



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Potencial energético del hidrógeno producido en la industria cloro – álcali

Autor: Alejandro Patricio Abarca Peralta

Tutor: Mariana Catalina Jiménez Martínez

Curso académico: 2022 – 2023

Máster en Energías Renovables y
Sostenibilidad Energética

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:



Health Universitat
de Barcelona
Campus

RESUMEN

La industria cloro – álcali usa la electrólisis de salmuera de cloruro de sodio como técnica para producir cloro e hidróxido de sodio, materiales con gran demanda en las industrias química y farmacéutica. Este sector es altamente intensivo en energía, especialmente eléctrica, llegando a tener consumos eléctricos anuales del orden de Terawatts-hora (TWh), ocasionando un impacto ambiental importante. Ante esta problemática surgen ideas para el aprovechamiento del hidrógeno, un subproducto de este proceso, cuya producción es minoritaria en comparación al volumen de los productos principales, pero que tiene un gran potencial como combustible por su alto poder calorífico. El hidrógeno también puede ser utilizado como materia prima para la producción de químicos como el ácido clorhídrico, el cual le sirve a la industria como regulador de excedentes de cloro, por lo que es un competidor a tener en cuenta para el uso del hidrógeno.

El objetivo de este trabajo es evaluar energética y económicamente el potencial del hidrógeno producido en la industria cloro – álcali, con tecnología de celdas de membrana, para la producción de energía térmica o eléctrica/térmica, mediante diferentes tecnologías de generación que permitan cubrir parcial o totalmente las demandas energéticas dentro de la misma industria. Estas son el uso de una caldera de hidrógeno y distintas configuraciones de cogeneración utilizando como fuente eléctrica a una turbina de gas, motor de combustión interna, ciclo combinado y una celda de combustible de óxido sólido. De esta forma, se desea identificar cuál es la opción que ofrece la mayor rentabilidad. Asimismo, se desea comparar dicho potencial económico con el obtenido al usar hidrógeno en la producción de ácido clorhídrico y buscar alguna optimización energética a este proceso.

Para efectuar dicha evaluación, se ha tomado como base una planta teórica en España con capacidad productiva de 100 kt de cloro anuales, determinando la producción asociada de hidrógeno. A fin de simular los diferentes contextos de la industria, se presentan tres escenarios en los cuales varía la disponibilidad de hidrógeno para la generación energética según las condiciones externas de mercado. En cada caso se calculó la generación energética, ahorros e indicadores económicos de rentabilidad, concluyendo que, si bien la cogeneración con celdas de combustible de óxido sólido genera mayor cantidad de energía, son demasiado costosas en la actualidad, por lo que su uso no resulta rentable. El resto de tecnologías muestran un retorno de inversión positivo, siendo la tecnología de cogeneración con motor de combustión interna la que otorga una mayor rentabilidad en el aprovechamiento energético de este combustible. Asimismo, todas las tecnologías estudiadas de aprovechamiento energético del hidrógeno muestran mayores beneficios económicos que la producción de ácido clorhídrico, por lo que se recomienda a los actores de esta industria buscar otras salidas a los excedentes de cloro y usar la totalidad de hidrógeno para la generación de energía. Si bien hay casos en que la producción de ácido clorhídrico es inevitable, la tecnología de hornos de síntesis de este compuesto, que también genera de vapor, permite la recuperación parcial del potencial energético del hidrógeno.

ABSTRACT

The chlor-alkali industry uses sodium chloride brine electrolysis as a technique to produce chlorine and sodium hydroxide, highly demanded materials in the chemical and pharmaceutical industries. This sector is highly energy intensive, especially in terms of electrical demand, reaching annual consumption in the order of Terawatt-hours (TWh) of electricity, causing a significant environmental impact. Faced with this problem, ideas arise for the use of hydrogen, a by-product of this process whose production is minor compared to the volume of the main products, but has great potential as a fuel due to its high calorific value. Hydrogen is also used as raw material for the production of chemicals such as hydrochloric acid, which serves the industry as a regulator of chlorine surpluses, making it a competitor in the use of hydrogen that needs to be considered.

The objective of this work is to perform an energetic and economic analysis of the potential of hydrogen produced in the chlorine-alkali industry, with membrane cell technology, for the production of thermal or electrical/thermal energy, through different generation technologies that allow to totally or partially cover the energy demand within the same industry. The evaluated technologies are a hydrogen-fueled boiler, and cogeneration systems that have different electrical sources: gas turbine, internal combustion engine, combined cycle, and solid oxide fuel cells. In this way, we aim to identify the option that offers the highest profitability. It is also desired to compare said economic potential with that obtained by using hydrogen in the production of hydrochloric acid and look for some energy optimization to this process.

The performed evaluation is based on a theoretical plant in Spain with a production capacity of 100 kt of chlorine per year, determining the associated production of hydrogen. To simulate the different contexts of the industry, three scenarios are presented in which the availability of the hydrogen for energy generation varies according to external market dynamics. In each case, the energy generation, savings and economic indicators of profitability were calculated, concluding that although cogeneration with solid oxide fuel cells generate more energy, they are currently too expensive, so its use is not profitable. The rest of evaluated technologies show a positive return on investment. Moreover, the cogeneration technology with an internal combustion engine offers the greatest profitability case when using hydrogen as fuel. Likewise, all the technologies studied for the energy use of hydrogen show greater economic benefits than the production of hydrochloric acid. Therefore, we recommend the industry actors to look for other outlets to accommodate chlorine surpluses and use all the hydrogen for energy generation. Although there are cases in which the production of hydrochloric acid is unavoidable, the use of synthesis ovens with steam generation makes it possible to partially recover the energy potential of hydrogen.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	1
3. PROCESO CLORO – ÁLCALI.....	2
3.1. Visión general del proceso cloro – álcali con celda de membrana	2
3.2. Consumos energéticos	6
3.3. Producción de hidrógeno en la industria cloro - álcali.....	8
3.4. Disposición del hidrógeno generado.....	8
4. APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DEL HIDRÓGENO APLICADO A LA INDUSTRIA CLORO – ÁLCALI	9
4.1. Caldera	10
4.2. Cogeneración	11
4.2.1. Con turbina de gas	11
4.2.2. Con motor de combustión interna	11
4.2.3. Con ciclo combinado de turbina de gas.....	12
4.2.4. Con celdas de combustible de óxido sólido.....	12
4.3. Hornos de síntesis de HCl con tecnología para generar vapor	13
4.4. Parámetros energéticos y económicos	14
5. CASO DE ESTUDIO.....	16
5.1. Diseño básico y características de la planta cloro – álcali.....	16
5.2. Cronograma de producción, consumo energético y demanda.....	17
5.3. Equipos para el aprovechamiento del hidrógeno	20
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
6.1. Escenario A.....	21
6.1.1. <i>Generación energética</i>	22
6.1.2. <i>Costes, ahorros e indicadores económicos</i>	23
6.2. Escenario B.....	24
6.2.1. <i>Generación energética</i>	25
6.2.2. <i>Costes, ahorros, beneficios e indicadores económicos</i>	26
6.3. Escenario C.....	28
6.3.1. <i>Generación energética</i>	28
6.3.2. <i>Ahorros económicos</i>	28
7. CONCLUSIONES	29
REFERENCIAS	31
ANEXOS.....	34

1. INTRODUCCIÓN

La industria cloro – álcali se encarga de la producción de cloro (Cl_2) e hidróxido de sodio (NaOH) mediante la electrólisis de una disolución de cloruro de sodio (NaCl) en agua, también llamada salmuera. El Cl_2 y el NaOH son compuestos de suma importancia para la elaboración de otros productos ya que ambos son base del 55% de la industria química y farmacéutica en Europa [1]. En el año 2021 la producción europea de Cl_2 fue de 9.6 Mt, aumentando en 4.6% respecto al año 2020 debido a la etapa de recuperación post pandemia Covid-19 [2]. El Cl_2 , al ser un gas, es difícil de almacenar y transportar, por lo que generalmente es producido cerca de los puntos de consumo o convertido a Cl_2 líquido. Su principal uso es la fabricación de cloruro de polivinilo (PVC), empleado en construcción, suministros médicos y ropa; isocianatos, para tapicería, aislamiento, pesticidas y pinturas para autos; y compuestos inorgánicos, para desinfectantes, tratamiento de agua y pigmentos. El NaOH es comercializado principalmente en solución de 50% en peso o como sólido granulado. Es usado en gran cantidad de aplicaciones, principalmente como agente neutralizante en la industria química y petroquímica, así como materia prima para la industria farmacéutica y del papel, y en la elaboración de compuestos orgánicos para otros fines (parachoques, bolígrafos, teléfonos, etc.) [3].

Al ser un proceso electrolítico, la fabricación de Cl_2 e NaOH es intensiva en electricidad, por lo que satisfacer su consumo eléctrico ocasiona un impacto ambiental considerable. En 2010 el consumo eléctrico de la industria cloro – álcali en la Unión Europea (UE) y países de la Asociación Europea de Libre Comercio (AELC) llegó a 35 TWh, equivalente al 1% del consumo eléctrico total [3]. El actual consumo eléctrico promedio es de 2.7 MWh/t Cl_2 , menor en comparación con las cifras de décadas anteriores: en el año 2010 fue de 3.0 MWh/t Cl_2 y en 2001 de 3.2 MWh/t Cl_2 [2]. Sin embargo, el camino a la sostenibilidad energética es aún muy largo.

El hidrógeno (H_2), uno de los subproductos de esta industria, podría significar una gran ayuda mediante su aprovechamiento energético debido al alto poder calorífico que posee y a los continuos avances tecnológicos para su uso, por ejemplo, como combustible o vector para el almacenamiento de electricidad de mediano y largo plazo. A pesar que la industria cloro – álcali produce el 3.5% del H_2 europeo [4], su utilización no ha sido total: en la última década ha variado entre 85 - 90%, mientras que el resto es liberado al ambiente [2]. Además de aprovecharlo como combustible (principalmente para generar vapor), el H_2 es usado como materia prima para la elaboración de otros compuestos químicos, principalmente ácido clorhídrico (HCl). Este es particularmente importante dado que el Cl_2 es su otra materia prima, lo que lo hace afín a la industria cloro – álcali. A pesar de no ser tan provechoso económicamente como los productos principales, la elaboración de HCl puede ayudar a regular los excedentes de producción en esta industria.

Para alcanzar la tan deseada sostenibilidad energética se busca que el H_2 sea utilizado en su totalidad y especialmente como combustible, lo cual avanzará de la mano con el surgimiento de mejoras tecnológicas que aseguren la viabilidad de su industrialización.

2. OBJETIVOS

Este estudio busca evaluar técnica y económicamente el aprovechamiento del H_2 producido a través de celdas de membrana en la industria electrolítica cloro – álcali para la generación energética, sea térmica o eléctrica/térmica, y utilizarla dentro de la misma industria a fin de reducir sus costes energéticos. A partir de una revisión bibliográfica sobre distintas tecnologías que pueden utilizar H_2 como combustible,

se definirán propuestas para el aprovechamiento energético de este producto. Asimismo, se realizará una comparación económica del uso de H₂ como fuente energética y como materia prima del HCl, además de explicar cómo este último uso puede tener también un potencial energético. Para ello, la evaluación será realizada considerando tres escenarios distintos donde el H₂ es dispuesto de diferente forma:

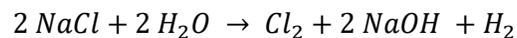
- **Escenario A.** El H₂ no es utilizado como materia prima en ningún proceso y está totalmente disponible para su aprovechamiento energético.
- **Escenario B.** Una fracción (50%) de la producción de H₂ es utilizada para la producción HCl, por lo que se cuenta con H₂ de forma limitada para su uso energético.
- **Escenario C.** Todo el H₂ es usado en la producción de HCl, no pudiendo aprovecharse directamente para la generación de energía.

Las diferentes tecnologías serán evaluadas mediante su generación energética, ahorro económico y la rentabilidad que otorguen durante su vida útil.

En el siguiente capítulo se abordarán la función y características del proceso cloro – álcali, describiendo brevemente su diagrama de bloques, la producción de H₂ y el cálculo del requerimiento energético. Luego, en el capítulo 4, se presentan datos de la literatura sobre distintas tecnologías de aprovechamiento energético del H₂ que pueden ser aplicadas a esta industria. Con esta información, se definen las tecnologías que serán evaluadas para cada uno de los escenarios descritos con anterioridad. La metodología para el cálculo se describirá en el capítulo 5, tomando como base una planta cloro – álcali teórica con capacidad de 100 kt Cl₂ anuales, para luego mostrar los resultados energéticos y económicos en cada escenario estudiado en el capítulo 6. Finalmente, las conclusiones pueden encontrarse en el capítulo 7.

3. PROCESO CLORO – ÁLCALI

Consiste en la descomposición electrolítica de una solución de NaCl para producir Cl₂ e NaOH, así como H₂ en menor proporción (subproducto). También se puede utilizar cloruro de potasio (KCl) como materia prima, pero es mucho menos frecuente [5]. En el ánodo, los iones Cl⁻ se oxidan para formar Cl₂. Lo que ocurre en el cátodo depende de la técnica electrolítica usada, pero generalmente se produce la electrólisis del agua, en donde los iones H⁺ se reducen y forman H₂. Los iones restantes (Na⁺ y OH⁻) se unen produciendo NaOH. En general se cumple la siguiente reacción global:



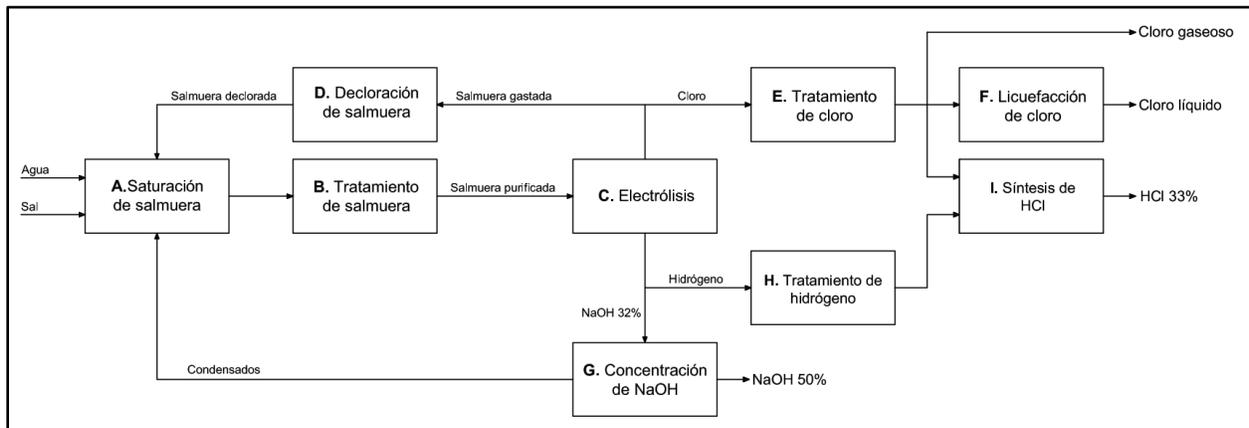
Unos de los principales retos en la tecnología electrolítica ha sido lograr la separación de los compuestos generados en los electrodos. En el caso de la industria cloro – álcali, el desafío es separar el Cl₂ generado en el ánodo de los productos formados en el cátodo [6]. A raíz de este problema surgieron distintas tecnologías, de las cuales las celdas electrolíticas de membrana triunfaron en el mercado por su menor consumo energético y el uso de materiales menos peligrosos.

3.1. Visión general del proceso cloro – álcali con celda de membrana

El proceso general de producción cloro – álcali mediante celda de membrana se esquematiza en la Figura 1. En la saturación de salmuera (bloque A), la salmuera de NaCl es preparada en tanques o pozos llamados saturadores, donde se regula la cantidad necesaria para la producción deseada. Se mezcla agua, NaCl y flujos de reciclo del proceso, obteniéndose salmuera a la concentración requerida. Esta contiene muchas impurezas que pueden dañar los elementos de la celda electrolítica, especialmente la membrana. Por ello

es necesario una purificación previa para que se encuentre en condiciones de ser inocua. Los iones de calcio (Ca) y magnesio (Mg) son las principales impurezas que pueden contaminar la membrana. En el tratamiento de salmuera (bloque B), se añade carbonato de sodio (Na_2CO_3) y NaOH como agentes precipitantes del Ca y Mg respectivamente. Los precipitados pueden sedimentar en una clarificación para luego ser removidos, también pueden ser filtrados directamente o usar una combinación de ambas técnicas para obtener mejores resultados [5]. El resto de contaminantes son eliminados en resinas de intercambio iónico. La salmuera pura es acondicionada a un pH y temperatura adecuada. Luego, la salmuera es llevada a electrólisis (bloque C), en donde se consume gran cantidad de energía eléctrica para obtener los productos de la reacción química. Se forma Cl_2 gaseoso, NaOH líquido al 32% en peso e H_2 gaseoso. Los gases que salen de la celda no son puros ya que contienen bastante humedad [5] [7]. Según el mercado, el Cl_2 o el NaOH puede ser el producto principal. La salmuera empobrecida o gastada puede reutilizarse en el proceso, pero previamente se debe retirar el Cl_2 remanente que esta posee, ya que es altamente corrosivo y puede dañar tuberías y equipos. Para ello se realiza una decloración de salmuera (bloque D), donde esta se acidifica con HCl y el Cl_2 se desorbe en una columna usando una corriente de aire [5].

Figura 1: Diagrama de bloques del proceso cloro – álcali



En tratamiento de Cl_2 (bloque E), el Cl_2 gaseoso se enfría a fin de condensar su humedad y luego es comprimido, obteniendo las características comerciales para ser enviado a las industrias consumidoras. Puede suministrarse directamente como gas si la industria tiene clientes cercanos, pero lo usual es procesarlo en licuefacción de Cl_2 (bloque F), donde el Cl_2 gas es convertido a Cl_2 líquido y almacenado. El NaOH al 32% debe ser concentrado hasta el 50% que es su concentración comercial. Para ello, en concentración de NaOH (bloque G), el excedente de agua es retirado mediante un tren de evaporación. El vapor luego es condensado para su reutilización en el proceso. También existe la posibilidad de convertirlo en NaOH sólido en forma de escamas. El H_2 puede ser liberado a la atmósfera si no tiene ningún aprovechamiento. En el caso de tener algún uso, debe pasar por tratamiento de H_2 (bloque H), donde al igual que el Cl_2 , el H_2 es secado y el condensado se recicla [5].

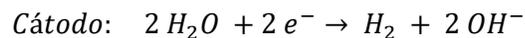
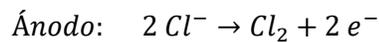
Debido a la estequiometría de la reacción química, el Cl_2 , el NaOH y el H_2 son producidos de forma simultánea manteniendo una proporcionalidad molar, sin posibilidad de obtener mayores cantidades de uno de ellos sin afectar al resto. Esto es muy importante ya que muchas veces la demanda de esta industria no es acorde a dicha proporción, lo que conlleva a problemas de stock. El H_2 no causa inconvenientes ya que puede ser liberado a la atmósfera sin mayor complicación. Es raro tener excedentes de NaOH, ya que

es bastante demandado por industrias de diferentes rubros, e incluso es consumido por la misma industria cloro – álcali. Si aun así se tiene algún excedente, puede ser concentrado hasta su forma sólida en escamas reduciendo el problema de stock hasta que la demanda aumente. El problema lo tiene el Cl_2 , que a diferencia del H_2 , sus excedentes no pueden ser liberados por ser un gas tóxico [8] [9] [10]. Si una industria cloro – álcali tiene como principal producto al $NaOH$ y no posee algún gran demandante de Cl_2 , como las industrias de PVC, tendrá que disponer del excedente de Cl_2 inmediatamente de alguna manera. Ante esta situación surge la síntesis de HCl (bloque I), donde el Cl_2 reacciona con H_2 , que precisamente se tiene como subproducto, en hornos de síntesis para obtener HCl líquido al 33% en peso [8] [9], el cual puede ser vendido y, en parte, ser usado en el mismo proceso cloro – álcali. A pesar de que el HCl es mucho menos valioso económicamente que el Cl_2 , permite la disposición rápida de este gas. Si bien existen otras formas para disponer del excedente de Cl_2 , la síntesis de HCl es la más usada por no requerir otra materia prima especial más que el propio H_2 producido. Así, en la búsqueda de usar el H_2 como combustible para generar energía, se presenta a la producción de HCl como un competidor generalmente inevitable.

De todo el esquema productivo, se procede a dar detalle de los tres subprocesos más importantes para este estudio: la electrólisis de salmuera, el tratamiento de H_2 y la síntesis de HCl . En las siguientes secciones se presenta información relevante para cada una de estas etapas.

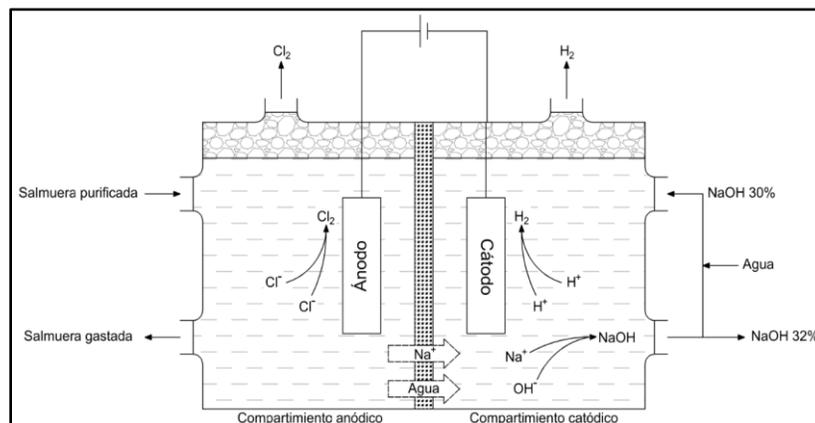
3.1.1. *Electrólisis de salmuera con celdas de membrana*

La salmuera ingresa a las celdas de electrólisis por el compartimiento del ánodo, en donde los iones Cl^- se oxidan formando Cl_2 gaseoso. Los iones Na^+ y una cantidad de agua traspasan la membrana hacia el compartimiento catódico. El cátodo se encuentra en una solución de $NaOH$ al 30% en peso como electrolito. Aquí ocurre la hidrólisis del agua liberándose H_2 gaseoso. En general, las reacciones que ocurren en los electrodos son:



Los iones Na^+ y OH^- reaccionan produciendo $NaOH$ de 31 – 33% en peso como producto [3]. Parte de este $NaOH$ debe recircular al compartimiento del cátodo con una pequeña dilución previa para mantener el medio al 30% de concentración. La membrana selectiva evita en gran medida el pase de los iones Cl^- al compartimiento del cátodo, por lo que la concentración de $NaCl$ en la solución de $NaOH$ se mantiene por debajo de los 50 ppm [3]. La Figura 2 muestra lo que ocurre en una celda de membrana.

Figura 2: Esquema de una celda de membrana



Actualmente las celdas de membrana poseen el menor consumo eléctrico en comparación con las otras tecnologías clásicas de esta industria, con un consumo específico medio de 2.7 MWh/t Cl₂ [2]. La membrana de intercambio iónico está formada por una bicapa de películas hechas de ácido perfluorocarboxílico y perfluorosulfónico [6]. Los materiales usuales de los electrodos son titanio para el ánodo y níquel para el cátodo, ambos revestidos de otros metales protectores [6].

La cantidad de celdas de una planta depende de la capacidad de producción y de las características de diseño. Un controlador especializado se encarga de monitorear el voltaje de cada celda electrolítica para poder detectar anomalías que generan excesos de consumo eléctrico. Asimismo, puede regular la cantidad de corriente eléctrica que fluye por las celdas y de esta manera controlar la producción. Esta función es vital ya que, especialmente para las industrias de consumo eléctrico masivo, el régimen productivo es variable en función del precio de la energía eléctrica para disminuir costos [11].

Generalmente los compuestos formados en cada compartimiento salen por una misma línea: el Cl₂ y la salmuera gastada salen juntos del compartimiento anódico, y el H₂ junto con el NaOH por el catódico. Luego, los compuestos de ambas corrientes son divididos físicamente mediante separadores líquido – gas.

3.1.2. Tratamiento del hidrógeno

El H₂ saliente de celdas es húmedo, con temperatura entre 85 – 90 °C, presión entre 1.3 – 1.4 bar y generalmente libre de gases no condensables, pero contiene trazas de NaOH [8]. Si se desea utilizarlo debe pasar por un tratamiento. Para eliminar el agua, el H₂ se enfría hasta una temperatura entre los 15 – 20 °C mediante intercambio de calor con agua de enfriamiento. La humedad condensa, se separa y puede ser reutilizada en el proceso. Luego, el H₂ pasa por un filtro eliminador de niebla para remover cualquier remanente de agua restante y aerosoles de NaOH que pudieron haberse inmiscuido. Después de este tratamiento, el H₂ se encuentra casi al 99% en volumen [8]. Cualquier excedente de H₂ es eliminado en una antorcha junto con vapor de agua para evitar explosiones. La Figura 3 muestra un diagrama sobre este subproceso.

Figura 3: Esquema de tratamiento de hidrógeno

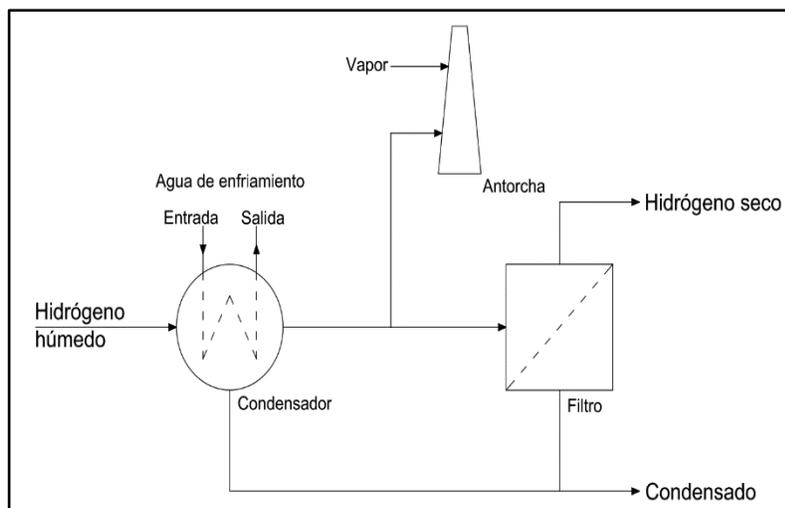
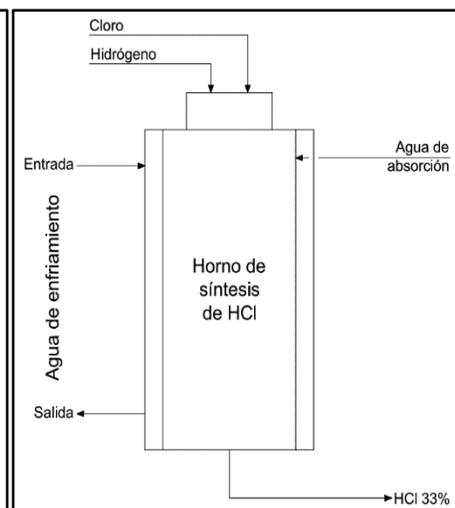
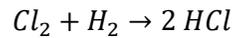


Figura 4: Esquema de síntesis de ácido clorhídrico



3.1.3. Síntesis de ácido clorhídrico

El Cl_2 e H_2 tratados pueden reaccionar para producir HCl mediante hornos de síntesis de acuerdo con la siguiente reacción:



Los componentes ingresan a un quemador especialmente diseñado para asegurar la reacción completa del cloro, ya que este gas tóxico no puede ser liberado a la atmósfera. Por esta misma razón, se utiliza como mínimo un 5% de exceso de H_2 [5]. La reacción produce HCl gaseoso, el cual es absorbido por una corriente de agua desmineralizada, produciendo una solución de HCl al 33% en peso. Debido a que el HCl es altamente corrosivo, todas las superficies de contacto con el HCl son de grafito. Se apilan bloques de este material para brindar área de absorción. Ya que la reacción es exotérmica, se necesita un flujo de agua de enfriamiento que circula al exterior de los bloques de grafito para mantener la estabilidad dentro del horno. Si en la chimenea de estas unidades aún queda Cl_2 sin reaccionar, un sistema de control puede regular las condiciones de entrada [12].

Como se mencionó anteriormente, este tipo de industrias pone un énfasis especial en la modulación de la producción para minimizar sus costos, especialmente eléctricos, por lo que es necesario conocer cuál es el consumo energético de la industria. Esto permite calcular la producción real de H_2 , que al ser variable durante el día, el potencial de generación energética también lo será [3]. Para el máximo aprovechamiento del H_2 producido se debe dimensionar correctamente el equipo que lo ha de usar como combustible tomando en cuenta la curva de producción esperada.

3.2. Consumos energéticos

La participación de la energía en los costes de producción de esta industria depende de su localización. Para una planta cloro – álcali con celdas de membrana en Estados Unidos, la energía eléctrica y térmica representa el 44% del costo total de producción, mientras que en medio oriente es solo del 20% [13]. En la UE, el costo de la electricidad representa entre el 51 y 58% del costo total, y la producción de vapor entre 0.5 y 6.5% [14]. El consumo energético específico de cada planta dependerá de la tecnología utilizada, los parámetros de la celda electrolítica, el estado de la membrana y los electrodos, el método para la evaporación del NaOH, la pureza de la sal, etc.

3.2.1. Consumo eléctrico

El consumo eléctrico se calcula a partir de la primera ley de Faraday para procesos electroquímicos, cuya constante de Faraday (96485 C/mol) puede ser ajustada para favorecer el cálculo en función del producto deseado. Para el Cl_2 será 754.97 kA.h/t Cl_2 y para el NaOH 670.03 kA.h/t NaOH [5]. Además, se debe tener en cuenta el factor eficiencia de corriente ($\eta_{corriente}$) que se define como la relación entre la masa real del producto formado por una sola celda electrolítica y la cantidad teórica que debería de producirse según la ley de Faraday [5] [7]. Así, la ecuación de Faraday calcula el amperaje para la producción de Cl_2 y NaOH:

$$\dot{m}_{Cl_2} = \frac{I}{754.97} \times \eta_{corriente} \quad (1)$$

$$\dot{m}_{NaOH} = \frac{I}{670.03} \times \eta_{corriente} \quad (2)$$

Donde:

\dot{m}_{Cl_2} : producción de Cl_2 (t/h)

\dot{m}_{NaOH} : producción de NaOH (t/h)

I : amperaje (kA)

$\eta_{corriente}$: eficiencia de corriente (-)

Una característica importante de la celda es la densidad de corriente (dc), que se refiere a la cantidad de corriente eléctrica que fluye a través de un m² de superficie del electrodo en la celda. Las celdas están diseñadas para trabajar en un rango específico de densidades de corriente. Si bien un modelo de celda que trabaja con densidades de corriente bajas implica menor consumo eléctrico, una planta necesitaría una mayor cantidad de estas celdas para cumplir con la producción deseada, lo que conlleva mayores costos inversión y mantenimiento. Este factor se convierte en el parámetro operativo que controla el amperaje de trabajo según la siguiente ecuación:

$$I = \# \text{ celdas} \times A \times dc \quad (3)$$

Donde:

A: área de la celda electrolítica (m²)

dc: densidad de corriente (kA/m²)

En teoría, el voltaje de celda debería ser el voltaje necesario para la descomposición electroquímica de la salmuera, pero en la práctica es relativamente mayor debido a diferentes pérdidas. La densidad de corriente también tiene efecto en el voltaje de la celda, haciendo que este aumente al incrementar la densidad de corriente de trabajo. La relación entre ambos no tiene un comportamiento lineal a densidades muy bajas, pero mientras sube, la tendencia prácticamente se linealiza [3] [15]. Por ello, el voltaje de celda sigue la siguiente ecuación:

$$V = V_o + k \times dc \quad (4)$$

Donde:

V: voltaje de celda (V)

V_o: voltaje de descomposición (V)

k: factor *k* de la pendiente de la recta (V·m²/kA)

La potencia simplemente seguiría la ley de Watt, pero al tomar energía en corriente alterna de la red se debe usar un transformador para obtener el voltaje deseado y un rectificador que estabilice la onda, por lo tanto sus eficiencias serán tomadas en cuenta. Además, la potencia usada en la electrólisis es aproximadamente el 90% de toda la planta [1]. Para la potencia eléctrica total expresada en MW se tiene:

$$P_{\text{eléctrica}}_{AC} = \frac{\left(\frac{754.97 \times \dot{m}_{Cl_2}}{\eta_{\text{corriente}}}\right) \times (V_o + k \times dc)}{900 \times \eta_{\text{transformador}} \times \eta_{\text{rectificador}}} = \frac{\left(\frac{670.03 \times \dot{m}_{NaOH}}{\eta_{\text{corriente}}}\right) \times (V_o + k \times dc)}{900 \times \eta_{\text{transformador}} \times \eta_{\text{rectificador}}} \quad (5)$$

Donde:

$\eta_{\text{transformador}}$: eficiencia del transformador (-)

$\eta_{\text{rectificador}}$: eficiencia del rectificador (-)

$P_{\text{eléctrica}}_{AC}$: potencia eléctrica en corriente alterna (MW)

3.2.2. Consumo térmico

El principal consumo de calor en la industria cloro – álcali se lleva a cabo durante la concentración de NaOH desde 32% hasta 50% en peso, con el cual se comercializa. La cantidad de vapor para concentrar una unidad de NaOH depende de la tecnología usada, aunque lo más común es mediante evaporación de tres o cuatro etapas. Por ello, se define un factor de concentración “fc” el cual indica las toneladas de vapor usado para concentrar una tonelada de NaOH. La potencia térmica necesaria para producir el vapor requerido se obtiene mediante sus entalpías y, ya que es una caldera a gas natural quien suministra dicho vapor, se toma en cuenta su eficiencia. El consumo en la evaporación representa aproximadamente el 80% del total de la planta [3], por lo que la potencia térmica total expresada en MW será:

$$P \text{ térmica} = \frac{\dot{m}_{NaOH} \times fc \times (H_{vapor} - H_{agua})}{800 \times \eta_{caldera_{GN}}} \quad (6)$$

Donde:

- fc : factor de concentración ($t \text{ vapor} / t \text{ NaOH}$)
- H_{vapor} : entalpía del vapor (kW/t)
- H_{agua} : entalpía del agua (kW/t)
- $\eta_{caldera_{GN}}$: eficiencia de la caldera a gas natural (-)
- $P \text{ térmica}$: potencia térmica (MW)

3.3. Producción de hidrógeno en la industria cloro - álcali

El H₂ elaborado en la industria cloro – álcali mediante electrólisis es considerado H₂ amarillo, ya que la fuente eléctrica es comúnmente la misma red [16]. Puede ser usado para elaborar productos químicos como ácido clorhídrico, amoníaco, peróxido de hidrógeno o brindar energía térmica y/o eléctrica. Este H₂ tiene una huella de carbono de 0.55 kg CO₂/kg H₂ para la red eléctrica promedio de la UE, y si el mix eléctrico es renovable puede llegar a 0.2 kg CO₂/kg H₂. Lo anterior representa un menor impacto que la electrolisis del agua con fuentes renovables (H₂ verde), la cual puede variar entre 0.3 – 1.0 kg CO₂/kg H₂ [4].

La cantidad de H₂ producido en la industria cloro – álcali es mínima en comparación con el Cl₂ y el NaOH. Se puede obtener estequiométricamente en función de la producción de Cl₂ o NaOH de la planta mediante la reacción global de la celda electrolítica. Ya que la producción horaria varía por la optimización de costos, la de H₂ también lo hará. La relación estequiométrica es:

$$\dot{m}_{H_2} = 0.02817 \times \dot{m}_{Cl_2} = 0.025 \times \dot{m}_{NaOH} \quad (7)$$

Donde:

- \dot{m}_{H_2} : flujo másico de H₂ (t/h)

3.4. Disposición del hidrógeno generado

La valorización del H₂ producido en la industria cloro – álcali es muy variada, siendo los usos y el porcentaje aprovechado es muy distinto de una planta a otra. Hay industrias que usan la totalidad de su hidrógeno y otras que lo vierten al aire sin ningún aprovechamiento [17]. Lo común es usarlo como combustible para calderas o como materia prima para otros procesos químicos [2]. De acuerdo con la literatura consultada, se identifican tres vías principales en las que el H₂ generado a partir del proceso de producción cloro – álcali es desechado o utilizado como materia prima para nuevos procesos [3] [8] [9] [10] [18]:

- **Escenario A:** El H₂ no es aprovechado, siendo liberado en su totalidad a la atmósfera. Es decir, la industria ventila todo el H₂ producido como desecho al ambiente ya que no tiene un mercado para venderlo ni como materia prima ni como producto, o no cuenta con el equipamiento necesario para procesarlo. Esto suele ocurrir cuando el producto principal es el Cl₂.
- **Escenario B:** El H₂ es utilizado parcialmente como materia prima para la producción de HCl. En estos casos el producto principal es el NaOH y solo se vende parte del Cl₂ producido. El excedente de Cl₂ es llevado a hornos de síntesis para reaccionar con H₂ y producir HCl. El resto del H₂ se descarga al ambiente. La industria puede contar con un mercado para todo el HCl producido o no. En este último caso, es usual que la industria cloro – álcali esté asociada a otros procesos que usen el HCl como materia prima, y aunque pueden no ser rentables económicamente, permiten a la empresa disponer del Cl₂ y seguir funcionando.

Un claro ejemplo de este escenario es una industria cloro – álcali de membrana en Jordania ubicada en el parque industrial Hallabat de Jordán con capacidad de 70 t de NaOH diarias. Esta fábrica produce 30 t de HCl al día y para ello usa 0.8 t de H₂, el 47% del total. Por cuestiones técnicas de sus celdas electrolíticas, necesitan liberar el 10% del H₂ y el resto es expulsado al ambiente por no tener ningún uso [9].

- **Escenario C:** El H₂ es utilizado como materia prima en su totalidad para la producción de HCl. En algunas regiones de Latinoamérica y Asia las industrias cloro – álcali tienen como producto principal al NaOH y no cuenta con un mercado que demande la producción de Cl₂, y si lo tiene, es en mínimas cantidades, llegando a ser un subproducto. Esto se debe a que estas regiones no poseen grandes industrias de PVC, las cuales son las principales demandantes de Cl₂. Ante esta situación, la capacidad de producción de NaOH está limitada por cuánto Cl₂ puede manejar la industria. Por esta limitación, se ve conveniente utilizar la totalidad del H₂ en la producción de HCl y así disponer del Cl₂. Bajo ciertas condiciones, el escenario C representa un serio problema ambiental para la industria cloro – álcali. En particular, para plantas de media o alta capacidad, ya que la cantidad de HCl producido es mucho mayor a su demanda en el mercado, por lo que manejar este compuesto puede implicar grandes afectaciones ambientales y económicas. Por ejemplo la industria cloro – álcali en Bangladesh, al no poseer industria de PVC ni grandes mercados para HCl u otros derivados, eliminan sus productos en las masas de agua. Se ha determinado que grandes cantidades de HCl y otros derivados del Cl₂ son descargados en los ríos, alterándolos químicamente y dañando todo el ecosistema. Los peces y cultivos cercanos que llegan como alimento a los mercados ponen en riesgo la salud humana [10].

En los 2 primeros escenarios se tiene H₂ libre que se puede aprovechar como combustible para la producción de energía. Asimismo, como se describirá posteriormente, la reacción de formación de HCl con H₂ puede suministrar energía al ser altamente exotérmica. La energía generada puede ser usada para satisfacer parte de la demanda de la misma industria. Las opciones disponibles para este fin se discuten a continuación y son uno de los focos del presente estudio.

4. APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DEL HIDRÓGENO APLICADO A LA INDUSTRIA CLORO – ÁLCALI

La utilización de H₂ como combustible para la generación de energía disminuye el consumo de energía eléctrica de la red y de gas natural, reduciendo las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

En el Escenario A y el Escenario B, el H₂ no utilizado puede aprovecharse en la generación de energía. No obstante, cabe precisar que para el Escenario A, el diseño de la planta cloro – álcali no contempló el uso del H₂, por lo que no se dispone de una planta de tratamiento y el H₂ es expulsado al ambiente con las mismas características desde su producción en las celdas electrolíticas. Es decir que, para su uso como combustible, se deberán adquirir los equipos necesarios para lograr la calidad requerida, lo que aumenta el coste de inversión [3]. Esta adecuación no es necesaria en el Escenario B, donde el H₂ no aprovechado como materia prima y que podría ser utilizado como combustible en algún proceso energético ya ha pasado por un tratamiento previo. Además del tratamiento tradicional, muchos equipos de generación energética por combustión requieren presiones de admisión de combustibles superiores a los 1.4 bar del H₂ saliente de celdas, por ello será necesario agregar un compresor. En el caso del Escenario C, no se cuenta con H₂ libre para el aprovechamiento energético directo, por lo que no es necesario ninguna modificación.

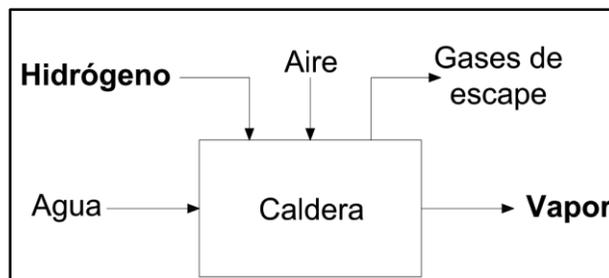
Algunas de las opciones de aprovechamiento energético del H₂ son la generación de calor a través de su combustión dentro de una caldera; o la generación simultánea de electricidad y calor a través de un esquema de cogeneración con turbina de gas, motor de combustión interna, ciclo combinado de turbina de gas o como agente combustible en celdas de combustible de óxido sólido [3] [9] [19] [20]. Para el caso del uso del H₂ en la producción de HCl se cuenta con una nueva tecnología de hornos de síntesis que aprovechan el calor liberado por la reacción química para producir vapor. Las particularidades de cada caso se presentan en las siguientes secciones.

4.1. Caldera

Se instala una caldera para combustionar el H₂ y, aprovechando el calor liberado, evaporar agua para generar vapor destinado al proceso productivo de forma directa, sea para concentrar el NaOH mediante evaporación y/o para calentar otros fluidos en intercambiadores de calor.

El valor medio del poder calorífico inferior (PCI) del H₂ según la literatura es 120 kJ/kg, más del doble que el PCI del gas natural [5], por lo se le puede considerar su reemplazo ideal. La eficiencia de las calderas de H₂ no suele ser distinta a las de gas natural, superando el 90% [21]. A raíz de la necesidad de reemplazar los combustibles fósiles, varios fabricantes ya han desarrollado las llamadas calderas preparadas para H₂. A medida que se vaya desarrollando la adopción de este combustible, se espera que exista un mayor número de calderas que podrán usar tanto gas natural como H₂, o una mezcla de ambos [22]. Por ello, las investigaciones se han centrado en observar la funcionalidad de calderas que trabajen con ambos combustibles de manera flexible para que cualquier proporción de mezcla no implique problemas operativos. Si bien la adición de H₂ al gas natural afecta las propiedades de combustión (como la temperatura adiabática de la llama, la demanda de aire y la composición de los gases de escape), estudios con nuevas generaciones de quemadores demostraron que pueden mantener la estabilidad de la llama y de la temperatura del quemador trabajando tanto con gas natural, hidrógeno y diferentes mezclas entre ellos. El uso de controladores de combustión para mezclas permite mantener relativamente constante el exceso de aire para así no alterar la eficiencia de la caldera ni el porcentaje de oxígeno en los gases de escape [23]. En el modo de operación dual se priorizará la alimentación con H₂ al quemador y el gas natural deberá completar la demanda calorífica de la planta. Si la alimentación del H₂ cae por debajo del mínimo necesario para el correcto funcionamiento de la caldera, sus válvulas deberán cerrarse hasta que vuelva a estar disponible, siendo el gas natural quien brinde toda la demanda térmica [24].

Figura 5: Caldera de hidrógeno



4.2. Cogeneración

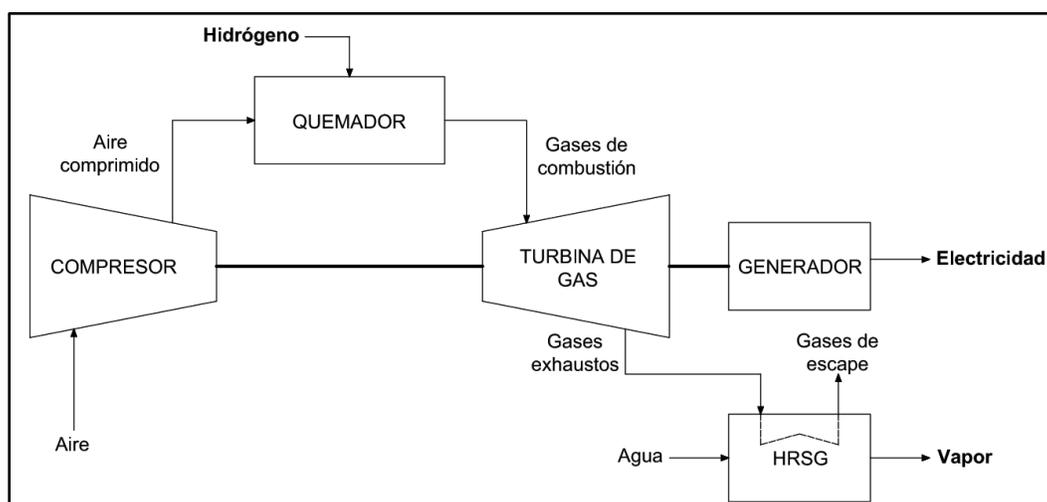
Se presentan cuatro equipos destinados a la generación simultánea de energía eléctrica y térmica:

4.2.1. Con turbina de gas

En cogeneración con turbina de gas (“GT”, por sus siglas en inglés de *Gas Turbine*), el H₂ será usado como combustible para una turbina de gas. Los gases generados por la combustión del H₂ se expanden dentro de la turbina generando energía mecánica que hace girar un eje acoplado. Este eje transfiere la energía mecánica al compresor que aporta aire a la presión requerida para la combustión, y al generador encargado de convertirla en energía eléctrica. Los gases de combustión exhaustos que salen de la turbina entran a una caldera de recuperación de calor (“HRSG” por sus siglas en inglés *Heat Recovery Steam Generator*) para producir vapor [25].

Capelletti A. y Martelli F. estudiaron quemadores de turbinas de gas alimentados con 100% H₂. Si bien los principales problemas fueron la caída de presión del quemador y mayores emisiones de NO_x en comparación con la combustión del gas natural, su investigación confirma la operatividad de las turbinas de gas con H₂ [26].

Figura 6: Cogeneración con turbina de gas

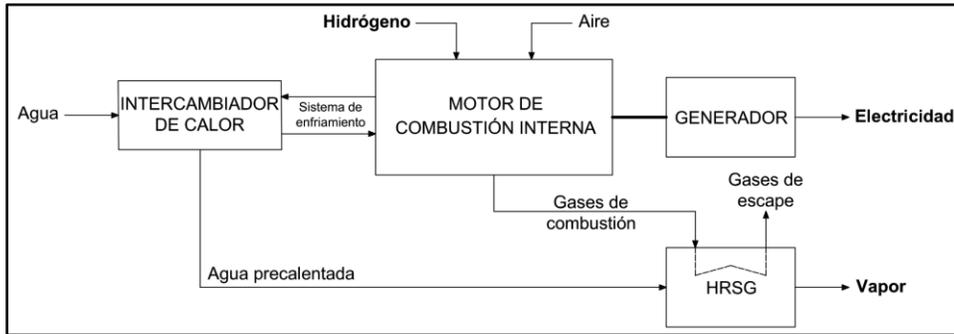


4.2.2. Con motor de combustión interna

Los motores de combustión interna (“ICE” por sus siglas en inglés *Internal Combustion Engine*) son motores térmicos que queman el H₂ en una cámara de combustión ubicada dentro del motor, en donde la energía térmica se convierte en energía mecánica, la cual sirve para hacer funcionar el generador eléctrico. Si bien la eficiencia eléctrica es mayor que en el caso de las GT el aprovechamiento de la energía térmica es más complicado debido al calentamiento del motor. El suministro de agua para evaporación serviría previamente como refrigeración del sistema del motor, para luego vaporizarse en la HRSG [25].

En el proyecto Hydrogen Stand – Alone Power System de Estados Unidos consideraron que los ICE de H₂ representan el equipo para la transición energética en el corto plazo por ser una tecnología madura y de un costo significativamente menor a las celdas de combustible [27]. Existen diversas formas de inyección del H₂ al ICE, de las cuales la inyección directa ha dado mejores eficiencias por la rápida combinación del H₂ con el aire, aunque se puede producir temperaturas excesivas en la cámara de combustión [28]. Estas altas temperaturas también podrían perjudicar la vida útil del motor por el efecto corrosivo del H₂ [19].

Figura 7: Cogeneración con motor de combustión interna

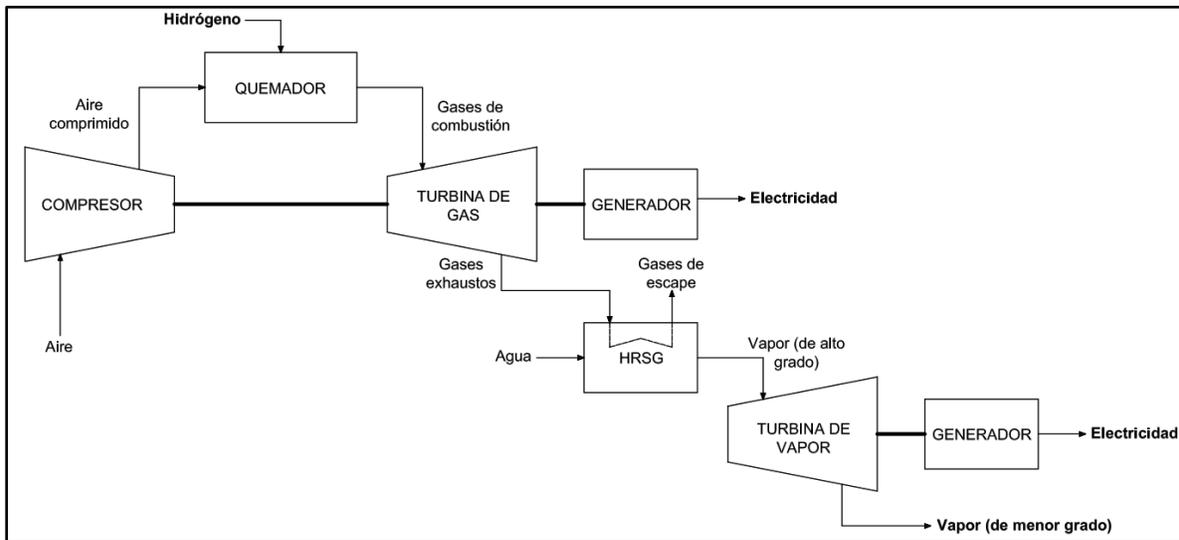


4.2.3. Con ciclo combinado de turbina de gas

En un ciclo combinado (“CCGT” por sus siglas en inglés *Combined Cycle Gas Turbine*) se tiene una GT para accionar un generador y el calor de los gases de combustión exhaustos es aprovechado en una HRSG para generar vapor sobrecalentado que hará funcionar una turbina de vapor conectada a un generador adicional para obtener aún más energía eléctrica. El vapor de menor grado aún puede ser usado como fuente de energía térmica para el proceso [5].

En Estados Unidos, las plantas de CCGT de gas natural están muy difundidas en la industria cloro – álcali. Se ha estimado que la electricidad generada suministra el 32% del consumo total de la industria [20]. Con las nuevas GT que funcionan usando H_2 como combustible, las centrales de CCGT de H_2 son el siguiente paso a la descarbonización.

Figura 8: Cogeneración con ciclo combinado con turbina de gas



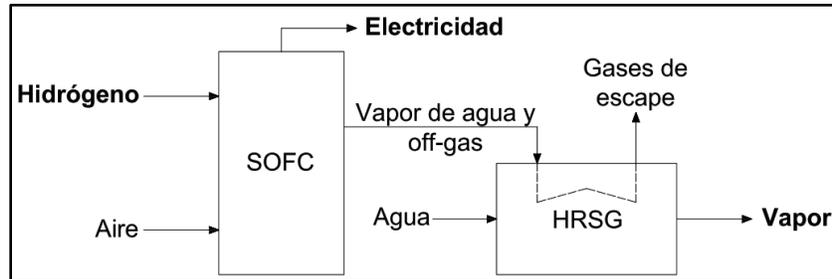
4.2.4. Con celdas de combustible de óxido sólido

Esta tecnología funciona de forma electroquímica: el H_2 se alimenta al ánodo y un oxidante como el aire al cátodo, el flujo de electrones produce energía eléctrica en corriente continua [29]. Se ha elegido a las celdas de combustible de óxido sólido (“SOFC”, por sus siglas en inglés de Solid Oxide Fuel Cell) por encima de otras similares ya que estas poseen mayor eficiencia eléctrica, la cual se busca en la industria cloro – álcali [19]. Estos sistemas también pueden cogenerar electricidad y calor ya que trabajan a temperaturas

muy altas (600 – 1000 °C). El vapor generado y el exceso de aire (off – gas) puede transmitir este calor. Al usar materiales cerámicos como óxido de itrio o dióxido de zirconio, se evita la corrosión en la celda [30].

Esta celda fue diseñada para trabajar con H₂, por lo que no requiere ningún equipo adicional, incluso la presión adecuada del H₂ a la entrada de la SOFC está en el rango de 1.1 – 1.5 bar [21]. Si bien en la actualidad la mayoría de celdas están diseñadas para potencias de kW, desde el 2020 hay plantas piloto investigando aplicaciones de SOFC para plantas de 10 MW o más [31]. En Europa ya existen unas pocas plantas que aplican esta tecnología a sistemas de *district heating*, aunque solo para investigación [32].

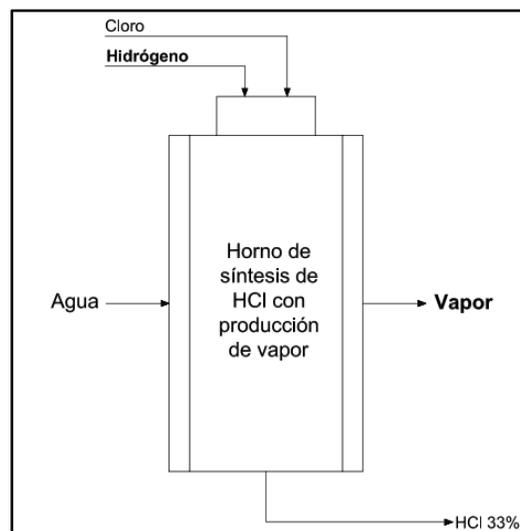
Figura 9: Cogeneración con celdas de combustible de óxido sólido



4.3. Hornos de síntesis de HCl con tecnología para generar vapor

Ante la problemática del escenario C, una solución reciente es aprovechar el calor generado por la reacción altamente exotérmica al unirse los átomos de Cl₂ e H₂. La reacción de formación de HCl genera temperaturas mayores a 2500 °C y libera aproximadamente 0.7 MWh/t HCl. Asimismo la absorción del HCl gaseoso en el agua genera aproximadamente 0.5 MWh/t HCl [33]. Con el fin de mantener la estabilidad de la reacción, los hornos de síntesis tradicionales necesitan de agua de refrigeración para remover el calor. Las empresas diseñadoras de estos hornos han sacado al mercado una nueva generación que recupera entre 40% y 60% del calor según la capacidad del equipo [33]. Esto es gracias a incorporar una capucha exterior especial que puede usar agua desmineralizada para generar vapor [34].

Figura 10: Hornos de síntesis de HCl con generación de vapor



4.4. Parámetros energéticos y económicos

La generación térmica se calcula mediante el calor aprovechado de la combustión del H₂. El ahorro térmico se describe como el costo evitado al producir dicho calor con H₂ y no usando gas natural:

$$\text{Generación térmica} = \dot{m}_{H_2} \times PCI_{H_2} \times \eta_{caldera_{H_2}} \quad (8)$$

$$\text{Ahorro térmico} = \frac{\text{Generación térmica}}{\eta_{caldera_{GN}}} \times \text{Precio}_{GN} \quad (9)$$

Donde:

PCI_{H_2} : poder calorífico inferior del H₂ (MWh/t)

$\eta_{caldera_{H_2}}$: eficiencia de la caldera de H₂ (-)

$\eta_{caldera_{GN}}$: eficiencia de la caldera de gas natural (-)

Precio_{GN} : precio del gas natural (€/MWh)

La generación energética en los casos de cogeneraciones es tanto eléctrica como térmica. Se define “R” como el ratio entre la energía térmica y eléctrica producida por el equipo. La generación eléctrica parte de la eficiencia eléctrica del equipo para aprovechar el calor liberado por la combustión y la térmica depende del R. El ahorro energético será la suma de los costos evitados por generar ambas energías:

$$\text{Generación eléctrica} = \dot{m}_{H_2} \times PCI_{H_2} \times \eta_e \quad (10)$$

$$\text{Generación térmica} = \text{Generación eléctrica} \times R \quad (11)$$

$$\text{Ahorro energético} = \dot{m}_{H_2} \times PCI_{H_2} \times \eta_e \times \left(\text{Precio}_{EE} + R \times \frac{\text{Precio}_{GN}}{\eta_{caldera_{GN}}} \right) \quad (12)$$

Donde:

η_e : eficiencia eléctrica (-)

Precio_{EE} : precio de la energía eléctrica (€/MWh_e)

R: ratio entre energía térmica y eléctrica (MWh_t/MWh_e)

En el caso de usar H₂ para producir HCl, se tendrá la siguiente repartición:

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{m}_{H_2 \rightarrow HCl} + \dot{m}_{H_2 \rightarrow E} \quad (13)$$

Donde:

$\dot{m}_{H_2 \rightarrow HCl}$: flujo de H₂ para producir HCl (t/h)

$\dot{m}_{H_2 \rightarrow E}$: flujo de H₂ para generar energía (t/h)

A la cantidad de H₂ estequiométrico para formar HCl se le debe añadir un 5% de exceso para evitar que quede Cl₂ sin reaccionar, por lo que la relación entre HCl y H₂ es:

$$\dot{m}_{HCl} = 34.76 \times \dot{m}_{H_2 \rightarrow HCl} \quad (14)$$

Donde:

\dot{m}_{HCl} : flujo de HCl (t/h)

El ingreso por el uso del H₂ en la producción de HCl será:

$$\text{Ingreso por HCl} = \dot{m}_{HCl} \times \text{Precio}_{HCl} \quad (15)$$

Donde:

Precio_{HCl} : precio del HCl (€/t)

Si se cuenta con hornos de síntesis de HCl que pueden producir vapor, la cantidad de energía térmica generada tomando un 40% de recuperación del calor de reacción será:

$$\text{Generación térmica} = 0.48 \times \dot{m}_{HCl} \quad (16)$$

En el proyecto *Long term (2050) projections of techno-economic performance of large-scale heating and cooling in the EU* [32] se indica el promedio de eficiencia anual los para diferentes equipos de generación de energía en la UE para la década actual. A excepción de las SOFC, las eficiencias fueron calculadas usando gas natural como combustible. Como se ha mencionado anteriormente, existen estudios que indican que la eficiencia de un equipo al usar hidrógeno puede incrementar ligeramente [19]. Sin embargo, el procedimiento para encontrar este incremento depende de las características particulares de cada equipo, por lo que para este estudio se tomarán las eficiencias de los equipos cuando usan gas natural. En el caso de los ciclos de cogeneración, el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) describe un método para obtener el ratio de potencia térmica/eléctrica para cada equipo a partir de su eficiencia eléctrica [35]. El Anexo A brinda más detalles sobre esta metodología. El proyecto *Long term (2050) projections of techno-economic performance of large-scale heating and cooling in the EU* también indica el tiempo de vida útil técnico de cada equipo, siendo de la caldera 25 años y los equipos de cogeneración 30 años, a excepción de la SOFC cuyo tiempo de vida útil es de solo 6 años. Para cuestiones de análisis económicos, se considerará 25 años de vida útil tanto para la caldera como para los equipos de cogeneración excepto el SOFC que mantendrá su vida útil estimada. La Tabla 1 resume dicha información técnica.

Tabla 1: Datos técnicos de equipos generadores de energía [32] [33]

Equipo	Eficiencia térmica	Eficiencia eléctrica	Ratio energía térmica/ energía eléctrica (MW_t/MW_e)	Tiempo de vida útil (años)
Caldera	0.90	-	-	25
GT	-	0.31	1.42	35
ICE	-	0.44	0.70	35
CCGT	-	0.43	0.86	35
SOFC	-	0.53	0.60	6

El mismo proyecto indica los costes de inversión y de operación y mantenimiento (O&M) para los equipos propuestos usando gas natural como combustible [32]. En caso de los ciclos de cogeneración, el costo del HRSG ya está incluido en el costo de inversión. El grupo ARUP de Londres estudió los costos de calderas preparadas para hidrógeno, concluyendo que el costo de una caldera que puede trabajar tanto con gas natural como con hidrógeno es de un 15% más al de una caldera convencional, donde la mayor parte del incremento es debido al quemador [22]. Alexey B. ha recopilado información sobre el aumento del costo de inversión por el uso de hidrógeno en los equipos de cogeneración, a excepción de la celda de combustible de óxido sólido, ya que esta utilizará hidrógeno por su propio diseño [19]. Los costes de inversión están en función de la potencia de diseño del equipo y los de O&M contienen 2 componentes: un término fijo que representa el gasto de O&M anual por MW de potencia de diseño, y un término variable en función a la energía generada. Los costos de operación y mantenimiento se mantendrán iguales a los dados para gas natural ya que la planta será operada bajo los mismos estándares de seguridad y buenas prácticas. La Tabla N° 2 resume la información descrita.

Tabla 2: Costos para equipos de hidrógeno [19] [22] [32]

<i>Equipo</i>	<i>Inversión nominal (€/MW)</i>	<i>Aumento de inversión por uso de hidrógeno (%)</i>	<i>O&M fijo (€/MW. año)</i>	<i>O&M variable (€/MWh)</i>
<i>Caldera</i>	111,000	15	3,000	0.5
<i>GT</i>	990,000	25	10,000	8
<i>ICE</i>	700,000	15	9,000	7
<i>CCGT</i>	1,200,000	25	5,000	5
<i>SOFC</i>	8,000,000	0	0	40

5. CASO DE ESTUDIO

Se tomará de base una planta teórica cloro – álcali de celdas de membrana con capacidad de 100000 t de Cl₂ anuales, para analizar los ahorros energéticos y económicos que puede brindar el H₂ producido. Para dar un contexto espacio – temporal, se evaluará el funcionamiento de la planta en territorio español durante el año 2022. Se supondrá que los tres escenarios descritos en el apartado 3.4. pueden llevarse a cabo en España. La planta cuenta con suministros de energía eléctrica y de gas natural provenientes de empresas locales.

Como ya se ha mencionado, esta industria es muy intensiva en consumo de energía eléctrica, por lo que se debe diseñar un programa de producción que minimice el costo operativo. Ya que el precio de la electricidad es variable durante el día, la planta optimizará sus costos modulando la producción. Es por ello que la planta debe contar con un sobredimensionamiento que le permita tener un margen de maniobra. Debido a esta optimización, la cantidad H₂ producido y la generación potencial de energía también serán variables a lo largo del año. Considerando dicho cronograma de producción, se analizarán las seis tecnologías de aprovechamiento energético del H₂ descritas en el apartado 4 según la posibilidad de ser aplicadas en los tres escenarios.

Tabla 3: Tecnologías aplicadas a cada escenario

<i>Equipo</i>	<i>Escenario A</i>	<i>Escenario B</i>	<i>Escenario C</i>
<i>Caldera</i>	✓	✓	✗
<i>GT</i>	✓	✓	✗
<i>ICE</i>	✓	✓	✗
<i>CCGT</i>	✓	✓	✗
<i>SOFC</i>	✓	✓	✗
<i>Hornos de síntesis de HCl con producción de vapor</i>	✗	✗	✓

5.1. Diseño básico y características de la planta cloro – álcali

La planta cloro – álcali de celdas de membrana tiene capacidad instalada de poco más de 100000 t de Cl₂ por año, para ello cuenta con 520 celdas electrolíticas que pueden llegar a producir hasta 274.19 t Cl₂/día. La planta es de producción continua: se mantiene en funcionamiento las 24 horas de los 365 días del año. Las capacidades de producción se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4: Capacidad instalada

	<i>Cloro</i>	<i>Hidróxido de sodio</i>	<i>Hidrógeno</i>
<i>Producción (t/día)</i>	274.19	308.95	7.72

La *Industrial Emissions Directive* de la UE publicó en el informe *BAT-Reference Document for The Production of Chlor – alkali* datos promedio, máximos y mínimos sobre las características y condiciones de funcionamiento de las celdas de electrólisis de membrana para los países de la UE-27 y la AELC [3]. Las celdas de membrana de la planta tendrán características correspondientes a los datos de este informe.

Según Millet J. C., el rendimiento de corriente se encuentra entre 93 y 97% dependiendo de la edad de la membrana [36]. Se usa el rendimiento máximo suponiendo el uso de membranas nuevas.

Tabla 5: Datos de las celdas de membrana [3] [36]

<i>Característica</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidad</i>
<i>Densidad de corriente</i>	2 - 6	kA/m ²
<i>Área</i>	2.85	m ²
<i>Voltaje de descomposición</i>	2.35	V
<i>Factor k</i>	0.10	V. m ² /kA
<i>Eficiencia de corriente</i>	0.97	-

Para adecuar la energía eléctrica de la red a los requerimientos de la celda se cuenta con un transformador y un rectificador. Según *Industrial Emissions Directive* de la UE, la eficiencia de estos equipos puede variar entre 94 y 98% según su antigüedad [3]. Se considera equipos nuevos. El NaOH al 32% se concentra por evaporación de triple efecto usando vapor saturado. Según la misma fuente, el consumo de vapor tiene una media de 0.7 t vapor/t NaOH y la presión de vapor es de 10 bar [3].

El vapor será suministrado por una caldera de gas natural. La caldera se alimenta con el retorno de los condensados de vapor y agua desmineralizada, ambos precalentados a 80 °C para la desorción de oxígeno. La eficiencia de una caldera con tecnología actual y sin economizador ronda el 90% [32]. La Tabla 6 muestra el resumen de las características de los equipos.

Tabla 6: Datos de equipos de proceso [3] [32]

<i>Equipo</i>	<i>Característica</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidad</i>
<i>Transformador</i>	Eficiencia	0.98	-
<i>Rectificador</i>	Eficiencia	0.98	-
<i>Concentrador de NaOH</i>	Factor de concentración	0.70	t vapor / t NaOH
<i>Caldera de gas natural</i>	Temperatura de agua de alimentación	80	°C
	Presión de vapor	10	bar
	Eficiencia	0.90	-

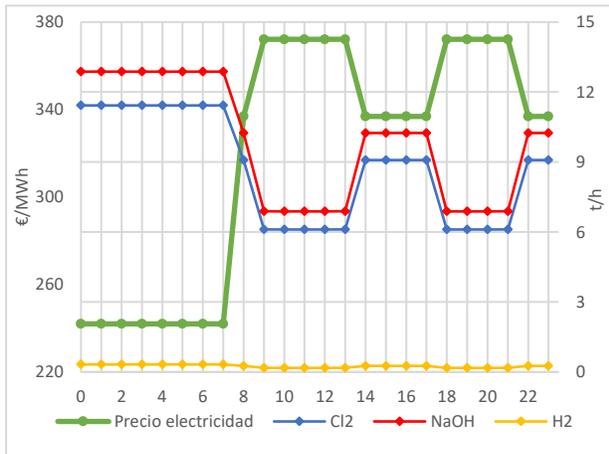
Debido a la falta de información pública sobre tarifas energéticas para industrias altamente intensivas, se usarán de entrada una tarifa para grandes empresas cuya información para el año 2022 esté disponible. Por ello se tomará de referencia a comercializadora eléctrica Som Energía con la tarifa 6.1 TD Som. Esta tarifa cuenta con 6 periodos horarios, desde P1 (el más costoso) hasta P6 (el menos costoso) [37]. Se asume que la planta también posee un contrato con la empresa Endesa para el suministro de gas natural, bajo la tarifa Gas Estable RLTB.5 [38]. En el Anexo B se detallan los precios de ambos suministros.

5.2. Cronograma de producción, consumo energético y demanda

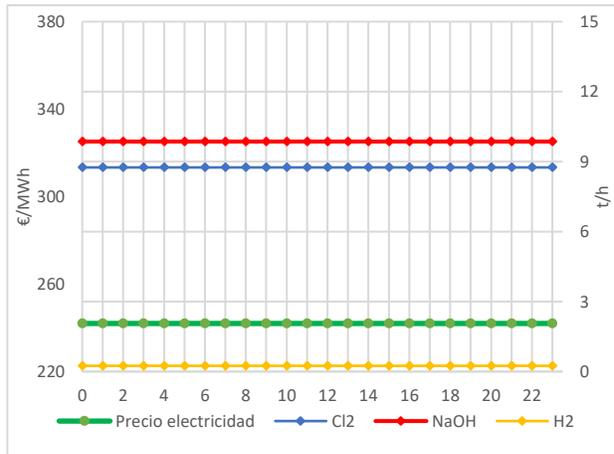
Se asumirá producción base de 210 t Cl₂/día y la correspondiente producción de 236.62 t NaOH/día. Dicha producción de Cl₂ puede ser vendida directamente como Cl₂ líquido o producir a HCl según sea el escenario de estudio. Como se puede notar, la producción de la planta es menor a su capacidad máxima de producción de 274.19 t Cl₂/día. El sobredimensionamiento del diseño permite modular la producción

acorde a la variación de los precios de la electricidad durante el día. De esta manera la empresa maximiza la producción durante las horas de menor costo eléctrico y minimiza la producción en las horas de mayor costo, como se ve en la Gráfica 1, que muestra la variación de la producción durante un día de semana (lunes a viernes) del mes de enero. Los días de semana de los demás meses seguirán una tendencia muy similar. Durante los fines de semana (sábado y domingo) se mantiene constante el costo eléctrico y así que también lo hace la producción, como se muestra en la Gráfica 2. Se debe tener en cuenta que la producción horaria máxima y mínima está limitada por el intervalo de densidades de corriente con las que puede trabajar la celda electrolítica. En el Anexo C se describe la lógica de la optimización de producción y se muestra cronograma horario.

Gráfica 1: Producción durante un día de semana de enero



Gráfica 2: Producción durante un día de fin de semana de enero



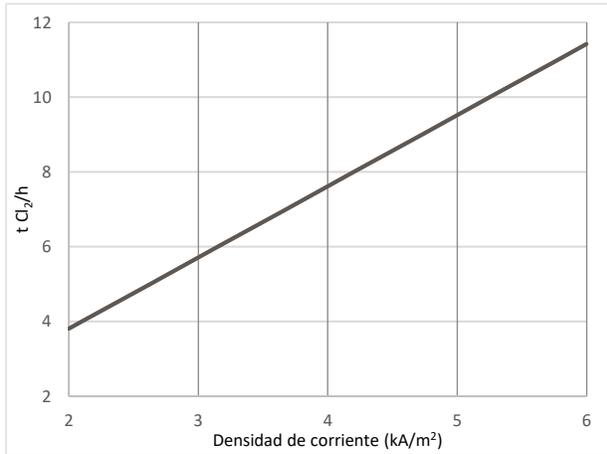
Según el cronograma, los rangos de producción son:

Tabla 7: Rangos de producción

<i>Producción</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Promedio</i>	<i>Máximo</i>	<i>Unidad</i>
<i>Cl₂</i>	6.04	8.75	11.42	<i>t/h</i>
<i>NaOH</i>	6.80	9.86	12.87	<i>t/h</i>
<i>H₂</i>	0.17	0.25	0.32	<i>t/h</i>

Durante los días de semana se modula la densidad de corriente con la que operan las celdas electrolíticas para regular el amperaje de trabajo y cumplir con el cronograma de producción horaria. La Gráfica 3 muestra la producción horaria de Cl₂ según la densidad de corriente de trabajo. Este cambio operativo no solo modifica el amperaje necesario para la producción, sino también tiene efecto en el voltaje de la celda. Por ello, la energía eléctrica requerida por t Cl₂ producido será mayor cuando se aumenta la densidad de corriente para incrementar la producción y viceversa. La Gráfica 4 indica el incremento de los MWh eléctricos necesarios por t Cl₂ según las variaciones de densidad de corriente. La Tabla 8 indica el consumo energético horario de la planta.

Gráfica 3: Variación de la producción de Cl₂ con la densidad de corriente



Gráfica 4: Variación del consumo eléctrico con la densidad de corriente

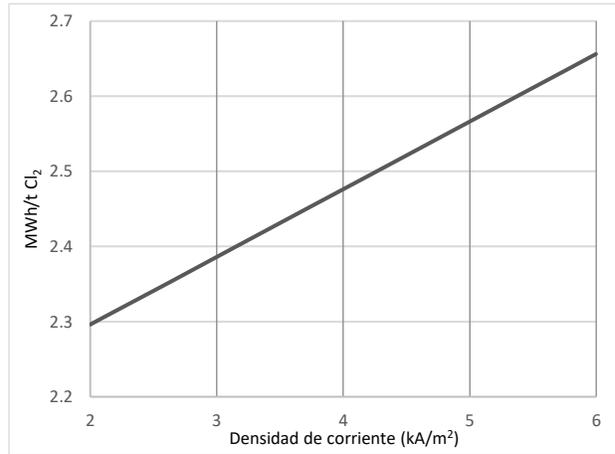


Tabla 8: Consumo energético horario de la planta

Consumo	Mínimo	Promedio	Máximo	Unidad
Energía eléctrica	14.49	22.29	30.35	MWh
Energía térmica	4.04	5.86	7.66	MWh

Por ello, durante el año se tendrán distintos consumos eléctricos diarios a pesar que la producción por día se mantenga constante. A diferencia del consumo eléctrico diario, el térmico es el mismo durante todo el año ya que la cantidad de calor necesario depende directamente de la cantidad de NaOH a concentrar. La Gráfica 5 muestra los consumos energéticos diarios durante el año 2022 y la Tabla 9 resume la información.

Gráfica 5: Consumos energéticos diarios de la planta

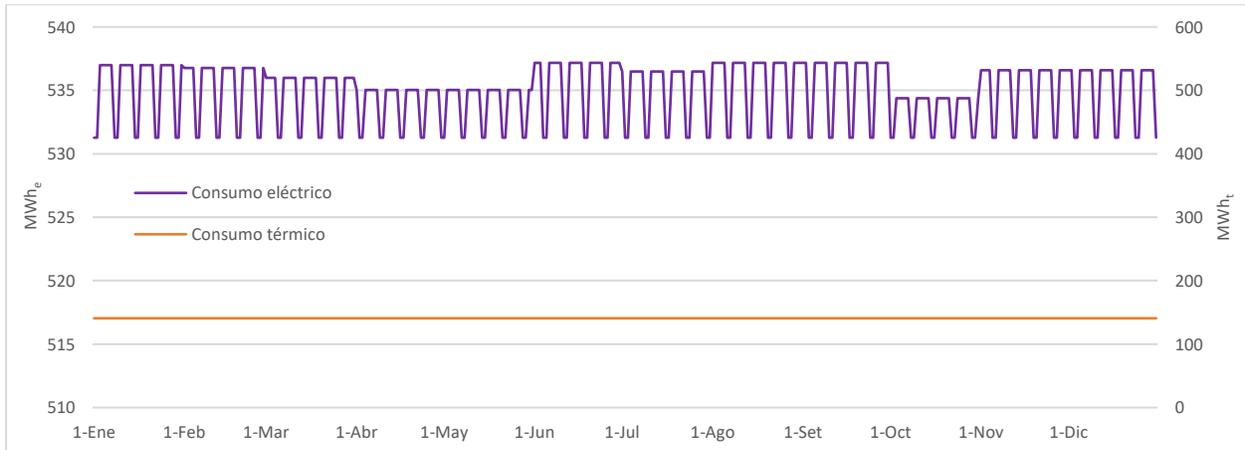


Tabla 9: Consumo energético anual

Consumo	Valor	Unidad
Energía eléctrica	195217.65	MWh/año
Energía térmica	51369.96	MWh/año

Como se ha descrito anteriormente, en muchas ocasiones la demanda de productos no es acorde a la estequiometría de la producción. Ya que la cantidad de H₂ disponible para generar energía depende de la necesidad de disponer del Cl₂ como HCl, los escenarios de estudio propuestos tendrán demandas diferentes:

En el escenario A, las 210 t Cl₂/día son vendidas como Cl₂ líquido. Si hubiese plantas vecinas productoras de PVC que demanden una cantidad constante de Cl₂, el Cl₂ gaseoso producido en las celdas podría suministrarse directamente mediante tubería. Ya que se tiene una producción variable a lo largo del día, el excedente de Cl₂ gaseoso es licuado durante las horas de menor costo eléctrico para su almacenamiento, mientras que en las horas de alto costo eléctrico, el Cl₂ gaseoso faltante se regasifica para su venta. Toda la producción de NaOH también es vendida a distintos clientes. En este caso no hay inconvenientes con la disposición del Cl₂, así que todo el H₂ puede ser aprovechado energéticamente.

Para el escenario B, la demanda principal es de las 236.62 t NaOH/día producidas. También se cuenta con una demanda de solo 110 t Cl₂/día, por lo que restan 100 t Cl₂/día por disponer. El excedente de Cl₂ será convertido a HCl compuesto usando H₂. Se asume que todo el HCl es vendido en el mercado. El H₂ restante está disponible para ser usado como combustible y generar energía. La demanda de 110 t diarias de Cl₂ ha sido establecida intencionalmente a fin de que la cantidad de H₂ destinado a la producción de HCl sea la misma que la disponible para generar energía, y así, a partir de los precios de la energía eléctrica, gas natural y HCl a lo largo del año, ver el comportamiento económico del H₂ en ambos usos.

En el caso del escenario C, la demanda es únicamente de las 236.62 t NaOH/día. No se dispone de un mercado directo de Cl₂, por lo que casi todo el Cl₂ debe ser convertido a HCl. Para ello se utiliza todo el H₂ producido. De esta forma se pierde el potencial energético del H₂ como combustible, pero se rescata la energía de la reacción exotérmica de la formación de HCl usando hornos de síntesis con generación de vapor. La Tabla 10 resume las demandas y disposición de productos según los casos de estudio.

Tabla 10: Producción base y demandas de los productos según el escenario

<i>Producción</i>	<i>Cloro</i>		<i>Hidróxido de sodio</i>	<i>Hidrógeno</i>		<i>Unidad</i>
<i>Base</i>	210.00		236.62	5.92		t/día
<i>Demandas</i>	<i>Cloro líquido</i>	<i>Cloro para HCl</i>	<i>Hidróxido de sodio</i>	<i>Hidrógeno para energía</i>	<i>Hidrógeno para HCl</i>	<i>Unidad</i>
<i>Escenario A</i>	210.00	0.00	236.62	5.92	0.00	t/día
<i>Escenario B</i>	110.00	100.00	236.62	2.96	2.96	t/día
<i>Escenario C</i>	10.00	200.00	236.62	0.00	5.92	t/día

5.3. Equipos para el aprovechamiento del hidrógeno

Para que las tecnologías de aprovechamiento de H₂ puedan trabajar, el combustible debe cumplir con las características que requiera cada equipo. Se debe eliminar toda la humedad del H₂ saliente de celdas que sea posible. Para ello se debe contar con el sistema de tratamiento de H₂ descrito anteriormente. Ya que las presiones de entrada son muy variables según los fabricantes de cada equipo, se asumirá que todos ellos requieren un compresor para que el H₂ saliente del tratamiento tenga la presión requerida, a excepción de las SOFC que trabajan con presiones bajas. En el anexo D se calcula el costo aproximado de estos equipos. Tanto el condensador y filtro de H₂ no requieren de operación ni de mantenimiento

especialmente costoso, y el compresor es de pequeñas dimensiones, por lo que los costes de O&M de estos equipos han de considerarse despreciables en comparación con los otros costes.

Ya teniendo el H₂ en condiciones de uso, se procede a dimensionar los equipos de las distintas tecnologías de generación energética. Se busca que el equipo tenga la capacidad de aprovechar toda la energía del H₂ disponible, por lo que su potencia de diseño estará en base a la máxima energía que pueda producir. También se busca que el equipo funcione por encima de un *turn down ratio* de 30%. Este concepto es definido como el porcentaje mínimo de la potencial nominal con el cual los equipos pueden trabajar. Bajo estas condiciones y con la información presentada se procede a calcular las potencias de diseño de los equipos para cada tecnología de aprovechamiento energético del H₂ disponible en esta industria cloro – álcali en cada escenario dado y luego encontrar la generación energética y ahorros económicos. Asimismo, a partir de los costes de los equipos, se hará un análisis de rentabilidad mediante los indicadores económicos de Valor Actual Neto (VAN), Tasa Interna de Retorno (TIR) y retorno de inversión, para los dos primeros escenarios, asumiendo que los precios de la tarifa eléctrica y de gas natural se mantienen constantes, bajo una tasa de descuento de 14% y con crédito a una tasa de interés compuesta de 7%.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se calcula la energía horaria que puede generar cada tecnología usando el H₂ disponible. Ya que la producción de H₂ horaria es variable, también lo será la energía que genera. Con la máxima y mínima energía horaria generada en cada tecnología, se define la potencia de diseño para cada equipo.

6.1. Escenario A

Este escenario describe el máximo aprovechamiento energético del H₂ al tenerlo totalmente disponible.

Tabla 11: Escenario A - generación energética horaria y potencias de diseño

Equipo	Mínima eléctrica (MWh)	Máxima eléctrica (MWh)	Mínima térmica (MWh)	Máxima térmica (MWh)	Potencia (MW)	Mínima carga
Caldera	-	-	5.10	9.65	10	40.45%
GT	1.76	3.33	2.49	4.72	3.5	50.19%
ICE	2.49	4.72	1.76	3.33	5	49.87%
CCGT	2.44	4.61	2.10	3.97	5	48.74%
SOFC	3.00	5.69	1.80	3.41	6	50.06%

Los aportes energéticos horarios máximos y mínimos del aprovechamiento del H₂ para cada tecnología se muestran en la Tabla 11. En el caso de la caldera se puede observar que su aporte térmico horario es mayor al demandado (7.66 MWh) en un 26.09%, por lo que la caldera se dimensiona bajo su máximo potencial ya que se puede planificar un uso futuro del calor excedente para diversas aplicaciones, como concentración de NaOH en sólido granulado o una red de calefacción interior. Por ello, una potencia de 10 MW se considera un dimensionamiento adecuado para este equipo. La carga mínima se calcula bajo la mínima demanda horaria (4.04 MWh), obteniéndose 40.45%, aún lejos del *turn down ratio* de 30%.

Como era de esperarse, todos los equipos de cogeneración brindan energía eléctrica muy por debajo de la demanda, por lo que no es necesaria la discusión previa de la caldera. La SOFC brinda mayor energía eléctrica por su alta eficiencia y la GT la mayor energía térmica por su alto ratio de generación térmica/eléctrica. Ya que la prioridad con estos equipos es generar electricidad, la potencia de diseño está en base a su máximo aporte eléctrico. Con las potencias presentadas, todos los equipos trabajan siempre por encima del *turn down ratio* de 30%.

6.1.1. Generación energética

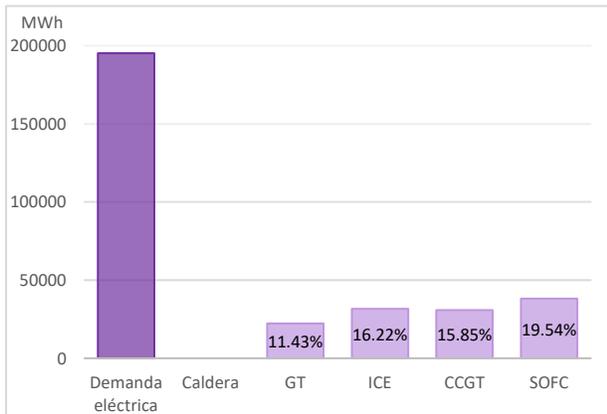
Si bien se acaba de observar cómo el aporte energético varía de manera horaria, a fines prácticos se presenta en la Tabla 12 la generación energética total del año 2022.

Tabla 12: Escenario A – generación energética anual

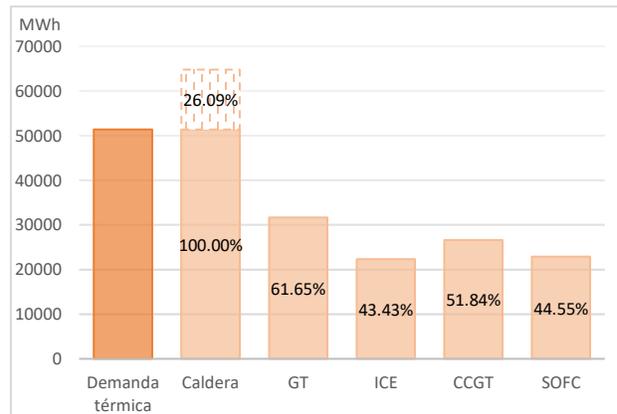
Equipo	Energía eléctrica (MWh/año)	Porcentaje de la demanda anual	Energía térmica (MWh/año)	Porcentaje de la demanda anual
Caldera	-	-	51369.96	100.00%
GT	22311.27	11.43%	31667.61	61.65%
ICE	31667.61	16.22%	22311.27	43.43%
CCGT	30947.89	15.85%	26629.58	51.84%
SOFC	38145.07	19.54%	22887.04	44.55%

En la Gráfica 6 se puede observar que todos los equipos de cogeneración han satisfecho el 10% de la demanda eléctrica anual, encabezados por el SOFC que llega casi al 20%. En el caso de la generación térmica, en la Gráfica 7 se muestra que la caldera puede suplir toda la demanda térmica con potencial de brindar un 26.09% extra de calor para otros destinos. La GT llega al 61.65% siendo la cogeneración con mejor aporte. En el análisis global, la Gráfica 8 indica que todas las tecnologías son cercanas a suministrar el 20% de la demanda energética, siendo la SOFC quien posee el mayor valor de 24.8%.

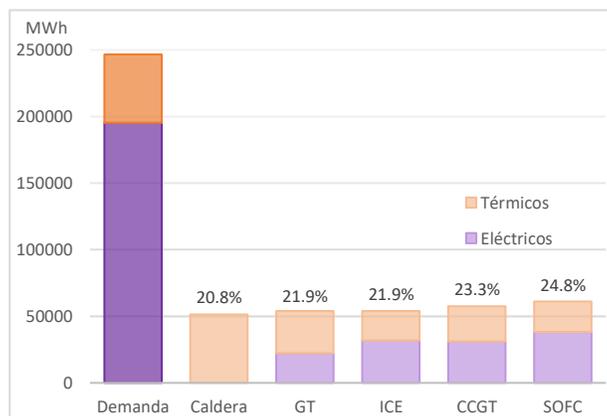
Gráfica 6: Escenario A – demanda y generación eléctrica anual



Gráfica 7: Escenario A – demanda y generación térmica anual



Gráfica 8: Escenario A – demanda y generación energética anual



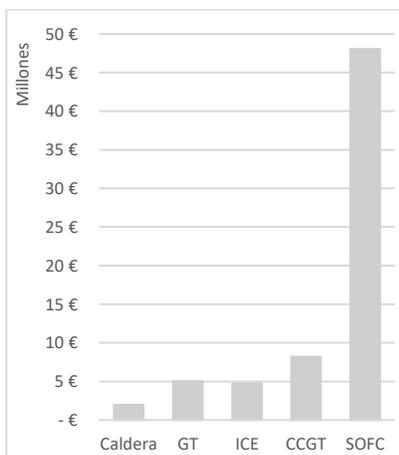
6.1.2. Costes, ahorros e indicadores económicos

Usando la información de los costes para equipos de hidrógeno brindados en la Tabla 2 y las potencias de diseño de la Tabla 11 se obtienen los costos de inversión y de O&M. Ya que en este escenario no se cuenta con el tratamiento del H₂, al coste de inversión se agregan los costes del condensador y filtro, además del compresor de H₂, a excepción del SOFC que no requiere de este último. Asimismo, los ahorros económicos anuales están conformados tanto de la parte eléctrica como térmica, respetando la variación del precio de la electricidad a lo largo del año. La Tabla 13 muestra estos resultados. Las Gráficas 9, 10 y 11 muestran como las SOFC, aunque otorgan los mayores ahorros, poseen costos de inversión y O&M muy superiores al resto de tecnologías. La CCGT otorga ahorros ligeramente mayores al ICE, pero también requiere una mayor inversión. En la Gráfica 11 se muestra los porcentajes de ahorros eléctricos y térmicos para cada tecnología correspondiente, observando que, en el caso de generar energía eléctrica, esta siempre brinda mayores ahorros.

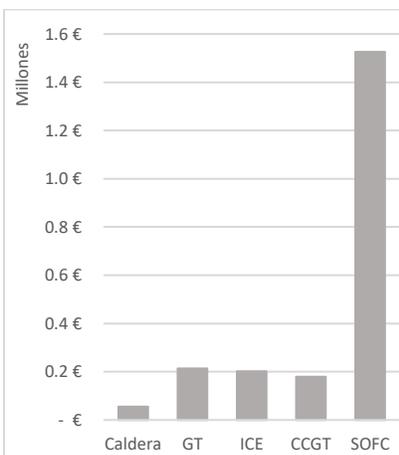
Tabla 13: Escenario A - costos de inversión, O&M y ahorros anuales

Equipo	Inversión	O&M anuales	Ahorros anuales
Caldera	1,960,623.00 €	55,684.98 €	5,922,242.50 €
GT	5,026,873.00 €	213,490.14 €	10,208,602.04 €
ICE	4,720,623.00 €	201,178.87 €	11,879,977.51 €
CCGT	8,195,623.00 €	179,739.44 €	12,166,277.79 €
SOFC	48,043,833.00 €	1,525,802.82 €	13,850,224.15 €

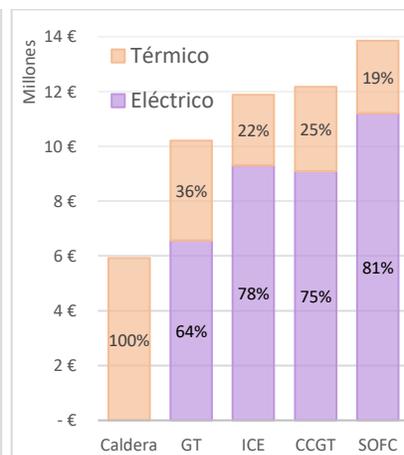
Gráfica 9: Escenario A – costos de inversión



Gráfica 10: Escenario A – costos de O&M anuales

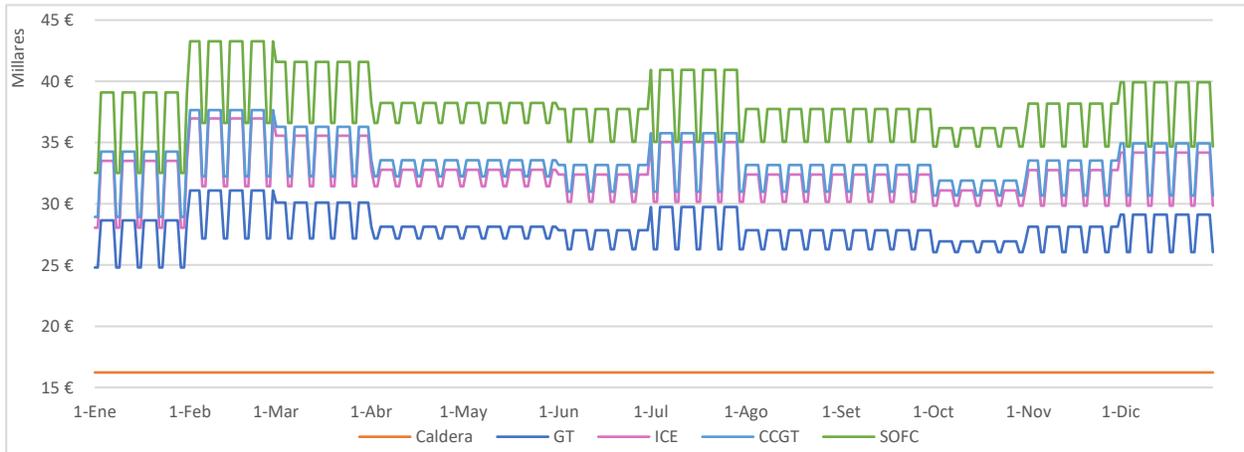


Gráfica 11: Escenario A – ahorros anuales



En la Gráfica 12 se muestran los ahorros diarios de cada tecnología para el año 2022. Los ahorros durante el año se ven afectados por el precio de la electricidad fluctuante. Por ello cuando este aumenta, el incremento del ahorro de las tecnologías con mayor eficiencia eléctrica es más pronunciado. En el caso de la caldera, su ahorro es totalmente térmico y ya que el precio del gas natural se ha mantenido fijo, su ahorro diario es constante.

Gráfica 12: Escenario A – ahorros económicos diarios a través del año 2022



En la Tabla 14 se muestran los indicadores económicos. Si bien el costo de inversión y O&M de la caldera es mucho menor que las otras tecnologías, por solo generar energía térmica, se queda rezagada en cuestión de ahorros. Las cogeneraciones poseen valores relativamente cercanos de ahorros anuales. Es muy evidente que los costos de inversión y O&M para la SOFC es demasiado alto en la actualidad. Si bien genera mayor ahorro económico que las demás tecnologías, posee un VAN negativo. El resto de tecnologías muestran ser proyectos viables, con el ICE produciendo el mayor VAN. Al ser el precio de la electricidad muy elevado con esta tarifa, el retorno de inversión en todos los casos, excepto para el SOFC, es menor al año.

Tabla 14: Escenario A - indicadores económicos

<i>Equipo</i>	<i>VAN</i>	<i>TIR</i>	<i>Retorno de inversión</i>
<i>Caldera</i>	36,801,308.89 €	292%	< 1 año
<i>GT</i>	59,672,962.27 €	192%	< 1 año
<i>ICE</i>	71,794,506.10 €	240%	< 1 año
<i>CCGT</i>	67,672,313.65 €	139%	< 1 año
<i>SOFC</i>	- 15,313,916.03 €	1%	-

6.2. Escenario B

Este escenario describe el aprovechamiento energético limitado del H₂ ya que, por razones de la disposición del Cl₂, la mitad del H₂ debe ser usado como materia prima para producir HCl.

Tabla 15: Escenario B – generación energética horaria y potencias de diseño

<i>Equipo</i>	<i>Mínima eléctrica (MWh)</i>	<i>Máxima eléctrica (MWh)</i>	<i>Mínima térmica (MWh)</i>	<i>Máxima térmica (MWh)</i>	<i>Potencia (MW)</i>	<i>Mínima carga</i>
<i>Caldera</i>	-	-	2.55	4.83	5	51.00%
<i>GT</i>	0.88	1.62	1.25	2.36	2	43.92%
<i>ICE</i>	1.25	2.36	0.88	1.66	2.5	49.87%
<i>CCGT</i>	1.22	2.31	1.05	1.98	2.5	48.74%
<i>SOFC</i>	1.50	2.84	0.90	1.71	3	50.06%

En la Tabla 15 se muestra la generación energética horaria del H₂ disponible en cada tecnología. Al ser este H₂ la mitad del total, su aporte energético también es la mitad en cada caso. Ante esta nueva

situación, la caldera ya no suministra la totalidad de la demanda térmica. La potencia de diseño para los equipos también son prácticamente el 50% que en el escenario A.

6.2.1. Generación energética

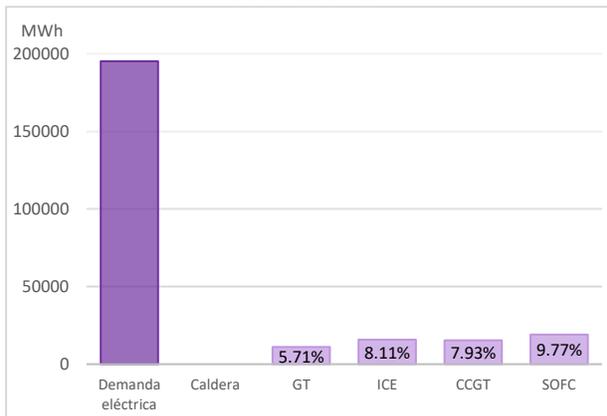
La Tabla 16 reporta la generación energética anual.

Tabla 16: Escenario B – generación energética anual

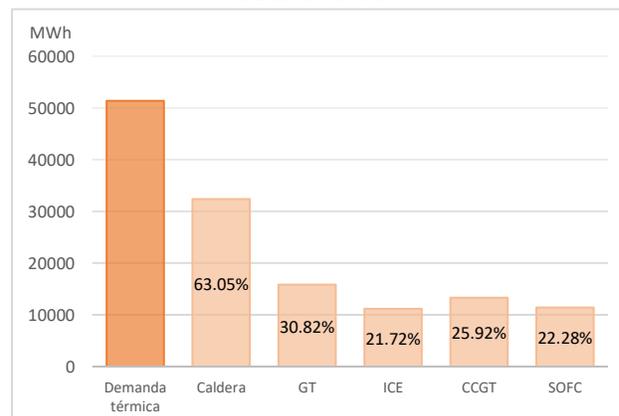
<i>Equipo</i>	<i>Energía eléctrica (MWh/año)</i>	<i>Porcentaje de la demanda anual</i>	<i>Energía térmica (MWh/año)</i>	<i>Porcentaje de la demanda anual</i>
<i>Caldera</i>	-	-	32387.32	63.05%
<i>GT</i>	11155.63	5.71%	15833.80	30.82%
<i>ICE</i>	15833.80	8.11%	11155.63	21.72%
<i>CCGT</i>	15473.94	7.93%	13314.79	25.92%
<i>SOFC</i>	19072.54	9.77%	11443.52	22.28%

En este escenario solo se logra generar un máximo del 10% de la demanda eléctrica con el SOFC. La caldera cubre un 63% de la demanda térmica mientras que las cogeneraciones solo llegan a un máximo de 31% con la GT. Bajo este análisis la caldera tiene una mayor cobertura de la demanda energética global llegando a un 13%.

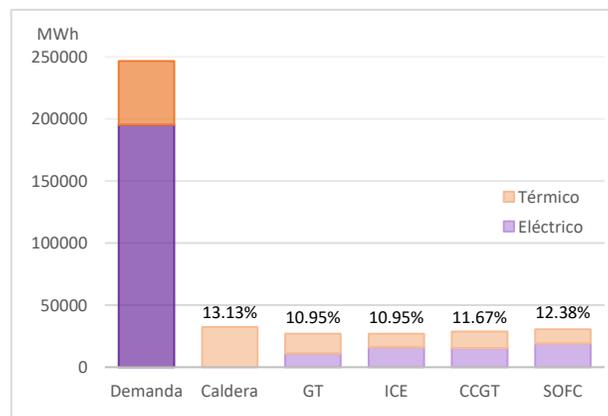
Gráfica 13: Escenario B – demanda y generación eléctrica anual



Gráfica 14: Escenario B – demanda y generación térmica anual



Gráfica 15: Escenario B – demanda y generación eléctrica anual



6.2.2. Costes, ahorros, beneficios e indicadores económicos

La Tabla 17 muestra los costes de inversión, O&M y ahorros para este escenario. Al tener los equipos necesarios de tratamiento de H₂, solo se necesita el compresor como equipo extra añadido al coste de inversión, a excepción de la SOFC que no lo requiere. En este caso solo la mitad de H₂ producido se usa en la generación de energía, obteniéndose también la mitad de ahorros (excepto en la caldera, ya que este equipo poseía un potencial excedente en el Escenario A). La otra mitad ha sido utilizada en la producción de HCl. Bajo la suposición de que todo el HCl es vendido, genera los ingresos mostrados en la Tabla 18. Las Gráficas 16,17 y 18 muestran que las tendencias del Escenario A se mantienen.

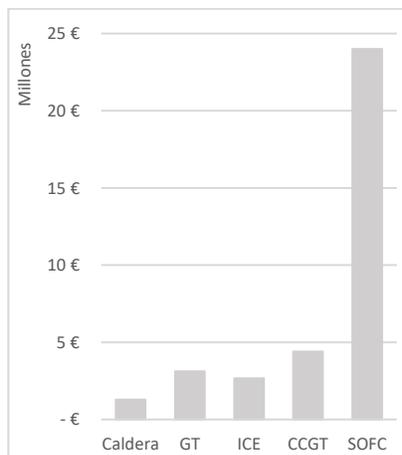
Tabla 17: Escenario B – costes de inversión, O&M y ahorros anuales

Equipo	Inversión	O&M anuales	Ahorros anuales
Caldera	1,284,291.00 €	31,193.66 €	3,733,808.63 €
GT	3,126,791.00 €	109,245.07 €	5,104,301.02 €
ICE	2,664,291.00 €	133,336.62 €	5,939,988.76 €
CCGT	4,401,791.00 €	89,869.72 €	6,083,138.90 €
SOFC	24,000,000.00 €	762,901.41 €	6,925,112.08 €

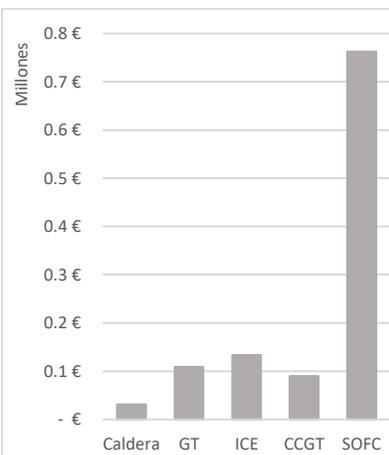
Tabla 18: Escenario B – ventas de HCl

	Ventas anuales
Producción de HCl	4,663,495.68 €

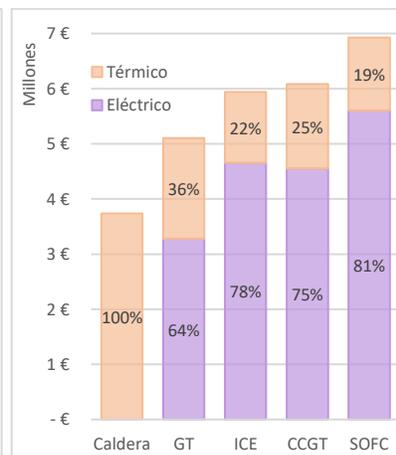
Gráfica 16: Escenario B – costos de inversión



Gráfica 17: Escenario B – costos de O&M anuales



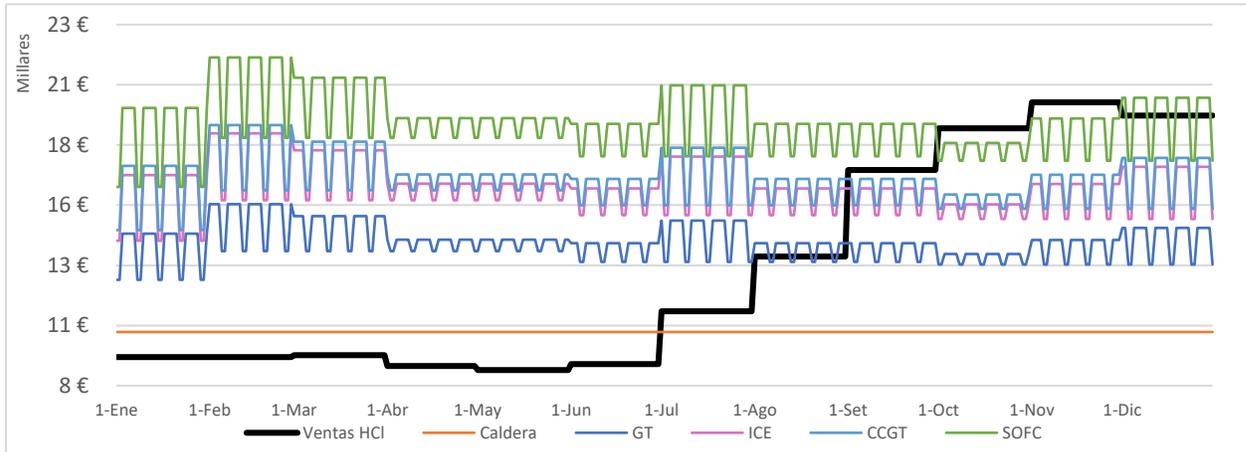
Gráfica 18: Escenario B – ahorros anuales



Debido a las fluctuaciones de los precios de la electricidad y del HCl durante el año, la Gráfica 19 muestra se cómo han ido cambiando los valores diarios de ingresos al generar energía y al vender HCl. En situaciones de precios estables del HCl, como en la primera mitad del año, cualquier tecnología energética provee mayores beneficios económicos usando la mitad del H₂, que la otra mitad produciendo en HCl, indicando que de forma unitaria, la t H₂ usada en generación energética permite obtener mayores beneficios. A partir de julio el precio del HCl en Europa empezó a subir. En el Anexo E se detalla cómo dicho aumento de precio continuó hasta finales del año 2022. Este aumento hizo que el uso de H₂ para la producción de HCl a partir de este mes sea más beneficioso económicamente que la generación de energía térmica en calderas. Incluso durante los meses de octubre y noviembre llegó a ser más beneficioso usar H₂ para producir HCl que generar energía en una SOFC. Ante estos movimientos, parece ser atractivo

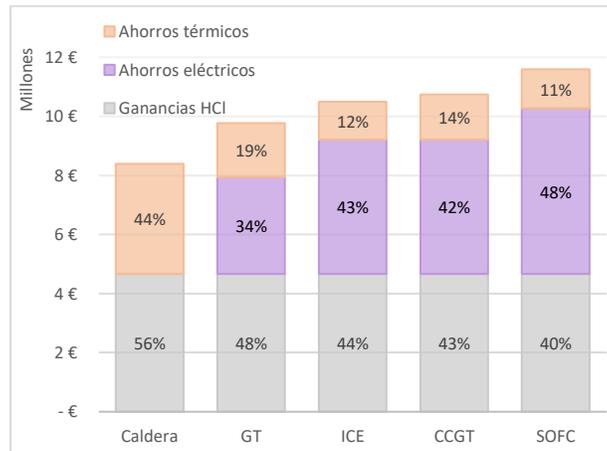
aumentar el uso de H₂ en la generación de energía cuando los precios del HCl se mantengan bajos y cuando estos suban, incrementar la producción de HCl usando mayor cantidad de H₂ en este proceso. Sin embargo, en el primer caso seguimos con la problemática de que si disminuimos la producción de HCl tendremos Cl₂ por disponer; y, en el segundo caso, si aumentamos la producción de HCl tendremos que usar más Cl₂ como materia prima para HCl, lo cual no es conveniente económicamente ya que los precios del Cl₂ siempre se mantienen por encima del HCl.

Gráfica 19: Escenario B – ingresos diarios por la producción de HCl y ahorros diarios por la generación de energía a través del año 2022



Debido a este incremento del precio de HCl, en el año 2022 sus ventas representaron entre el 40 y 56% de los beneficios obtenidos por el uso de H₂, tal como se ve en la Gráfica 20.

Gráfica N° 20: Beneficio anual por el uso del H₂ en 2022



En la Tabla 19 se muestra que, igual que en el Escenario A, todos los proyectos de generación energética para las diferentes tecnologías, a excepción de las SOFC, siguen siendo viables.

Tabla 19: Escenario B - indicadores económicos

<i>Equipo</i>	<i>VAN</i>	<i>TIR</i>	<i>Retorno de inversión</i>
<i>Caldera</i>	23,142,634.61 €	281%	< 1 año
<i>GT</i>	28,718,391.00 €	152%	< 1 año
<i>ICE</i>	35,126,572.31 €	211%	< 1 año
<i>CCGT</i>	33,290,545.10 €	129%	< 1 año
<i>SOFC</i>	-7,628,110.10 €	1%	-

Se ha observado que la producción de HCl puede llegar a dar mayores beneficios económicos al usar el H₂, pero esto solo ocurre en contextos con precios de HCl muy elevados. En otros lugares del mundo el incremento del precio durante el 2022 no fue tan dramático como en Europa, incluso la tendencia indica que el precio se volverá a normalizar (Anexo E). Además, los cálculos fueron realizados bajo la premisa que todo el HCl producido es vendido, lo cual no siempre ocurre.

En contextos normales, como la primera mitad del 2022, cualquier tecnología de aprovechamiento energético del H₂ permite obtener mayores beneficios económicos que la producción de HCl. Sin embargo sigue existiendo la problemática de la disposición del Cl₂ excedente, pero la industria cloro – álcali podría mostrarse interesada en los grandes ahorros económicos que representa el uso energético del H₂ y así impulsar el desarrollo tecnológico de nuevas formas de disposición del Cl₂ e incluso sugerir que el diseño de nuevas plantas estén dentro de complejos industriales que puedan utilizar requerirlo.

6.3. Escenario C

En este escenario no se cuenta con H₂ disponible para el aprovechamiento energético directo, sin embargo los hornos de síntesis de HCl con producción de vapor permiten optimizar el proceso rescatando parte del potencial energético del H₂.

Tabla N° 20: Escenario C – generación energética horaria

<i>Equipo</i>	<i>Mínima térmica (MWh)</i>	<i>Máxima térmica (MWh)</i>
<i>Horno de síntesis de HCl con producción de vapor</i>	2.84	5.37

En este caso el diseño del equipo no depende de la generación energética, ya que su prioridad es la producción de HCl y se dimensiona en base a la cantidad de HCl por procesar. A pesar de ello, esta tecnología puede otorgar hasta 5.37 MWh de energía térmica horarias.

6.3.1. Generación energética

Anualmente, se puede llegar a cubrir el 70% de la demanda térmica, como lo indica la Gráfica 21.

Tabla 21: Escenario C – generación energética anuales

<i>Equipo</i>	<i>Energía térmica (MWh/año)</i>	<i>Porcentaje del total anual</i>
<i>Horno de síntesis de HCl con producción de vapor</i>	36027.04	70.13%

6.3.2. Ahorros económicos

La energía generada produce un ahorro económico de más de 4 M€ al año. Al ser una tecnología relativamente nueva, la información sobre el costo de estos equipos no está disponible públicamente, por lo que no se ha calculado los indicadores económicos en este caso. Sin embargo en el catálogo del equipo, el fabricante indica que su retorno de inversión es estimado entre 1 y 4 años según el tamaño de la planta [34]. Con un ahorro de 4 M€ al año se esperaría que en el caso mostrado sea menor a 1 año.

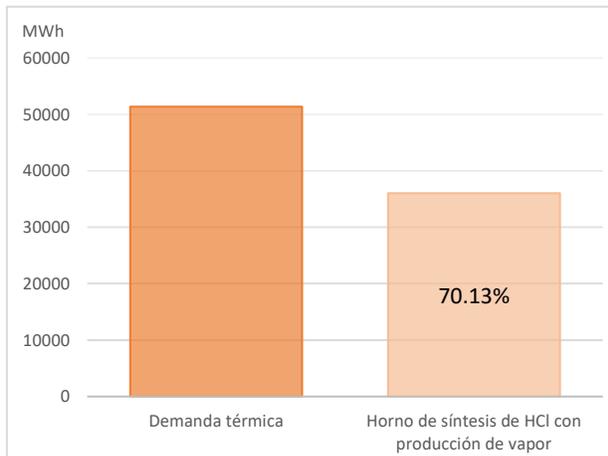
Tabla 22: Escenario C – ahorros económicos anuales

Equipo	Ahorros económicos anuales
Horno de síntesis de HCl con producción de vapor	4,153,417.60 €

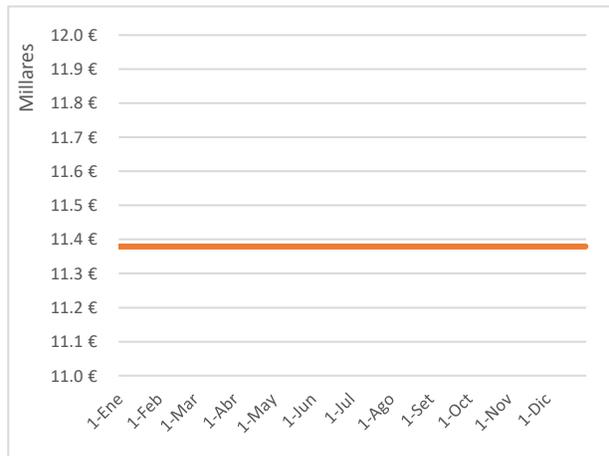
Para este escenario sería impreciso calcular los ingresos por ventas del HCl producido, ya que al ser demasiada cantidad con respecto a la demanda en un mercado regular, es muy complicado vender la totalidad de la producción. Puede que un porcentaje sea vendido directamente y el resto sea usado para producir derivados de menor valor económico.

Al ser el precio del del gas natural fijo, los ahorros diarios solo dependen de la producción diaria, por lo que se mantiene constante al igual que con la caldera en los escenarios anteriores.

Gráfica N° 21: Escenario C – demanda y generación térmica anual



Gráfica N° 22: Escenario C – ahorros diarios a través del año 2022



7. CONCLUSIONES

La industria cloro – álcali con celdas de membrana posee un enorme potencial de generación de energía si utiliza el H₂ que tiene como subproducto. Si bien actualmente muchas plantas ya realizan una valorización energética en calderas de H₂ para producir vapor, el constante aumento del precio de la electricidad da cabida a que el H₂ sea usado para la generación eléctrica, especialmente en ciclos de cogeneración.

A pesar que las diferentes tecnologías mostradas requieren algunas modificaciones al circuito del H₂ en las plantas para acondicionar las características del combustible, ninguna implica altas complejidades de instalación o adecuación al proceso ya existente. Además muchas plantas, al usar el H₂ en otros fines, ya cuentan con algunas de las condiciones requeridas para el aprovechamiento energético del gas.

La metodología propuesta ha considerado el régimen de producción horaria variable para la optimización de costos productivos que este tipo de empresas suele realizar, lo cual ha llevado al correcto dimensionamiento de los equipos generadores de energía, aprovechando todo el H₂ disponible en cada momento.

La planta cloro – álcali teórica mostrada, de capacidad 100 kt Cl₂ anuales, tuvo consumos mayores a 195 GWh eléctricos y 51 GWh térmicos en el año 2022. Lo anterior se traduce en una producción de H₂ de 2194 t H₂, que en el escenario A fue aprovechado completamente para mostrar su potencial energético total. La SOFC llegó a satisfacer casi el 20% de la demanda eléctrica anual por su alta eficiencia eléctrica y tanto el ICE como la CCGT rondaron el 16%. La caldera de H₂ logró cubrir toda la demanda térmica, incluso se calculó un excedente de 26% con potencial para otras aplicaciones. De los equipos de cogeneración, la GT pasó el 60% siendo el equipo de cogeneración más eficiente térmicamente. A pesar que la eficiencia térmica del SOFC es baja, en el balance global ha satisfecho el 25% de la demanda energética total de la empresa siendo la mejor tecnología en aprovechar energéticamente el H₂, superando al resto de cogeneraciones que rondan el 22 y 23%. La desventaja es que actualmente es la tecnología, por mucho, más costosa del mercado, con costes de inversión de hasta 6 veces la siguiente cogeneración más cara. Si bien la SOFC puede brindar casi 14 M€ de ahorro, tanto el CCGT y el ICE no están muy lejos de esa cifra con 12.2 y 11.9 M€ respectivamente. Dados los precios de energía considerados, quien genere mayor cantidad de energía eléctrica, permitirá ahorrar mayor cantidad de dinero.

Los altos costes del SOFC hacen que no sea rentable invertir en un proyecto de aprovechamiento energético de H₂ usando esta tecnología, por lo que aún debe ser desarrollada. El resto de equipos demostraron ser rentables con un retorno de inversión menor a 1 año para todos los casos, siendo el ICE quien mayor rentabilidad genera durante su vida útil, llegando a un VAN de 67.7 M€, por lo que es la mejor opción. Si bien estas cifras económicas son muy alentadoras, son resultado de los altos precios de electricidad y gas natural para las tarifas ingresadas, por lo que sería prudente realizar un análisis de sensibilidad con distintos escenarios de precios. Aun así, con la tendencia del precio de la electricidad a subir y de los costes de inversión de los equipos a disminuir, es totalmente posible la viabilidad técnica y económica de casi todos los proyectos de generación energética con H₂ en la industria cloro – álcali.

El problema de la disposición de los excedentes de Cl₂ también afecta directamente al aprovechamiento del H₂ como combustible. En el escenario B, al utilizar la mitad del H₂ para solucionar dicho inconveniente produciendo HCl, solo quedó la otra parte para el aprovechamiento energético, dando la mitad de ahorros. Si bien el HCl también es vendido, en situaciones de precios estables de este compuesto, genera menores ingresos que incluso la generación de vapor con H₂ en calderas. Este debe ser un impulso para la industria cloro – álcali de buscar nuevas soluciones a la disposición del Cl₂, ya que el aprovechamiento energético del H₂ es más beneficioso. Si bien en la segunda mitad del año 2022 se presentó una alarmante subida del precio del HCl, los ahorros anuales de todas las tecnologías de cogeneración evaluadas fueron siempre mayores a los ingresos por ventas de HCl.

En el escenario C, donde no es posible usar al H₂ como fuente directa de energía por ser material prima de la producción de HCl, la tecnología de hornos de síntesis de HCl con producción de vapor permite recuperar una fracción de este potencial energético. Usando esta técnica se ha podido generar el 70% de la demanda térmica anual, ahorrando poco más de 4 M€. Si bien no se tiene información sobre los costos de estos equipos, se espera que el retorno de inversión sea menor a 1 año.

Finalmente, queda decir que el potencial energético del H₂ en la industria cloro – álcali es enorme en cualquier escenario. Se pueden ajustar la metodología propuesta a las diferentes realidades de cada empresa, e incluso, desde el diseño de nuevas plantas, sugerir ciclos termodinámicos interconectados entre las operaciones propias de la industria y las tecnologías de generación energética, dando cabida a nuevos campos de investigación científica del H₂.

REFERENCIAS

- [1] Euro Chlor. (2010). The European Chlor-Alkali industry: an electricity intensive sector exposed to carbon leakage.
https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2019/04/3-2-the_european_chlor-alkali_industry_-_an_electricity_intensive_sector_exposed_to_carbon_leakage.pdf
- [2] Euro Chlor. (2023). Chlor-Alkali industry review 2021-2022 – Euro Chlor on its own transition pathway.
https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2023/01/Industry-Review-2021-2022_FINAL-REVISED-2023-01-05.pdf
- [3] Brinkmann, T., Giner, G., Schorcht, F., Roudier, S., & Delgado, L. (2014). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali – Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). Publications Office of the European Union. EUR 26844.
<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/2f657e70-88c9-4d83-8b1c-3b80d0b14043/language-en>
- [4] Euro Chlor. (2022). Hydrogen from Chlor-Alkali production, high purity, low carbon and available today.
https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2022/09/Hydrogen-infographic_revised-2022-09-22.pdf
- [5] O'Brien, T., Bommaraju, T., & Hine, F. (2005). Handbook of Chlor-Alkali Technology. Springer Science + Business Media. Inc.
- [6] Millet, P. (2013d). Chlor-alkali technology: fundamentals, processes and materials for diaphragms and membranes. Elsevier eBooks.
<https://doi.org/10.1533/9780857097347.2.384>
- [7] Hine, F., Tilak, B. , & Viswanathan, K. (1986). Chemistry and Chemical Engineering in the Chlor-Alkali Industry. Springer eBooks.
https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1791-3_5
- [8] Zhang, X., Wang, Y., Wei, S., Dong, J., Zhao, J., & Qian, G. (2022). Assessing the chlorine metabolism and its resource efficiency in chlor-alkali industrial symbiosis - a case of Shanghai Chemical Industry Park. Journal of Cleaner Production, 380, 134934.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134934>
- [9] Khasawneh, H., Saidan, M., & Al-Addous, M. (2019). Utilization of hydrogen as clean energy resource in chlor-alkali process. Energy Exploration & Exploitation, 37(3), 1053–1072.
<https://doi.org/10.1177/0144598719839767>
- [10] Roy, H., Barua, S., Ahmed, T., Mehnaz, F., Islam, M., & Mujtaba, I. (2022). A Sustainable Integration Approach of Chlor-Alkali Industries for the production of PVC and clean fuel hydrogen: Prospects and Bangladesh Perspectives. Processes, 10(8), 1638.
<https://doi.org/10.3390/pr10081638>

- [11] Estelmann, S., Dietrich, R. U., & Seitz, A. (2018). Flexibilitätsoptionen in der Grundstoffindustrie Methodik| Potenziale| Hemmnisse. Kopernikus Projekte.
- [12] Emmanuel, M., & Sahadev, S. (2016). Pollution Control of HCl Synthesis Unit in Chloro-Alkali Industry. *Procedia Technology*, 24, 696–703.
<https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.194>
- [13] Lee, D., Elgowainy, A., & Dai, Q. (2017). Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of By-product Hydrogen from Chlor-Alkali Plants. Systems Assessment Group, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory
- [14] Euro Chlor. (2018). The electrolysis process and the real costs of production
<https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2021/04/12-Electrolysis-production-costs.pdf>
- [15] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (2006). Chlorine. 7th edition. Wiley-VCH.
- [16] Arcos, J., & Santos, D. (2023). The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. *Gases*, 3(1), 25–46.
<https://doi.org/10.3390/gases3010002>
- [17] Ángel, I. (2016). Retos de la industria cloro-álcali desde una perspectiva de ciclo de vida. UCREA Repositorio Abierto De La Universidad De Cantabria.
<https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/8401>
- [18] Ioan, I., Patularu, L., Iordache, M., & Delfrate, A. (2010). Revamping of existent chlor-alkali plants for conversion of hydrogen to electricity, hydrogen community
- [19] Tarasenko, A., Kiseleva, S., & Popel, O. (2022). Hydrogen Energy Pilot Introduction – Technology Competition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(23), 11991-11997.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.242>
- [20] Lee, D., Elgowainy, A., & Dai, Q. (2018b). Life cycle greenhouse gas emissions of hydrogen fuel production from chlor-alkali processes in the United States. *Applied Energy*, 217, 467-479.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.132>
- [21] Samiee, L., Goodarzvand-Chegini, F., GhasemiKafrudi, E., & Kashefi, K. (2021). Hydrogen Recovery in an Industrial Chlor-Alkali Plant Using Alkaline Fuel Cell and Hydrogen Boiler Techniques: Techno-Economic Assessment and Emission Estimation. *Journal of Renewable Energy and Environment*, 8(1), 49–57.
- [22] ARUP. (2022). Industrial Boilers: Study to develop cost and stock assumptions for options to enable or require hydrogen – ready industrial boilers.
<https://www.gov.uk/government/consultations/enabling-orrequiring-hydrogen-ready-industrial-boiler-equipment-call-for-evidence>
- [23] Gersen, S., Slim, B., Zeijlmaker, R., & Tichelaar, R. (2020). The Development of a Natural Gas/Hydrogen Boiler System.
- [24] Peantong, S., & Tangjitsitcharoen, S. (2017). A study of using hydrogen gas for steam boiler in chloro-alkali manufacturing. *IOP Conference Series*, 215, 012018.

- [25] Krawczyk, D. A., Rodero, A., Zukowski, M., & Arrebola, J. C. (2019). Buildings 2020+. Energy sources.
- [26] Cappelletti, A., & Martelli, F. (2017). Investigation of a pure hydrogen fueled gas turbine burner. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 10513–10523.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.104>
- [27] Gloeckner, R., & Aaberg, R., (2006). HSAPS market analysis project (IFE/KR/E--2005/003).
- [28] Akal, D., Öztuna, S., & Büyükkakın, M. K. (2020). A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35257–35268.
- [29] Minh, N. P. (2004). Solid oxide fuel cell technology - features and applications. *Solid State Ionics*, 174(1–4), 271–277.
- [30] EG&G Technical Services, Inc. (2004). *Fuel Cell Handbook*. 7th edition. U.S. Department of Energy-Office of Fossil Energy.
- [31] Hackett, G. (2018). *Systems Analysis of Solid Oxide Fuel Cell Plant Configurations*
- [32] Grosse, R., Christopher, B., Stefan, W., Geyer, R. & Robbi, S. (2017). Long term (2050) rojections of techno-economic performance of large-scale heating and cooling in the EU. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2017, ISBN 978-92-79-75771-6.
<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/312f0f62-dfbd-11e7-9749-01aa75ed71a1/language-en>
- [33] SGL Carbon. (2018). HCl Synthesis with steam generation.
<https://www.sglcarbon.com/pdf/SGL-Information-Sheet-PT-HCl-Synthesis-Steam-Generation-EN.pdf>
- [34] Mersen. (2017). Steam generation package for Mersen HCl synthesis unit.
<https://www.mersen.co.uk/sites/uk/files/publications-media/3-ace-steam-generation-package-hcl-synthesis-mersen.pdf>
- [35] IDAE, (2008), Guía técnica para la medida y determinación del calor útil, de la electricidad y del ahorro de energía primaria de cogeneración de alta eficiencia.
https://www.idae.es/sites/default/files/documentos/idae/tecnologias/ahorro_y_eficiencia_energetica/transformacion_de_la_energia/documentos_guia_calculo_calor_util_hchp-echp-pes_c24e48c1.pdf
- [36] Millet, J. C. (2015). L'électrolyse chlore-soude. *l'actualité chimique*, (400-401), 118.
- [37] Som Energia SCCL. (n.d.). Tarifas de Electricidad | Som Energia. Som Energia.
<https://www.somenergia.coop/es/tarifas-de-electricidad/#precios-61td-con-impuestos>
- [38] Endesa. (n.d.). Gas estable.
<https://www.endesa.com/es/empresas/gas/tarifa-gas-estable>
- [39] Loh, H., Lyons, J., & White, C. (2022). *Process Equipment Cost Estimation: Final Report*. DOE/NETL-2002/1169.
<https://www.osti.gov/servlets/purl/797810>

[40] Business Analyt IQ. (2023). Hydrochloric Acid price index.

<https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/hydrochloric-acid-price-index>

ANEXOS

A. Cálculo de los ratios energía térmica / energía eléctrica

Según la Guía para la Medida y Determinación del Calor Útil, de la Electricidad y del Ahorro de Energía Primaria de Cogeneración de Alta energía, publicado por el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), se define el parámetro C como la relación entre electricidad y calor funcionando en modo de cogeneración total, que es el modo de operación con máxima recuperación de calor sin sumideros como bypasses. La siguiente expresión calcula el parámetro C [35]:

$$C = \frac{\eta_E}{\eta_0 - \eta_E}$$

Donde:

η_E : eficiencia eléctrica de la cogeneración (-)

η_0 : rendimiento global umbral establecido por el Anexo II de la Directiva 2004/8/CE

La Tabla A-1 muestra los valores de η_0 para los diferentes equipos de cogeneración:

Tabla A-1: Valores de rendimiento global umbral [35]

Equipo	Rendimiento global umbral (η_0)
Turbina de gas	0.75
Motor de combustión interna	0.75
Ciclo combinado	0.80
Celdas de combustible	0.75

En el caso de este estudio se ha tomado el parámetro R como la relación inversa a C:

$$R = \frac{1}{C}$$

B. Suministros energéticos

B.1. Tarifa 6.1 TD Som – Som Energía

Para el suministro de energía eléctrica, la planta tiene un contrato con la comercializadora eléctrica Som Energía. Ya que se requiere de altos consumos, la tarifa contratada será la 6.1 TD Som, ideal para polígonos industriales. Esta tarifa cuenta con 6 periodos horarios, desde P1 hasta P6 [37].

Tabla A-2: Períodos horarios de los términos de potencia y de energía de la tarifa 6.1TD [37]

PENINSULA													
MES	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO	JULIO	AGOSTO	SEPTIEMBRE	OCTUBRE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE	SABADOS, DOMINGOS Y FESTIVOS
0-1	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6
1-2	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6
2-3	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6
3-4	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6
4-5	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6
5-6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6
6-7	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6
7-8	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6	P6
8-9	P2	P2	P3	P5	P5	P4	P2	P4	P4	P5	P3	P2	P6
9-10	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
10-11	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
11-12	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
12-13	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
13-14	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
14-15	P2	P2	P3	P5	P5	P4	P2	P4	P4	P5	P3	P2	P6
15-16	P2	P2	P3	P5	P5	P4	P2	P4	P4	P5	P3	P2	P6
16-17	P2	P2	P3	P5	P5	P4	P2	P4	P4	P5	P3	P2	P6
17-18	P2	P2	P3	P5	P5	P4	P2	P4	P4	P5	P3	P2	P6
18-19	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
19-20	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
20-21	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
21-22	P1	P1	P2	P4	P4	P3	P1	P3	P3	P4	P2	P1	P6
22-23	P2	P2	P3	P5	P5	P4	P2	P4	P4	P5	P3	P2	P6
23-0	P2	P2	P3	P5	P5	P4	P2	P4	P4	P5	P3	P2	P6

A los precios se les debe aplicar 2 impuestos:

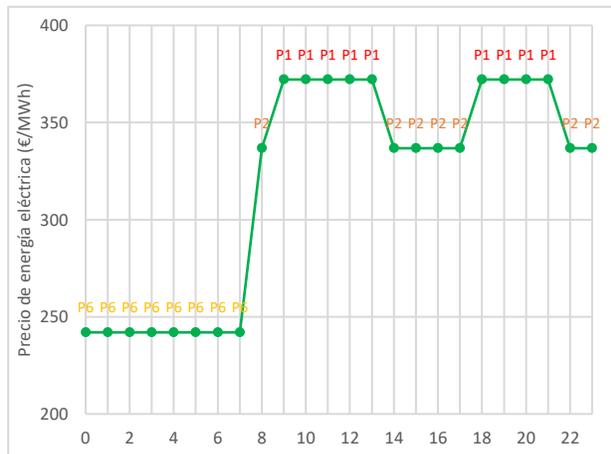
- Impuesto sobre la electricidad: Cargo de 0.5%
- Impuesto al valor agregado (IVA): Cargo de 21%

Para encontrar el precio de la electricidad en cada periodo se aplica la siguiente formula:

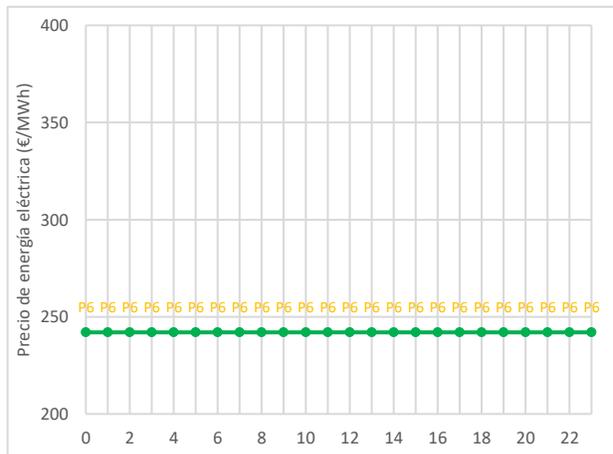
$$Precio_{EE} = Precio_{EE} (sin impuestos) \times 1.21605$$

Según estos periodos horarios, el precio de la electricidad varía durante el día y cada mes lo hace de forma distinta. Por ejemplo, para un día de semana del mes de enero se manejan los periodos P1, P2 y P6 y durante los fines de semana el periodo únicamente es el P6, tal como se muestra en la Gráficas A-1 y A-2.

Gráfica A-1: Precio de la energía eléctrica durante un día de semana de enero



Gráfica A-2: Precio de la energía eléctrica durante un día de fin de semana de enero



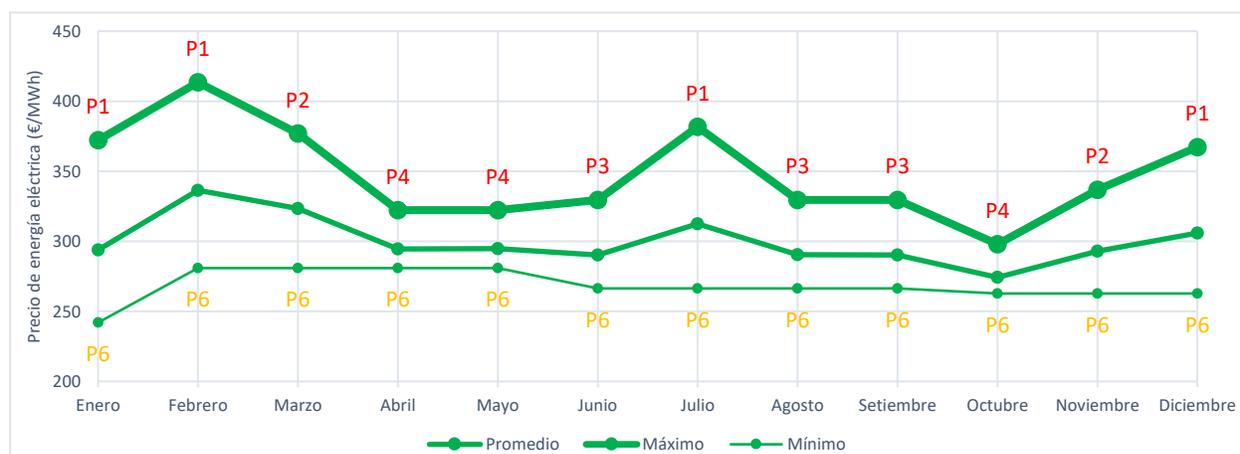
Durante 2022 existieron intervalos de meses con distintos precios por periodo.

Tabla A-3: Tarifa 6.1TD (Tensión de acceso entre 1 kV y 30 kV) - Precios sin impuestos [37]

Periodo	Potencia							Energía					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	TOTAL	P1	P2	P3	P4	P5	P6
	€/kW y año	€/kWh	€/kWh	€/kWh	€/kWh	€/kWh	€/kWh						
2023 05 - En adelante	22,965215	19,841178	10,327582	8,560662	1,908583	1,148958	64,752178	0,207	0,221	0,207	0,195	0,189	0,180
2023 01 - 2023 05	22,965215	19,841178	10,327582	8,560662	1,908583	1,148958	64,752178	0,302	0,276	0,252	0,244	0,227	0,216
2022 10 - 2022 12	22,417110	20,370815	11,478137	9,055455	1,992116	1,185268	66,498901	0,302	0,277	0,254	0,245	0,227	0,216
2022 06 - 2022 09	22,417110	20,370815	11,478137	9,055455	1,992116	1,185268	66,498901	0,314	0,289	0,271	0,244	0,226	0,219
2022 04 - 2022 05	22,417110	20,370815	11,478137	9,055455	1,992116	1,185268	66,498901	0,332	0,305	0,287	0,265	0,242	0,231
2022 02 - 2022 03	24,732072	21,529345	12,319941	9,897259	2,833920	1,571094	72,883631	0,340	0,310	0,291	0,267	0,243	0,231
2022 01 - 2022 01	27,611408	22,970318	13,366972	10,944290	3,880951	2,050984	80,824923	0,306	0,277	0,254	0,231	0,210	0,199

En el año 2022, la comercializadora tuvo los precios de energía eléctrica mostrados en la Gráfica A-3.

Gráfica A-3: Precios de energía eléctrica de Som Energía para el año 2022



B.2. Tarifa Gas Estable RLTB.5. – Endesa

La planta también posee un contrato con la empresa Endesa para el suministro de gas natural. Cuenta con la tarifa Gas Estable RLTB.5. Esta tarifa es adecuada para suministros con un consumo anual mayor a 300 MWh. Tiene un precio fijo de 85.75 euros por MWh sin impuestos. La presión de suministro es de hasta 4 bar [38].

Tabla A-4: Tarifa RLTB.5 - precios sin impuestos [38]

Gas RLTB.5	
Término variable	0,085750 €/kWh
Término fijo	123,77 €/mes
Factura digital	Activada

Considerando el IVA para encontrar el precio de del gas natural:

$$Precio_{GN} = Precio_{GN} (\sin impuestos) \times 1.21 = 103.7575 \text{ €/MWh}$$

C. Optimización de la producción

Debido a la fluctuación de precios de la energía eléctrica se ha buscado que la producción también varíe durante el día para minimizar costos. Las celdas electrolíticas permiten trabajar con densidades de corriente entre 2 y 6 kA/m², cuyas producciones respectivas son las siguientes:

Tabla A-5: Rango de operación de las celdas electrolíticas

Densidad de corriente	Producción de cloro (t/h)
2 kA/m ²	3.81
6 kA/m ²	11.42

El costo de la energía eléctrica diaria se obtiene sumando los productos horarios del consumo eléctrico con el precio de la energía:

$$\sum_{i=1}^{24} E \text{ eléctrica}_{ACi} \times Precio_{EEi}$$

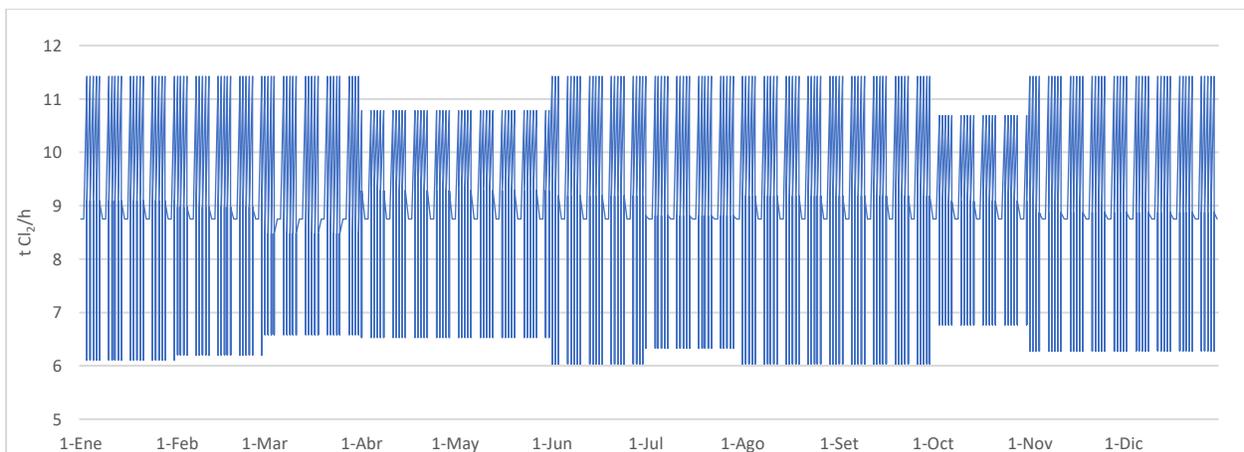
Siendo posible la modulación de la producción de Cl₂ entre los rangos de la Tabla A-5, se minimizará la expresión anterior tomando en cuenta las siguientes restricciones:

$$\sum_{i=1}^{24} m_{Cl_2i} = 210 \text{ t Cl}_2$$

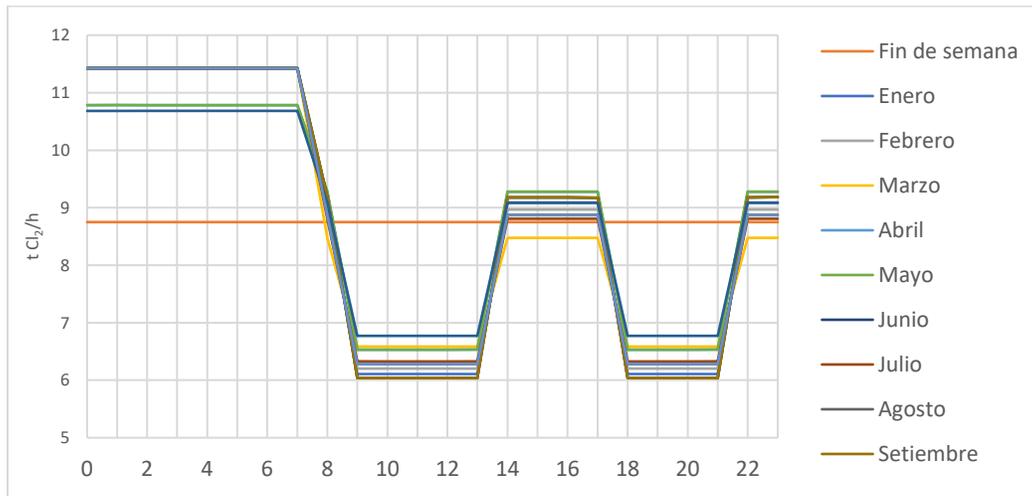
$$3.81 \text{ t Cl}_2 \leq m_{Cl_2i} \leq 11.42 \text{ t Cl}_2$$

Usando la herramienta Solver de MS Excel, se calcula el cronograma ideal de producción horaria para cada día de semana de los distintos meses. Durante los fines de semana se mantiene el precio del periodo P6, por lo que la producción es constante. No se ha tomado en cuenta días festivos en este cálculo.

Gráfica A-4: Producción horaria de Cl₂ durante el 2022



Gráfica A-5: Producción horaria de Cl2 para un día de semana de cada mes



D. Costo de equipos para el tratamiento de hidrógeno

Se ha usado los datos del *Process Equipment Cost Estimation Final Report* [39], para estimar los costos de los equipos. Ya que estos datos fueron recopilados en el año 1998, los precios se actualizan usando los índices del *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI).

D.1. Intercambiador de calor

El H₂ húmedo saliente de celdas se encuentra aproximadamente al 25% en peso, siendo el resto vapor de agua. Siendo la máxima producción horaria de H₂ 321.82 kg/h, la masa de gas total será 1287.28 kg/h. Esta mezcla de gases se encuentra a 90 °C y debe enfriarse hasta 20 °C para condensar casi toda el agua. Bajo estas condiciones su calor específico es de 0.0019 kWh/kg.°C. Considerando que el agua de enfriamiento se encuentra a 10 °C y se calienta hasta 15 °C, y el coeficiente global de transferencia de calor para vapor/líquido de 0.25 kW/m².°C, el área del intercambiador se calcula de la siguiente manera:

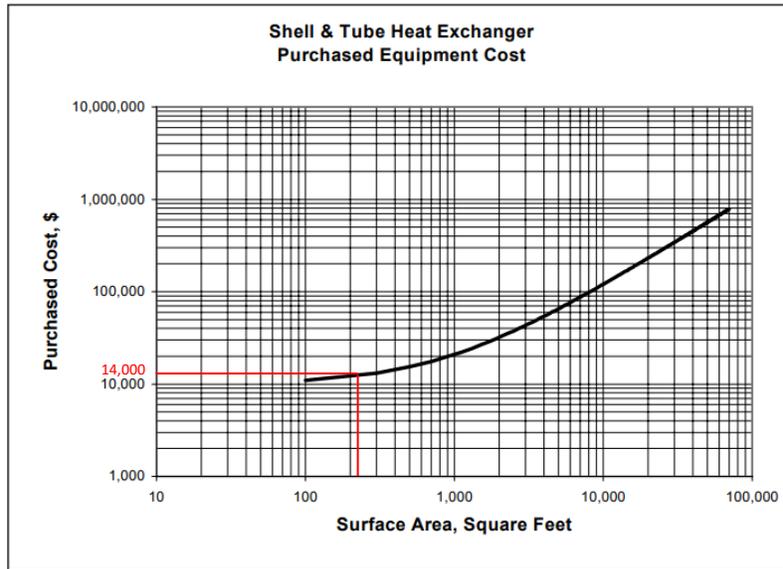
$$\dot{Q} = U \times A \times DTML$$

$$\dot{m}_{H_2} \times C_{p_{H_2}} \times \Delta T_{H_2} = U \times A \times \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}}$$

$$1287.28 \frac{kg}{h} \times 0.0019 \frac{kWh}{kg \cdot ^\circ C} \times 70^\circ C = 0.25 \frac{kW}{m^2 \cdot ^\circ C} \times A \times \frac{10^\circ C - 75^\circ C}{\ln \frac{10^\circ C}{75^\circ C}}$$

$$A = 21.17 m^2 \times \frac{10.76 ft^2}{1 m^2} = 227.83 ft^2$$

Gráfica A-6: Estimación del costo de un intercambiador según el área [39]



Usando el tipo de cambio para el año 1998 y la relación entre índices CEPCI:

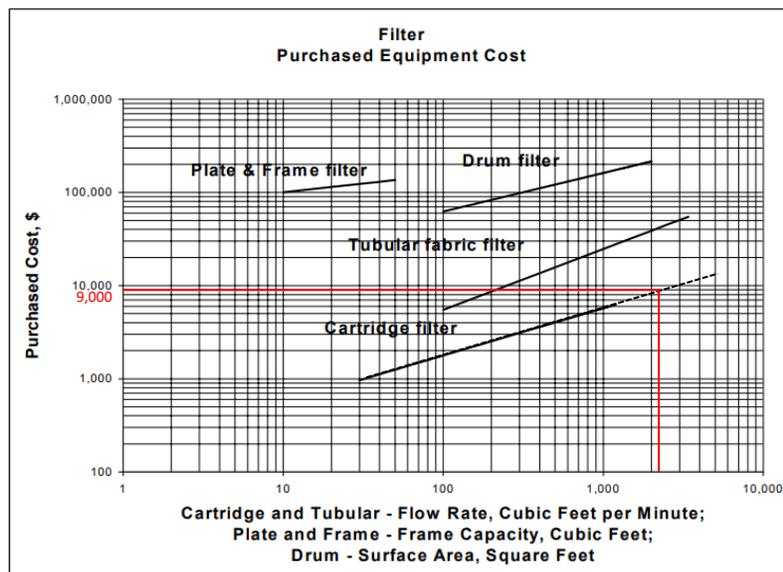
$$\$ 14,000 \times \frac{\text{€ } 0.89}{\$ 1} \times \frac{815.0}{389.5} = \text{€ } 26,071.63$$

D.2. Filtro

Luego de la condensación del vapor de agua, la pureza del H₂ debe ser como mínimo de 98.5% en volumen. Si la máxima producción de H₂ es de 321.82 kg/h, el volumen del filtro (en este caso de cartuchos) será:

$$321.82 \frac{\text{kg H}_2}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2}{0.0893 \text{ kg H}_2} \times \frac{100}{98.5} \times \frac{0.58858 \text{ ft}^3/\text{min}}{1 \text{ m}^3/\text{h}} = 2153.43 \frac{\text{ft}^3}{\text{min}}$$

Gráfica A-7: Estimación del costo de un filtro según el volumen [39]



Usando el tipo de cambio para el año 1998 y la relación entre índices CEPCI:

$$\$ 9,000 \times \frac{\text{€ } 0.89}{\$ 1} \times \frac{815.0}{389.5} = \text{€ } 16,760.33$$

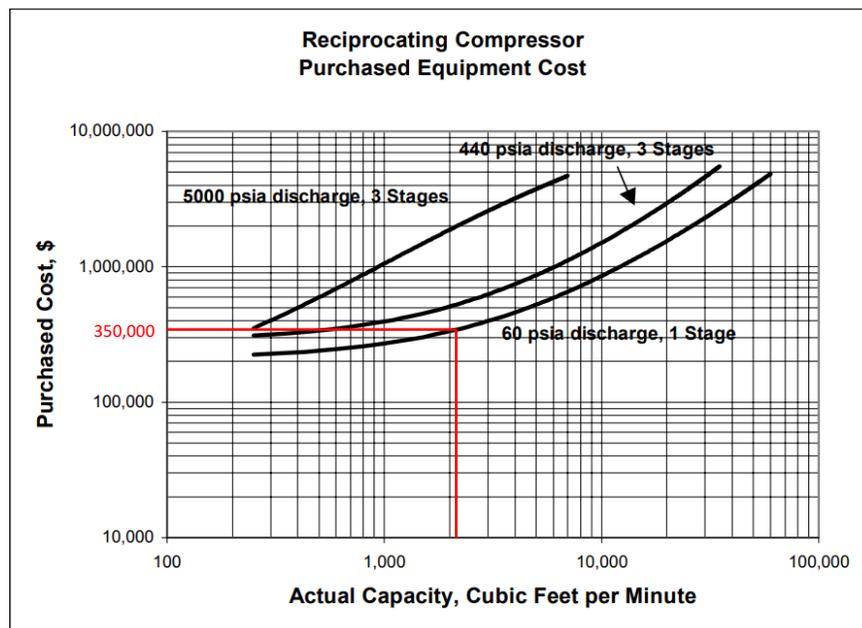
D.3. Compresor

Luego de la condensación del vapor de agua y filtración de los remanentes de agua y NaOH, la pureza del H₂ debe ser aproximadamente 99% en volumen. Si la máxima producción de H₂ es de 321.82 kg/h, el volumen de trabajo del compresor será:

$$321.82 \frac{\text{kg H}_2}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2}{0.0893 \text{ kg H}_2} \times \frac{100}{99} \times \frac{0.58858 \text{ ft}^3/\text{min}}{1 \text{ m}^3/\text{h}} = 2142.56 \frac{\text{ft}^3}{\text{min}}$$

Una presión de 4.14 bar (60 psia) es suficiente para la mayoría de equipos que usan el H₂.

Gráfica A-8: Estimación del costo de un compresor según el volumen [39]



Usando el tipo de cambio para el año 1998 y la relación entre índices CEPCI:

$$\$ 350,000 \times \frac{\text{€ } 0.89}{\$ 1} \times \frac{815.0}{389.5} = \text{€ } 651,790.76$$

Tabla A-6: Resumen de costos de los equipos auxiliares

Equipo	Costo
Intercambiador de calor	€ 27,071.63
Filtro	€ 16,760.33
Compresor	€ 651,790.76
TOTAL	€ 695,623

E. Índice de precios del ácido clorhídrico

Business Analytic IQ brinda los precios mensuales del HCl en los últimos años y una estimación a futuro [40].

Gráfica A-9: Precios de HCl (\$/kg) [40]

