado en el año 1916. En la década de los años sesenta, el Astillero se transformó para poder varar y reparar buques de acero, fundamentalmente de pesca. En la actualidad, el Astillero se ha consolidado como uno de los constructores de buques más prolíferos de España, destacando su experiencia en proyectos de ámbito internacional, habiendo entregado buques en países como Angola, Irak, Marruecos, Islandia, Reino Unido, Argelia, Benín, Ecuador y Venezuela, entre otros. Esta proyección internacional le sitúa en una posición preferencial para poder competir con los más grandes astilleros a nivel mundial, ayudando a colocar a la empresa y al sector naval español en una envidiable posición de gran reconocimiento internacional dentro del mercado de la construcción naval.





ÁREAS TECNOLÓGICAS – OBJETIVOS DEL PROYECTO

SINTESIS DE AMONIACO A PARTIR DE HIDRÓGENO VERDE

DISOCIACION DE AMONIACO Y OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO PURO

PILA DE COMBUSTIBLE SOFC-H DE AMONIACO

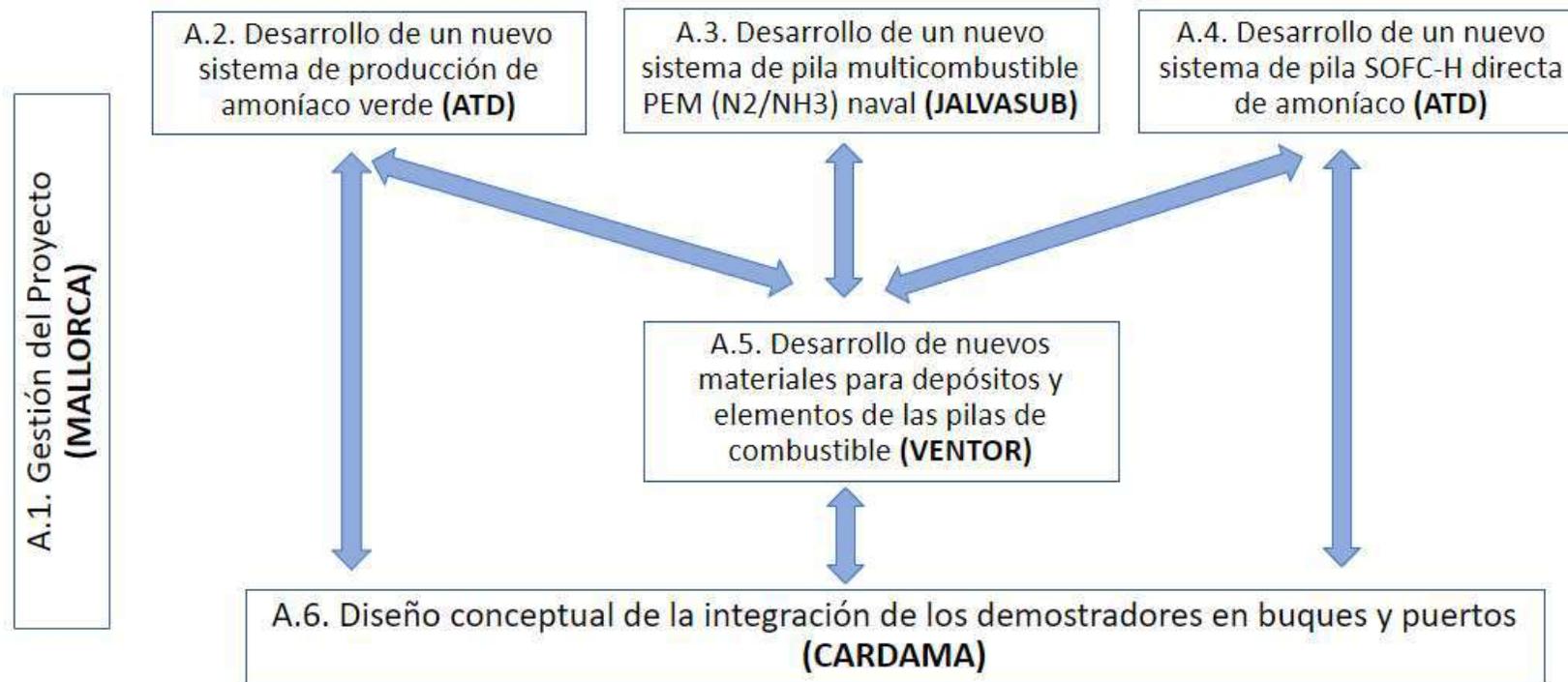
PILA DE COMBUSTIBLE PEM NAVAL

NUEVOS MATERIALES COMPUESTOS APLICADOS A ESTAS TECNOLOGÍAS

DISEÑO CONCEPTUAL DE LA INTEGRACIÓN DE LOS DEMOSTRADORES EN BUQUES Y PUERTOS



ESTRUCTURA DE ORGANIZACIÓN DEL PROYECTO



OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- **Síntesis de NH₃** basada en catalizadores con altos rendimientos a bajas presiones que permitan construir sistemas sencillos (producción de 0,1 a 5 Tm/Día) trabajando a baja presión, siendo, además posible el funcionamiento discontinuo (que se puedan parar y arrancar en minutos) para poder tener un acople directo con la generación renovable (eólica y solar).
- **Utilización del NH₃ en pilas de combustible PEM de H₂ mediante la disociación del NH₃** y la posterior eliminación del NH₃ no disociado, consiguiendo una pila PEM específica para el sector naval (proviene de desarrollos de pilas para submarinos) realmente multipropósito, funcionando indistintamente con H₂ y NH₃.
- **Utilización del NH₃ en pilas de combustible directas de NH₃ (SOFC-H)**, lo que constituye la punta de lanza de las tecnologías de pilas de combustible en la dirección del máximo rendimiento y, de nuevo, multipropósito, con H₂ y NH₃ como combustible.
- **Disponibilidad de una cadena completa de amoniaco desde pequeña escala:** síntesis y pilas de combustible para su conversión en electricidad, incluyendo depósitos para almacenamiento y suministro de H₂/NH₃ adaptados para movilidad, con objeto de evaluar la viabilidad según la escala en distintos casos de uso.

SINTESIS DE AMONIACO A PARTIR DE H2 VERDE

¿Por qué amoniaco?

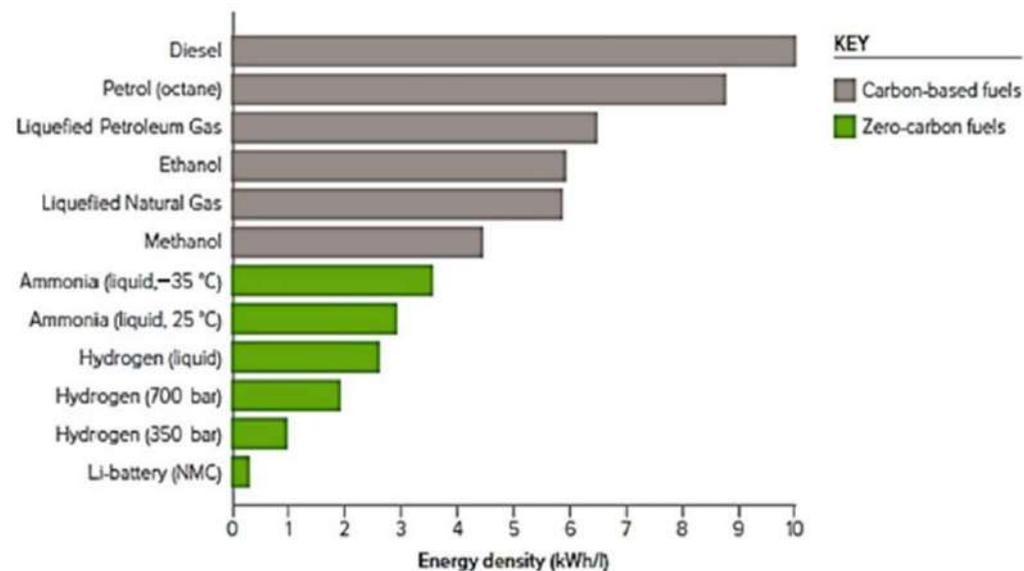
Quizás porque es el combustible “verde” con mayor densidad energética **5,88 KWh/Kg** (licuado) en términos de energía del H2 contenido.

Y quizás porque licua a 25°C con 10 bar de presión ó -34°C a 1 bar de presión.

1 Kg NH3=1,6 Litros. Tanque 1000 L= 3,67 MWh

¿Por qué a partir de H2 verde?

Quizás porque la producción actual de NH3 supone casi el 2% del total de emisiones globales de CO2 (2,1 Kg de CO2/Kg NH3)

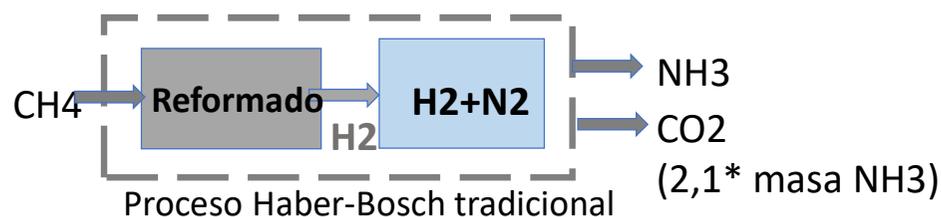


SINTESIS DE AMONIACO A PARTIR DE H2 VERDE

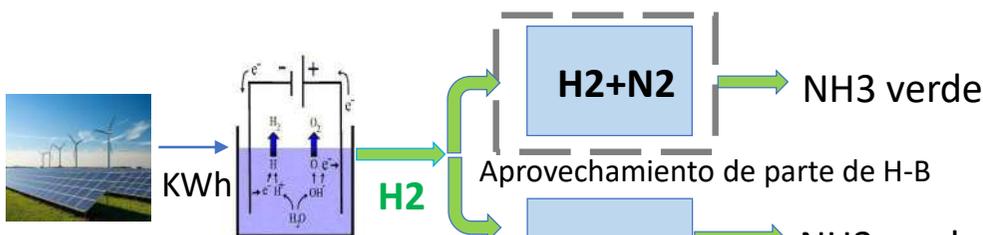
SUSTITUCIÓN DEL H2 GRIS DEL PROCESO HABER-BOSCH POR H2 VERDE

Es necesario sustituir el proceso de obtención de H2 (reformado de gas natural, CH4) por H2 verde (normalmente por electrólisis). Es lo que se conoce como SEGUNDA GENERACION H-B.

El impacto es considerable en los sistemas H-B actuales, PUDIENDO HACER VIABLES procesos alternativos, especialmente los basados en catalizadores.



Suponiendo un objetivo de coste energético de **50 GJ/Tm (14 MWh/Tm)**, en función del rendimiento del electrolizador, el coste energético del proceso de síntesis será el siguiente:



H2 verde implica una energía de 90% del total de NH3 gris y entorno a 65%-75% del nuevo NH3 Verde

CALCULO DE ENERGÍAS PARA SINTESIS DE 1 Kg NH3 CONSIDERANDO LA GENERACIÓN DE H2 POR ELECTROLISIS					
	Eficiencia del electrolizador				
	100%	70%	67%	65%	60%
Gen H2 electrólisis (KWh/Kg NH3)	5,88	8,40	8,78	9,05	9,80
Objetivo de energía total KWh/Kg NH3	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Energía síntesis KWh/Kg NH3	8,12	5,60	5,22	4,95	4,20

OBJETIVO: ENERGÍA DE SÍNTESIS 4,2 A 5,6 KWh POR Kg de NH3. Un valor de 5 KWh/Kg NH3 sería excelente

OBJETIVO DE HIDRAM: 14 KWh/Kg NH3

SINTESIS DE AMONIACO A PARTIR DE H2 VERDE

¿De qué depende conseguir estos sistemas alternativos a pequeña escala?

CATALIZADOR + DISPOSICIÓN DEL CATALIZADOR + ARQUITECTURA DEL SISTEMA



Nuevos materiales



Desconocida



En permanente cambio y con múltiples versiones

Todo para conseguir: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ (-46,2 KJ/mol)

Pero DESPLAZADA HACIA LA DERECHA y con el mínimo gasto de energía

Se parte de un generador “capilar” construido para insertar en una cámara de vacío de seguridad



DISOCIACION DE AMONIACO Y OBTENCIÓN DE H2 PURO

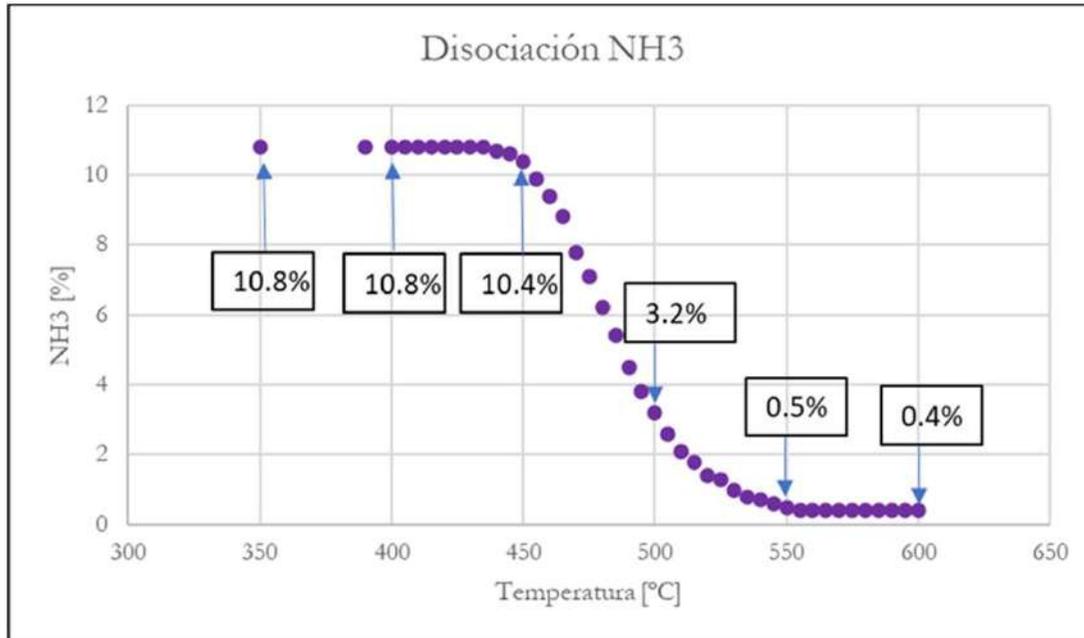
Conseguir que la reacción se desplace hacia la izquierda.



Proceso exotérmico.

Supone perder un mínimo del 13% de energía (87% rendimiento máximo).

Comienza después de la síntesis pero se consiguen resultados mucho antes... ?



DISOCIACIÓN DEL 99,6% EN UN SOLO PASO !!!!!

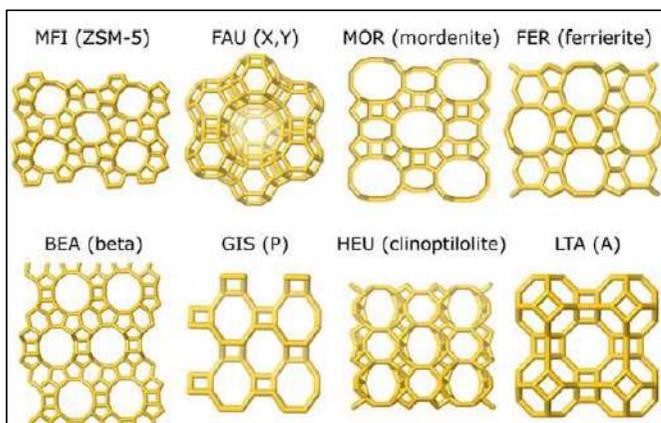
Pero antes de celebrarlo veamos las condiciones de la pila de combustible PEM Naval de JALVASUB:

Contenido de NH3 < 0,1 ppm para garantizar la integridad de la membrana de la pila PEM

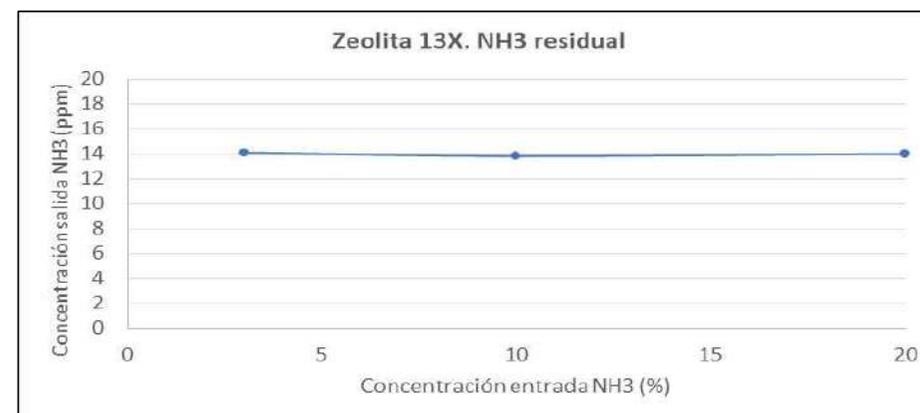
Lo anterior es "simplemente": menos de 0,00001% de NH3

DISOCIACION DE AMONIACO Y OBTENCIÓN DE H2 PURO

Se ensayan distintas soluciones de purificación utilizando **membranas moleculares**: filtros a base del tamaño de las estructuras cristalinas (en Å) de cerámicas con determinadas estructuras: zeolitas y perovskitas



Tipo 13X



El valor residual de NH_3 permanece constante independientemente de la concentración de NH_3 en la entrada (3, 10 o 20%).

Ultimo resultado: se consiguen medidas de 2 a 3 ppm de NH_3 , Limite de error de nuestro equipamiento de análisis de gases. Nuevas medidas en ICV-CSIC

PILA DE COMBUSTIBLE SOFC-H DE NH₃

Una pila de combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) es una pila de alta o muy alta temperatura (600-900°C tradicionalmente) donde la membrana conduce iones Oxígeno (negativos). (Membrana aniónica).

La tendencia tecnológica es a BAJAR LA TEMPERATURA (más durabilidad, menos problemas de materiales ...)

El estado del arte se sitúa ya en 500°C y por debajo. **OBJETIVO DE HIDRAM: 500°C con 250 W/cm².**

Se plantea una pila SOFC-H Protónica, conducción de H⁺ en lugar de los O₂⁻. Mayor movilidad de los protones que de los iones oxígenos (Ecuación básica $\sigma = e \cdot N_d \cdot \mu$ μ : movilidad Depende de T y del portador)

Tanto la SOFC-O como la SOFC-H necesitan **alta temperatura** para que la membrana conduzca o bien protones o bien iones oxígeno y la membrana es una **cerámica semiconductora** con **amplio band gap**: como todo semiconductor, **la conductividad aumenta con la temperatura** pero necesita altas temperaturas para conductividades relevantes del orden de **10⁻³ a 10⁻² S/cm**.

Pero, ¿Por qué nos complicamos la vida con la temperatura?

- Quizás porque a altas temperaturas los catalizadores no necesariamente tienen que ser de Pt (Ni por ejemplo)
- Quizás porque una pila de combustible genera calor (formación de H₂O) que normalmente se pierde e incluso hay que refrigerar. Quizás se incremente notablemente el rendimiento ... algún día.
- Quizás porque las membranas no son sensibles a NH₃, CH₄, Metanol ...

PILA DE COMBUSTIBLE SOFC-H DE NH3

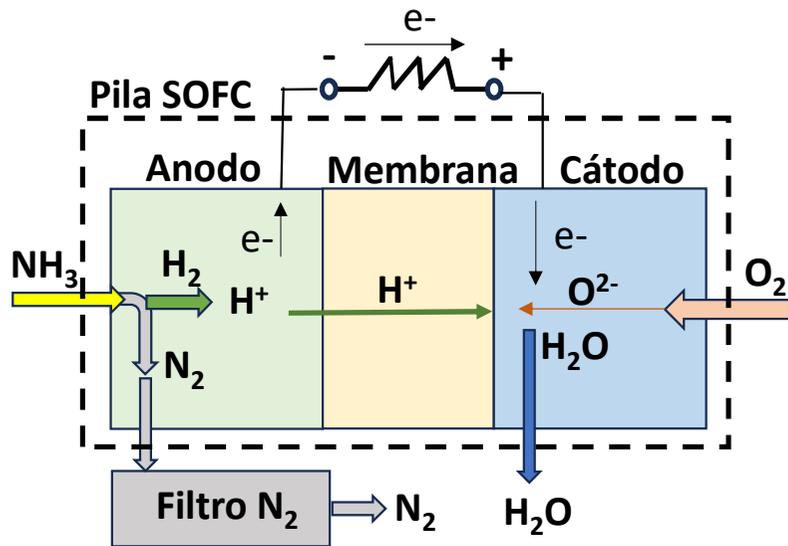
ARQUITECTURAS POSIBLES.

Se propusieron **dos posibles arquitecturas**:

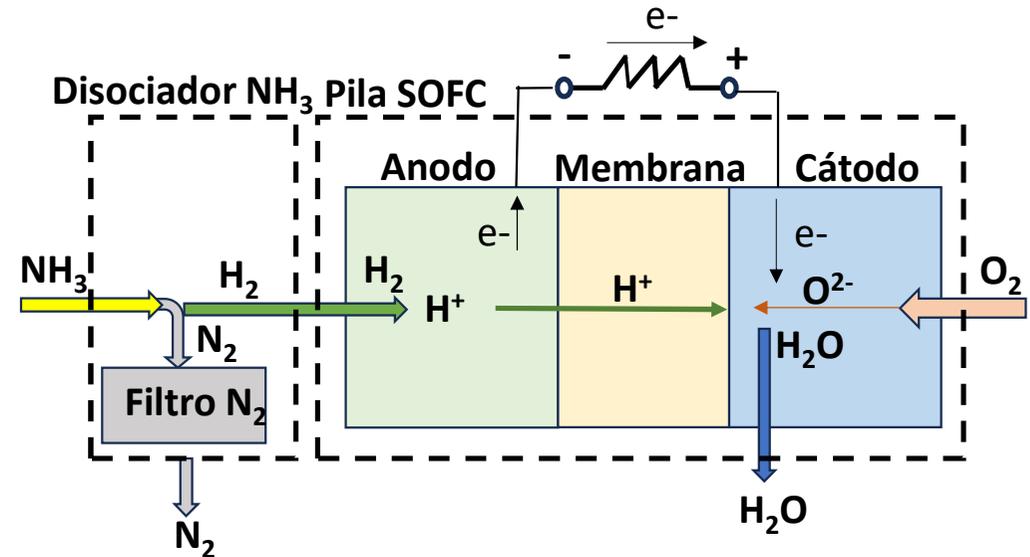
- Pila SOFC compacta de NH3 directo con **disociación integrada en ánodo**.
- Pila SOFC de NH3 con **disociación independiente** (aprovechamiento del desarrollo de T3.5.- disociador).

Se opta, en principio, por la **disociación independiente**.

MEA: Membrane Electrode Assembly
Conjunto ánodo + membrana + cátodo



Pila SOFC con Ánodo de Disociación Integrado

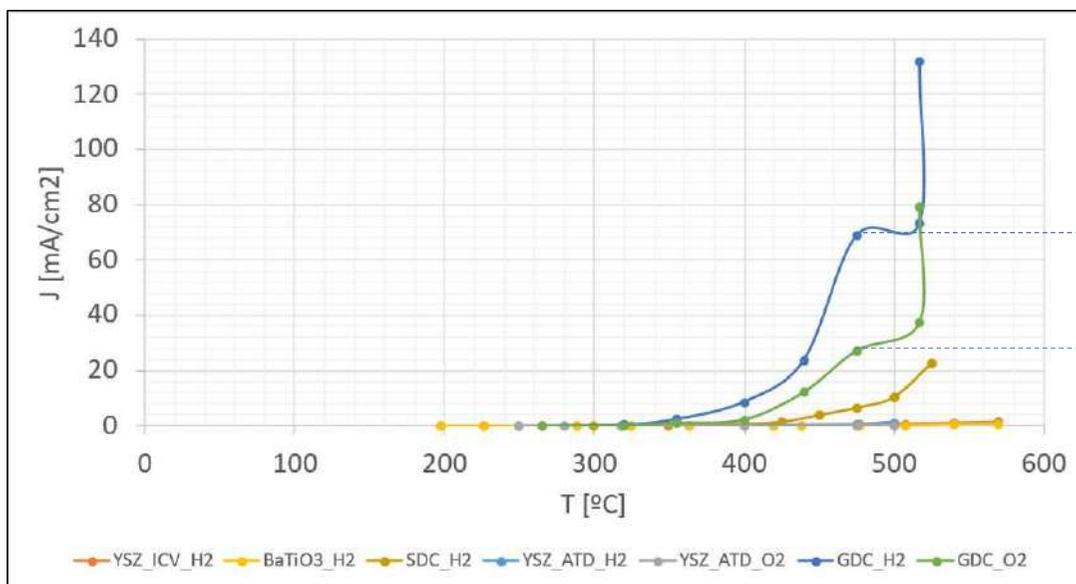


Pila SOFC con Disociación Independiente

PILA DE COMBUSTIBLE SOFC-H DE NH3

La gran dificultad: **LA MEMBRANA**. Además de conseguir materiales cerámicos semiconductores, deben hacerse **películas finas**. Con una conductividad de 10^{-2} S/cm y una relación de aspecto S/L de 100, $R=1$ ohm

Para ello, deben ser del orden de micras de espesor: No existen físicamente (se romperían casi por gravedad). Solo válidas con sistemas de deposición de materiales cerámicos y construir una MEA integrada (sinterizada)



$$EF = I_p / (I_p + I_e)$$

Punto óptimo (470°C) de diferencia entre conductividades protónica (deseable) y aniónica (O²⁻) o electrónica.

EF (Efic. De Faraday) debe ser lo más próxima posible a 1 (100%)

Resultados de evaluación de las mejores membranas "bulk"

Habrá una mejora notable al utilizar "películas finas" con un factor estimado entre 10 y 25

PILA DE COMBUSTIBLE SOFC-H DE NH₃

“ASPECTO” DE ALGUNOS ELEMENTOS DE UNA SOFC-H



Placas de cierre



MEA monolítica
Sinterizada de una pieza con ánodo, membrana y cátodo

Estado de desarrollo

Logros:

- Buenas prestaciones del ánodo (NiO) y cátodo (LSCF) con fabricación propia a partir de precursores básicos.
- Exhaustiva evaluación de materiales para la membrana con una elección clara: GDC

Retos:

- Tecnologías de deposición de membrana fina (sputtering, PLD, spraying, spinning ...)

PILA DE COMBUSTIBLE PEM NAVAL

Desarrollo y evaluación funcional por separado, de demostradores tecnológicos de los componentes principales de un nuevo sistema de pila de combustible PEM, compuesto por un módulo de pila de combustible PEM y su balance de planta (en adelante BOP), de aplicación naval, y que pueda ser alimentada indistintamente (multi combustible) a partir de hidrógeno puro y/o de amoníaco (en adelante, SPC PEM naval).

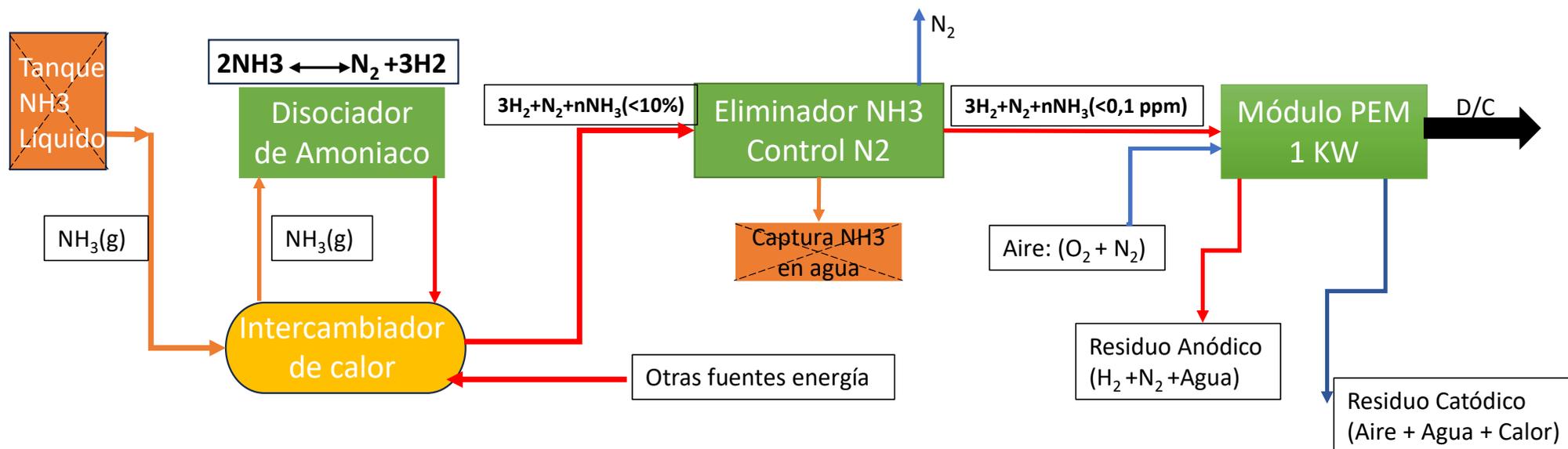
En el BOP se integrará un Disociador de amoniaco y un Eliminador del amoniaco remanente.

Los tres demostradores tecnológicos a desarrollar y evaluar son:

- DT Módulo de Pila de Combustible PEM
- DT Disociador de Amoniaco
- DT Eliminador de Amoniaco

Asimismo, se ha hecho un diseño preliminar de los diferentes componentes de los demostradores tecnológicos y del sistema de pila multicomcombustible PEM (H₂/NH₃) naval.

ARQUITECTURA PRELIMINAR SPC PEM NAVAL

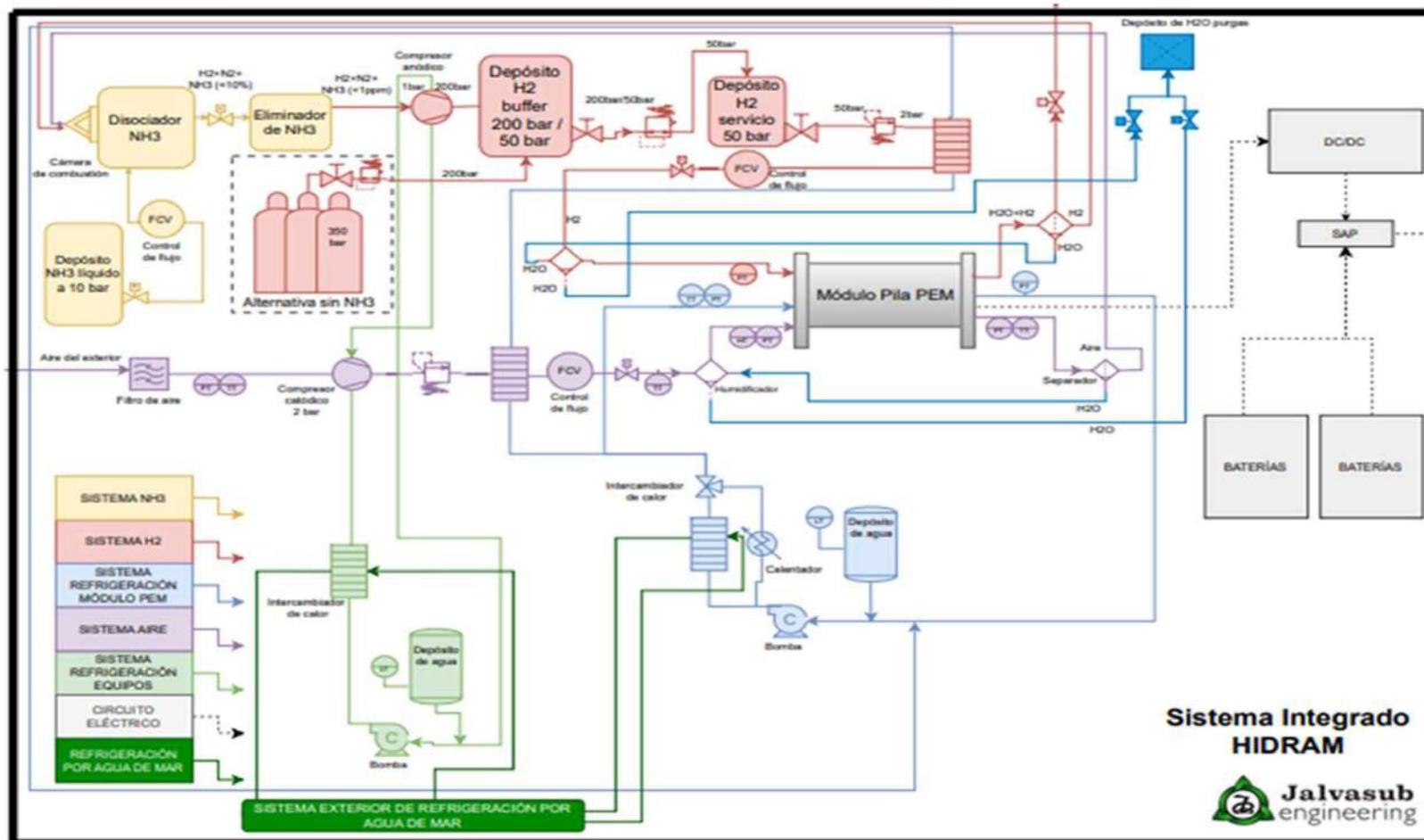


Características más relevantes:

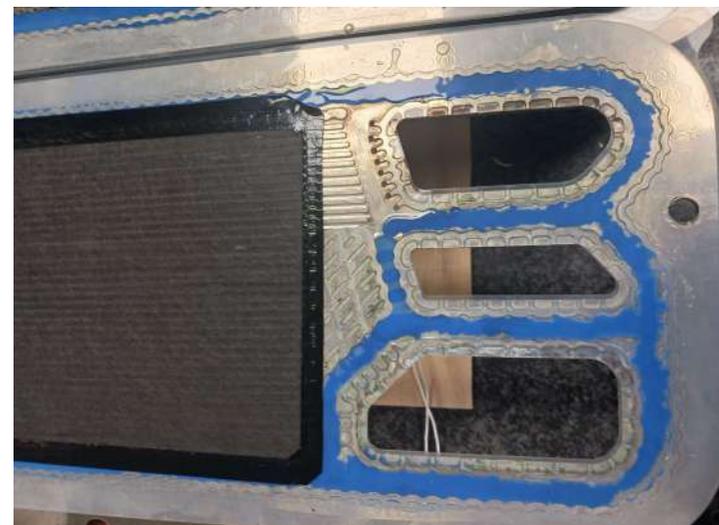
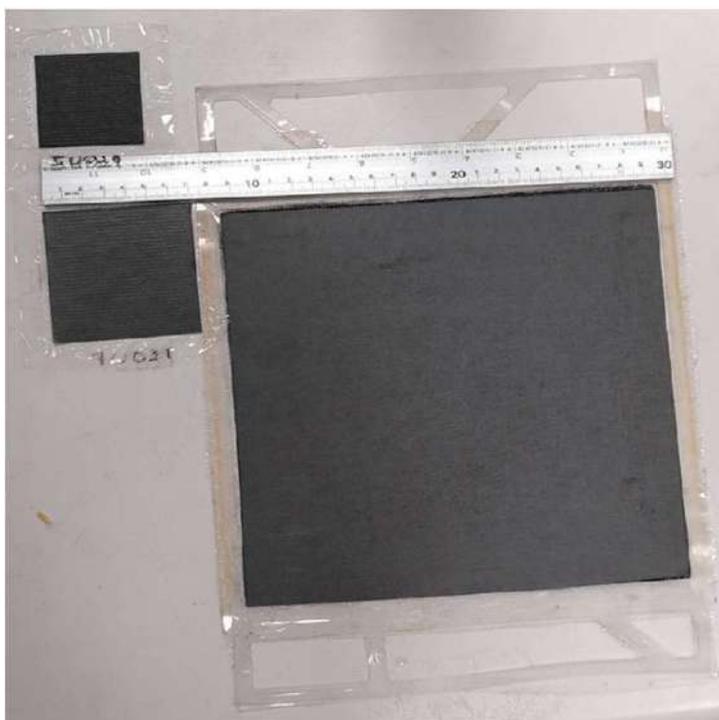
- H2 con trazas NH3 (<math><0.1 \text{ ppm}</math>)
- Menor consumo energético

INDICADOR 2:

- Rendimiento Módulo PEM alimentado por H2 puro, de 50-60% para rango potencia entre 0,5 y 1,0 kW.
- Rendimiento combinado Módulo PEM + Disociador + Eliminador NH3, de 30-35% para rango potencia entre 0,5 y 1,0 kW.



DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE MEAS PEM

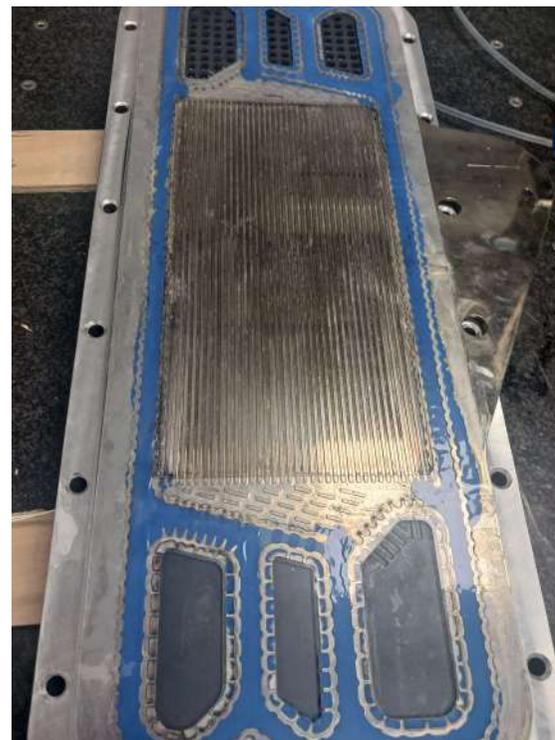
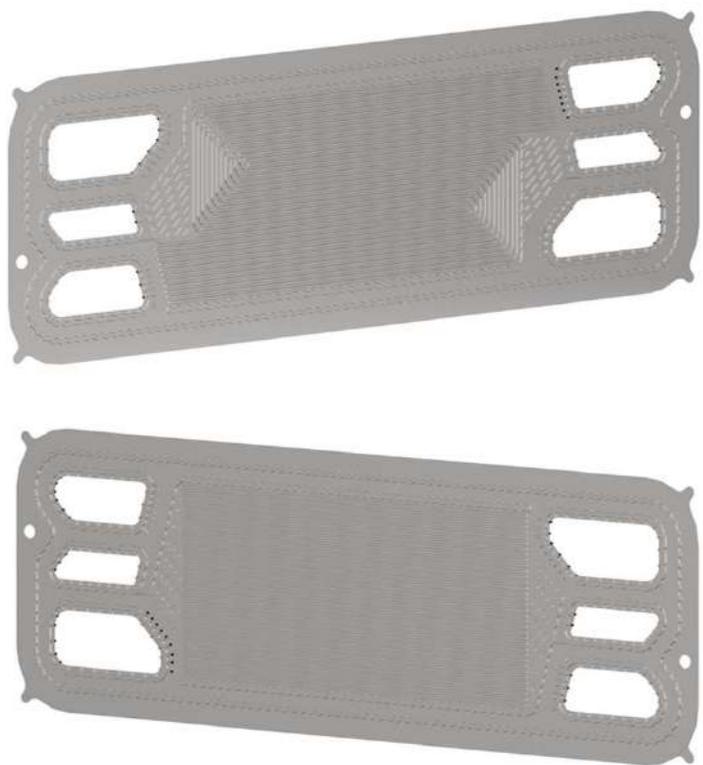


DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE PLACAS BIPOLARES PEM



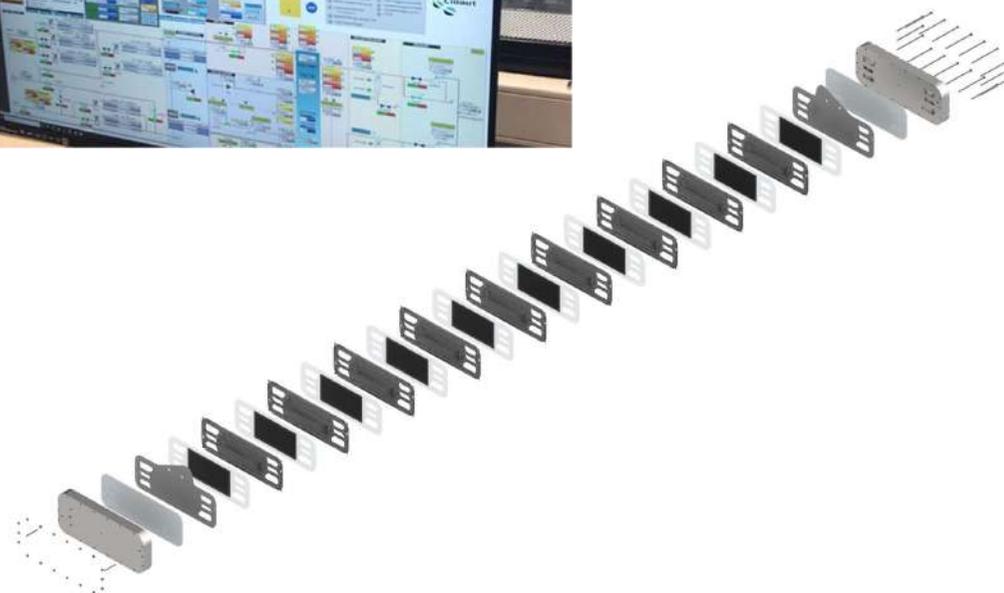
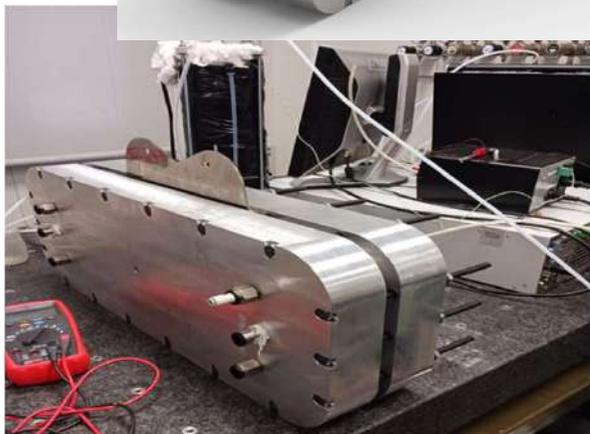
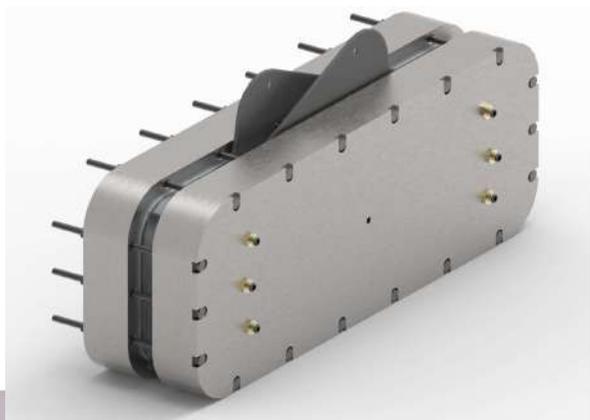
- Estudio de la geometría de las placas y de los materiales más apropiados
- Modelización fluidodinámica y térmica,
- Diseño y la fabricación de las placas en materiales metálicos

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE PLACAS BIPOLARES

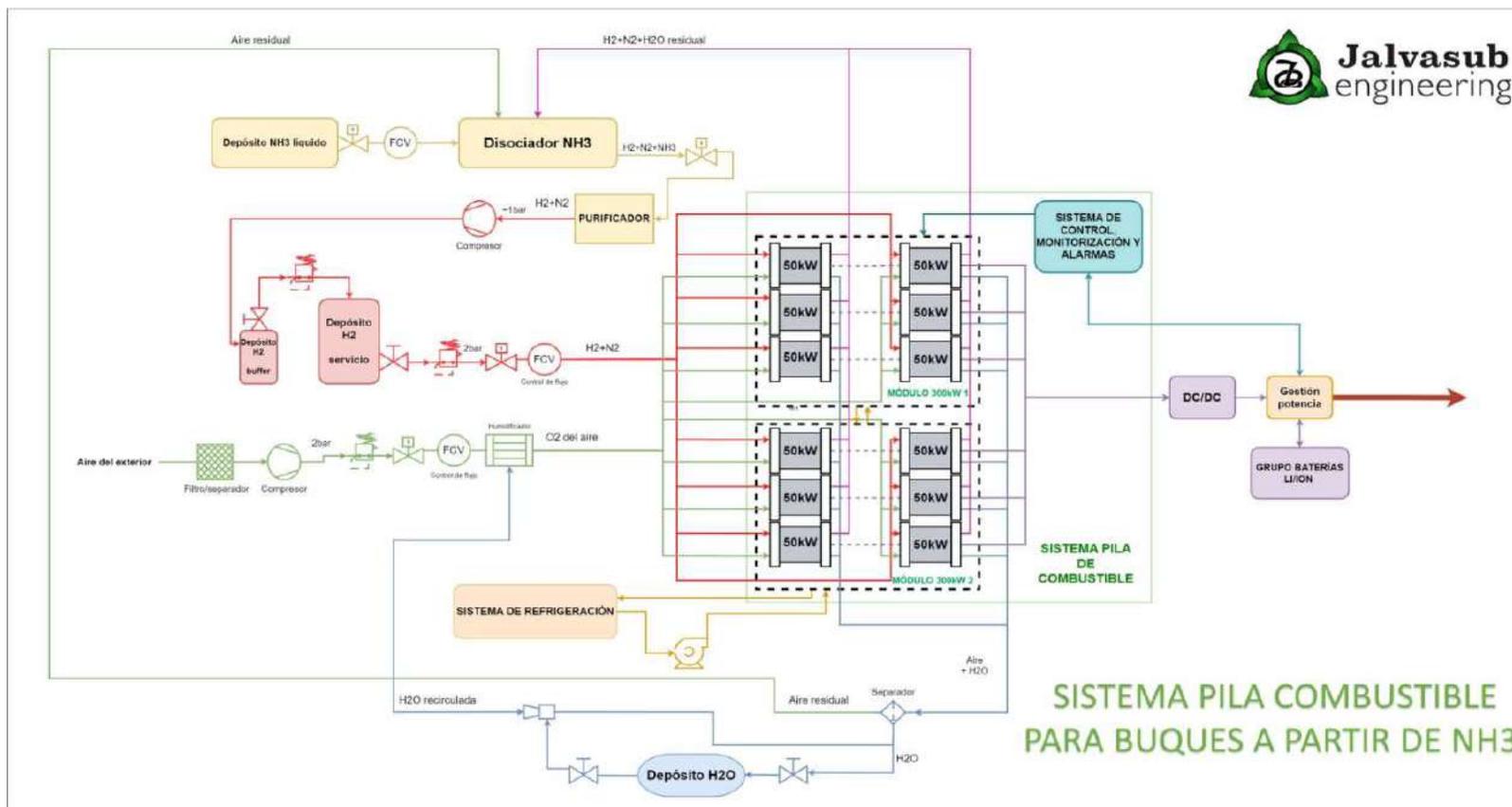




DESARROLLO Y EVALUACIÓN DEL MÓDULO PEM NAVAL



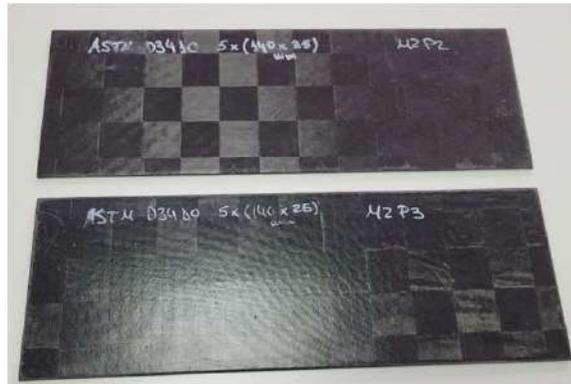
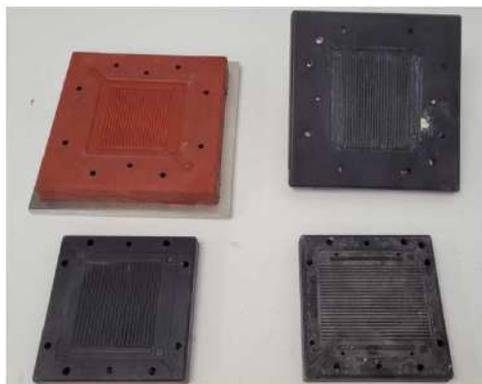
DISEÑO BÁSICO INTEGRADO DEL SPC PEM NAVAL



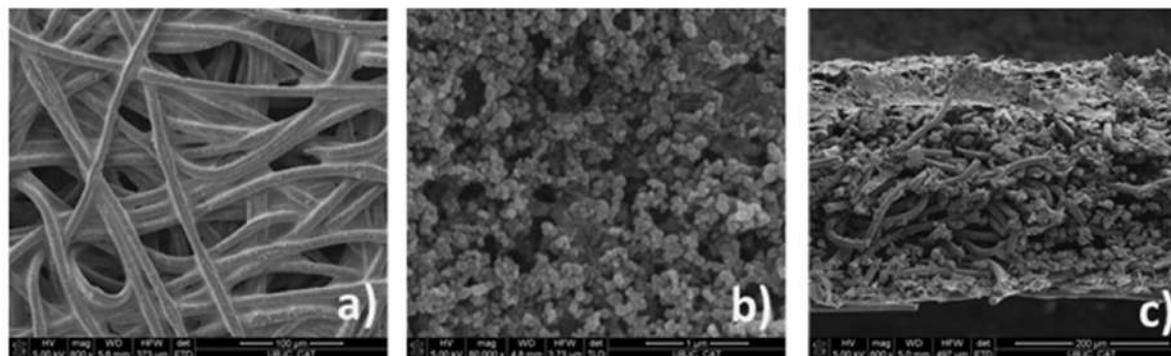
NUEVOS MATERIALES COMPUESTOS Y PROCESOS APLICADOS A ESTAS TECNOLOGÍAS

	Sintetizador NH3	Disociador NH3	Pila PEM Naval	Pila SOFC-H Temp media	Depósitos H2/NH3
Electrodos, GDLs			👍		
Placas Bipolares			👍		
Juntas de cierre				👍	
Placas colectoras			👍		
Placas de cierre			👍		
Filtros separadores		👍			
Otros elementos	👍	👍	👍	👍	👍

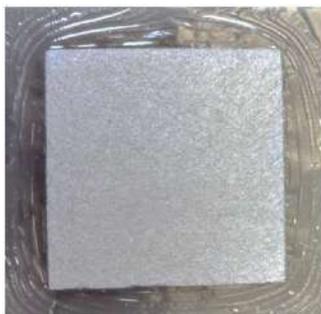
Desarrollo de materiales para placas bipolares de las pilas de combustible



Desarrollo de materiales para electrodos de pilas de combustible



Desarrollo de materiales para elementos auxiliares de las pilas



Desarrollo de materiales para depósitos de almacenamiento de combustible





DISEÑO CONCEPTUAL DE LA INTEGRACIÓN DE LOS DEMOSTRADORES EN BUQUES Y PUERTOS

- Análisis y selección de diferentes tipologías de buque para la integración de los demostradores.
- Análisis del marco regulatorio para el diseño conceptual de la integración de los demostradores, ante la ausencia de reglamentación específica consolidada en el sector naval.
- Definición de parámetros y modelo de escalado para evaluar la integración de los demostradores en buques e instalaciones portuarias.
- Desarrollar la integración a nivel conceptual de los demostradores en buques.



MODELO DE ESCALADO PARA EVALUAR LA INTEGRACIÓN DE LOS DEMOSTRADORES EN BUQUES E INSTALACIONES PORTUARIAS

SIMULADOR DE H2-NH3 SEGÚN POTENCIA REQUERIDA			
Unidades por hora	Valor	Parámetros básicos	
KW útiles salida pila PEM	100	Contenido H2 por Kg NH3 en Kg	0,176
KW entrada Pila PEM	181,82	Contenido Energía por Kg NH3 en KW	5,88
Kg H2/h entrada Pila PEM	7,801	Volumen (L) gas NH3 por Kg NH3	1.317,65
Kg NH3/h entrada disociador	63,15	Volumen (L) liq NH3 por Kg NH3	1,6
Flujo H2 (L/h) por bar en pila PEM	87.368,74	Factor gas/liq NH3	840,0
Flujo H2 (L/min) por bar en pila PEM	1.456,15	Volumen (L) gas H2 por Kg H2 1 bar	11.200,0
Flujo H2 (L/min) en pila PEM	1.456,15	Kg NH3 por Kg de H2	5,7
Flujo NH3 (L/h) por bar (gas) en disociador	83.208,32	Volumen (L) gas NH3 por Kg H2	7.466,7
Flujo NH3 (L/min) por bar (gas) en disociador	1.386,81	Volumen (L) liq NH3 por Kg H2	8,9
Flujo NH3 (L/min) (gas) en disociador	1.386,81	Volumen (L) por Kg H2 a 350 bar	32,0
Flujo NH3(L/min) a 10 bar (liq) entrada diso	1,65	Volumen (L) por Kg H2 a 700 bar	16,0
ALMACENAMIENTO		Parámetros de cálculo	
Almacenamiento H2 (Kg)	46,80	Eficiencia pila PEM	55%
Almacenamiento H2 (350 bar) (L)	1.497,75	Eficiencia disociación	70%
Almacenamiento H2 (700 bar) (L)	748,87	Horas de operación (h)	6
Almacenamiento NH3 (Kg)	378,90	Presión operación pila PEM (bar)	1
Almacenamiento NH3 (10 bar) (L)	594,35	Presión operación disociador (bar)	1
		Coefficiente de exceso de H2 (λ)	1,43



Gracias por su atención

<https://hidramproject.com/>

joseantonio.durango@soermar.com

