



Australia's National  
Science Agency

# Informe de escaneo tecnológico para la lista de bienes y servicios asociados a las mejores tecnologías de producción, acondicionamiento, almacenamiento, distribución y reelectrificación de hidrógeno verde y azul

Dattatray Dhawale, Mandar Risbud, Nawshad Haque, Andrew Beath, Anna H Kaksonen, Ashleigh Cousins, Valerie Sage, Jon Yin, San Hla, Doki Yamaguchi, Haijin Zhu, Liangguang Tang, Jonathan Ennis-King y Sarbjit Giddey

28 de febrero, 2022

Christian Larsen CSIRO Chile  
Comercial de Confianza

# Tabla de contenido

<b>Resumen ejecutivo</b>	<b>10</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>11</b>
<b>2 Partes de la economía del hidrógeno</b>	<b>12</b>
2.1 Producción .....	12
2.2 Almacenamiento.....	12
2.3 Transporte .....	13
2.4 Otras Materias .....	13
<b>3 Lista de bienes y servicios asociados a las mejores tecnologías de producción de hidrógeno verde y azul</b>	<b>14</b>
3.1 Electrólisis .....	14
3.1.1 Electrólisis alcalina.....	15
3.1.2 Electrólisis con membrana de intercambio de protones (PEM: <i>proton exchange membrane</i> ) – basada en polímeros .....	19
3.1.3 Electrólisis de óxido sólido .....	24
3.1.4 Electrólisis con membranas de intercambio aniónico (AEM: <i>anion exchange membrane</i> ) .....	28
3.1.5 Electrólisis asistida por carbono y alcohol .....	31
3.2 Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles .....	33
3.2.1 Reformado de metano con vapor .....	44
3.2.2 Gasificación del carbón .....	46
3.2.3 Oxidación parcial (térmica o catalítica).....	49
3.2.4 Reformado autotérmico .....	51
3.3 Producción de hidrógeno a partir de biomasa y residuos.....	53
3.3.1 Reformado de biogás.....	53
3.3.2 Gasificación de biomasa y residuos.....	54
3.3.3 Pirólisis de biomasa y residuos.....	55
3.4 Producción biotecnológica de hidrógeno.....	56
3.4.1 Biofotólisis directa e indirecta.....	56
3.4.2 Reacción de desplazamiento de agua-gas.....	58
3.4.3 Fotofermentación.....	59
3.4.4 Fermentación cscura .....	60

3.4.5	Celdas de combustible microbianas asistidas electroquímicamente .....	62
3.4.6	Fermentación oscura seguida de fotofermentación .....	63
3.4.7	Fermentación oscura seguida de celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente .....	64
3.4.8	Fermentación oscura seguida de digestión anaeróbica .....	65
3.5	Producción de hidrógeno a partir de la división solar térmica del agua .....	67
3.5.1	División solar termoquímica del agua .....	67
3.5.2	Reformado de metano mediante energía solar térmica concentrada .....	68
3.6	Producción de hidrógeno a partir de procesos fotoquímicos y fotocatalíticos .....	70
3.6.1	Separación fotocatalítica del agua .....	70
3.6.2	Separación fotoelectroquímica (PEC) del agua .....	70

#### **4 Lista de bienes y servicios asociados a las mejores tecnologías de acondicionamiento, distribución y reelectrificación de hidrógeno 72**

4.1	Tecnologías de comprensión de hidrógeno .....	73
4.1.1	Compresores mecánicos .....	73
4.1.2	Líquido iónico .....	75
4.1.3	Compresión electroquímica .....	77
4.1.4	Hidruros metálicos (térmico).....	80
4.2	Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno .....	86
4.2.1	Almacenamiento físico .....	86
4.2.2	Almacenamiento químico .....	87
4.2.3	Almacenamiento subterráneo de hidrógeno .....	105
4.2.4	Hidrógeno líquido .....	109
4.3	Tecnologías de transporte de hidrógeno .....	114
4.3.1	Transporte de hidrógeno por tuberías .....	114
4.3.2	Otras tecnologías de transporte de hidrógeno .....	117
4.4	Reelectrificación del hidrógeno.....	118
4.4.1	Celdas de combustible.....	118
4.4.1.1	Tipos de celdas de combustible .....	119
4.4.1.2	Combustión por turbinas de gas .....	122

#### **5 Conclusiones y recomendaciones 124**

5.1	Resumen de las principales conclusiones.....	124
-----	--	-----

5.2 Recomendaciones..... 125

**Referencias 126**

# Figuras

Figura 1 Diagrama esquemático que muestra varios componentes de una electrólisis de agua [1].	14
Figura 2 Diagrama esquemático de una celda de electrólisis alcalina [3].	16
Figura 3 Diagrama esquemático que muestra varios componentes de una célula de electrólisis PEM y las reacciones electroquímicas [5].	20
Figura 4 Diagrama esquemático de la célula de electrólisis de óxido sólido (SOEC) de alta temperatura basada en (a) electrolitos conductores de iones de oxígeno y (b) de protones [3].	25
Figura 5 Ilustración esquemática de un electrolizador AEM [9].	29
Figura 6 Ilustración esquemática (a) de los electrolizadores de carbono y (b) de los electrolizadores asistidos por alcohol en celdas individuales basadas en PEM [5].	31
Figura 7 Diagramas esquemáticos de los procesos de captura de carbono que muestran la oxicomustión, la precombustión y la postcombustión aplicada al sector energético, mientras que el último diagrama ilustra un proceso general de separación de CO <sub>2</sub> para una industria con cero emisiones neta [12].	35
Figura 8 Esquema del reformador de metano con vapor [67].	44
Figura 9 Esquema de la oxidación parcial [67]	49
Figura 10 Esquema del reformador autotérmico [67]	51
Figura 11 Biofotólisis directa (A), biofotólisis indirecta en cianobacterias heterocístas (B) y no heterocístas (C) fijadoras de nitrógeno (Adaptado de [79]).	57
Figura 12 Un esquema simplificado de una celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente (EAMFC) que produce H <sub>2</sub> a partir de donantes de electrones orgánicos (con acetato como ejemplo) (Adaptado de [99]).	62
Figura 13 Diagrama esquemático del sistema híbrido para la fermentación oscura seguida de la fotofermentación.	63
Figura 14 Diagrama esquemático de un sistema híbrido de fermentación oscura seguido de una celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente (EAMFC).	64
Figura 15 Diagrama esquemático de un sistema híbrido para la fermentación oscura seguida de metanogénesis.	65
Figura 16 Desglose de los costes de compresión, almacenamiento y distribución del H <sub>2</sub> suministrado a la estación de servicio mediante una tubería de 20 bares (National Renewable Energy Laboratory 2014).	73
Figura 17 Diagrama esquemático de un compresor de hidrógeno electroquímico [111].	77
Figura 18 Ciclo de hidrogenación y deshidrogenación de LOHC [149].	91
Figura 19 Proceso de hidrógeno SPERA de Chiyoda (Chiyoda Corporation, 2017).	93

Figura 20 Diagrama de funcionamiento de la celda de combustible .....	119
---	-----

## Tablas

Tabla 1 Indicadores clave de rendimiento de cuatro tecnologías maduras de electrolizadores [2]. .....	15
Tabla 2 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores alcalinos [2]. .....	17
Tabla 3 Resumen de la tecnología electrólisis alcalina. ....	17
Tabla 4 Fabricantes de sistemas comerciales de electrólisis alcalina.....	19
Tabla 5 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores PEM [2]......	20
Tabla 6 Fabricantes de sistemas de electrólisis PEM en el comercio. ....	21
Tabla 7 Objetivos Técnicos: Producción distribuida de hidrógeno por electrólisis del agua en la estación de servicio [7]. ....	22
Tabla 8 Resumen de la tecnología electrólisis de membrana de intercambio de protones (basada en polímeros) .....	22
Tabla 9 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores de óxido sólido [2]......	25
Tabla 10 Resumen de la tecnología electrólisis de óxido sólido.....	26
Tabla 11 Fabricantes de sistemas comerciales de electrólisis de óxido sólido [8]......	28
Tabla 12 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores AEM [2]......	29
Tabla 13 Resumen de la tecnología electrólisis de membrana de intercambio aniónico .....	29
Tabla 14 Fabricante del sistema comercial de electrólisis AEM [10]. ....	30
Tabla 15 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores de agua PEM asistidos por carbono e hidrocarburos (MeOH) [3]. ....	32
Tabla 16 Resumen de la tecnología electrólisis asistida por carbono y alcohol.....	32
Tabla 17 Diferentes tipos de tecnologías de captura de CO2 con sus aplicaciones [18] .....	36
Tabla 18 Lista de actividades de CCS en curso en Australia .....	42
Tabla 19 Resumen de la tecnología reformado de metano con vapor .....	45
Tabla 20 Resumen de la tecnología gasificación del carbon .....	47
Tabla 21 Resumen de la tecnología oxidación parcial (térmica o catalítica).....	50
Tabla 22 Resumen de la tecnología reformado autotérmico .....	52
Tabla 23 Resumen de la tecnología reformado de biogás.....	53
Tabla 24 Resumen de la tecnología gasificación de biomasa y residuos .....	54
Tabla 25 Resumen de la tecnología pirólisis de biomasa y residuos .....	55

Tabla 26 Resumen de la tecnología biofotólisis directa e indirecta .....	57
Tabla 27 Resumen de la tecnología reacción de desplazamiento agua-gas.....	58
Tabla 28 Resumen de la tecnología fotofermentación.....	59
Tabla 29 Resumen de la tecnología fermentación oscura.....	61
Tabla 30 Resumen de la tecnología celdas de combustible microbianas asistidas electroquímicamente.....	62
Tabla 31 Resumen de la tecnología fermentación oscura seguida de fotofermentación.....	64
Tabla 32 Resumen de la tecnología fermentación oscura seguida de celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente .....	65
Tabla 33 Resumen de la tecnología fermentación oscura seguida de digestión anaeróbica.....	66
Tabla 34 Resumen de la tecnología división solar termoquímica del agua.....	67
Tabla 35 Resumen de la tecnología reformado de metano mediante energía solar térmica concentrada .....	68
Tabla 36 Resumen de la tecnología separación fotocatalítica del agua.....	70
Tabla 37 Resumen de la tecnología separación fotoelectroquímica del agua .....	71
Tabla 38 Compresores mecánicos .....	74
Tabla 39 Resumen de la tecnología compresores mecánicos .....	75
Tabla 40 Resumen de la tecnología líquido iónico .....	76
Tabla 41 Parámetros del estado del arte del compresor electroquímico [113, 114].....	78
Tabla 42 Principales empresas y organismos de investigación que están haciendo progresar la tecnología de los compresores electroquímicos. ....	79
Tabla 43 Resumen de la tecnología compresor de hidrógeno electroquímico.....	79
Tabla 44 Desarrollo de los compresores basados en hidruros metálicos dentro de la última década.....	81
Tabla 45 Resumen de la tecnología estructuras metal-orgánicas (MOF).....	86
Tabla 46 Resumen de la tecnología amoníaco .....	88
Tabla 47 Resumen de la tecnología éter imetílico.....	90
Tabla 48 Resumen de la tecnología portador de hidrógeno orgánico líquido (LOHC).....	95
Tabla 49 Principales características de los depósitos de hidrógeno a escala piloto para aplicaciones estacionarias.....	100
Tabla 50 Principales características de los depósitos de hidrógeno a escala piloto para aplicaciones móviles .....	102
Tabla 51 Resumen de la tecnología hidruros metálicos .....	104
Tabla 52 Resumen de la tecnología almacenamiento en cavernas de sal .....	105

Tabla 53 Resumen del consumo específico de energía (SEC) y de la eficiencia exergética ( $\gamma_x$ ) de los licuadores de hidrógeno industriales .....	110
Tabla 54 Resumen de la tecnología almacenamiento de hidrógeno por compresión.....	112
Tabla 55 Métodos de transporte de hidrógeno.....	114
Tabla 56 Costes de transporte .....	114
Tabla 57 Materiales y presiones aptas para tuberías de hidrógeno .....	115
Tabla 58 Resumen de la tecnología transporte de hidrógeno por tuberías.....	116
Tabla 59 Características y requisitos de cuatro tipos de celdas de combustible [183, 184].....	120

# Agradecimientos

CSIRO agradece a la UPME Colombia el patrocinio de este estudio a través de CSIRO Chile.

# Resumen ejecutivo

El hidrógeno gaseoso se obtiene principalmente mediante la división del agua o la reacción de combustibles fósiles con vapor o cantidades controladas de oxígeno. El hidrógeno bajo en emisiones se ha convertido en el combustible más crítico que puede emplearse como materia prima alternativa permitiendo la descarbonización de los sectores energético e industrial. Una vez producido a escala y a un coste competitivo, el hidrógeno también puede convertirse en otros vectores energéticos, como amoníaco, metanol, metano e hidrocarburos líquidos. Mientras que algunas tecnologías de producción de hidrógeno están disponibles en el mercado, otras se encuentran en una fase temprana de desarrollo, según esto se categorizan en la escala de nivel de madurez tecnológica (TRL) que va desde 1 a 9, siendo el 9 el máximo nivel de madurez con pruebas del sistema en entornos operacionales.

El hidrógeno puede utilizarse en varias aplicaciones, como la electricidad, el calor y el transporte. Este informe ofrece un breve resumen de las tecnologías utilizadas en la producción, compresión, almacenamiento y transporte del hidrógeno.

Se enumeran las principales características de las tecnologías junto con sus ventajas, limitaciones y requisitos generales de entrada, junto con algunos de los fabricantes de tecnología comercial (cuando la información está disponible públicamente) y el TRL.

Se abordan las seis principales vías de producción de hidrógeno, como la electrólisis, los combustibles fósiles, la biomasa y los residuos, la biotecnología, la división solar térmica del agua y los procesos fotoquímicos y fotocatalíticos.

También se presenta una visión general de las distintas tecnologías de compresión, almacenamiento, distribución y reelectrificación de hidrógeno.

Aunque se ha hecho todo lo posible por enumerar las características esenciales de todas las tecnologías, en este informe no se pueden ofrecer detalles de los componentes tecnológicos específicos debido a la gran cantidad de información y variaciones que conlleva. Esta información podrá facilitarse en el futuro para las tecnologías específicas elegidas.

# 1 Introducción

La Unidad de Planificación Minero-Energética (UPME) de Colombia se puso en contacto con CSIRO Chile para realizar un informe de escaneo tecnológico que debía llevar a cabo CSIRO Australia. Los objetivos de este proyecto eran:

- 1) Empezar una revisión, utilizando datos disponibles públicamente y no confidenciales de CSIRO, de las tecnologías disponibles para la producción de hidrógeno verde o azul, las diversas tecnologías para acondicionamiento, almacenamiento, distribución y reelectrificación del hidrógeno; y específicamente informar:
  - a) Las principales características de las tecnologías involucradas.
  - b) Principal objetivo de las tecnologías.
  - c) Accesorios y equipos principales de planta.
  - d) Nivel de madurez de las tecnologías (TRL) basado en criterio experto, indicando sus ventajas, eficiencias, limitaciones, insumos y condiciones de operación.
  - e) Prioridades sugeridas de investigación y tendencias futuras.
- 2) Lista y descripción de las tecnologías revisadas para la producción de hidrógeno.
- 3) Lista y descripción de las tecnologías revisadas para la compresión y el almacenamiento de hidrógeno.
- 4) Lista y descripción de las tecnologías revisadas para el transporte de hidrógeno.
- 5) Tendencias futuras y recomendaciones para seguir trabajando.
- 6) Este resumen de tecnologías se ha elaborado a partir de la revisión de la literatura disponible y de las aportaciones de los expertos en investigación sobre el hidrógeno de todo CSIRO de Australia.

## 2 Partes de la economía del hidrógeno

Dentro de la cadena de valor del hidrógeno se pueden reconocer tres principales etapas: La producción del hidrógeno, el almacenamiento y transporte, y los usos finales de este. La producción permite las vías tecnológicas para la generación del hidrógeno, su almacenamiento y transporte permiten que el hidrógeno pueda ser transportado desde su punto de generación hasta su uso final, donde el hidrógeno pasa por un proceso de reelectrificación o combustión para su posterior aplicación. En la actualidad, la cadena de valor del hidrógeno se basa en una serie de tecnologías relativamente maduras con un alto TRL (nivel de madurez tecnológica o '*Technological Readiness Level*') [181].

### 2.1 Producción

El hidrógeno puede ser producido mediante una serie de vías tecnológicas, de las que se pueden reconocer tres categorías principales: Electroquímica, termoquímica y tecnologías emergentes. El primero es la producción de hidrógeno en base al uso de corriente eléctrica para la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno. El segundo, es la producción mediante el uso de combustibles fósiles como materia prima, por lo que debe ser combinado con tecnologías de captura, utilización y almacenamiento de carbono (por sus en inglés CCUS: *Carbon Capture, Utilization and Storage*). Por último, las tecnologías emergentes implican la aplicación de alternativas con menor madurez para extraer el hidrógeno del agua. [181]

Asimismo, la producción del hidrógeno se puede subdividir en diferentes colores acorde a como es generado y sus principales fuentes de energía.

- **Hidrógeno gris:** Es aquel hidrógeno producido a partir de gas natural, y cuyos principales métodos de producción son el Reformado de Metano con Vapor (SMR) y la Producción Autotérmica (ATR).
- **Hidrógeno negro:** Es el hidrógeno producido a partir del carbón, y se utiliza principalmente el método de gasificación del carbón y la biomasa.
- **Hidrógeno verde:** Es el hidrógeno producido a partir de la electrólisis del agua, donde se separa el agua en hidrógeno y oxígeno bajo una corriente eléctrica. Este método no produce emisiones directas de CO<sub>2</sub>. Para ser considerado verde, se debe utilizar electricidad desde fuentes renovables de energía (FV, viento, hidro, geotermia, entre otros).
- **Hidrógeno azul:** Es la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, y que cuyo CO<sub>2</sub> producido es capturado y almacenado o utilizado para que no sea liberado a la atmósfera.

### 2.2 Almacenamiento

El hidrógeno puede ser almacenado en su sitio de producción para ser utilizado en variadas aplicaciones. El hidrógeno gaseoso tiene una baja densidad volumétrica (kg/m<sup>3</sup>), por lo que debe

ser incrementado mediante diferentes tecnologías para su almacenamiento. El método generalmente usado es la compresión del hidrógeno en cilindros de acero o cilindros de compuestos de carbono. Otras tecnologías usadas son las de licuefacción y crio-compresión, así como la reconversión a otras materias, como el amoníaco, que tiene una mayor densidad que el hidrógeno. [181]

## 2.3 Transporte

El hidrógeno puede ser transportado en camiones, barcos, trenes y tuberías. Para el transporte en camiones y trenes generalmente se usan métodos de almacenamientos por compresión y licuefacción para distancias superiores a 300 km, mientras que combustibles sintéticos, tales como el amoníaco u otros, pueden ser utilizados para su reconversión a hidrógeno cuando se habla de hidrógeno como vector energético. En cuanto al transporte por tuberías, el hidrógeno es distribuido en su forma gaseosa a bajas presiones constituyendo una oportunidad para la distribución simultánea en múltiples puntos, la transmisión interurbana, y el uso de tuberías de gas natural existentes para compensar demandas crecientes [181].

El transporte por barcos utiliza métodos de almacenamiento como la licuefacción y el amoníaco, debido a que se considera el costo de operación en función a la distancia recorrida y la menor densidad energética del hidrógeno. Este método tiene el potencial como vehículo para la exportación, especialmente en forma de amoníaco. [181]

## 2.4 Otras Materias

Para que el hidrógeno producido mediante combustibles fósiles sea bajo en emisiones se requiere que sus emisiones sean reducidas mediante tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, lo que da origen al denominado “hidrógeno azul”. Existen diferentes alternativas para la captura de CO<sub>2</sub>, cuya aplicación varía dependiendo de las condiciones en que se encuentre (presiones, temperatura, composición de gases de entrada, costos, entre otros). La captura de CO<sub>2</sub> puede realizarse en distintas etapas de procesos industriales que generen estas emisiones, dividiéndose en precombustión, oxcombustión y postcombustión.

Por otra parte, para darle un uso final al hidrógeno este puede reelectrificarse en un proceso electroquímico directo mediante celdas de combustible, como también mediante procesos térmicos como turbinas y motores. El proceso mediante celdas de combustible se basa en la combinación del hidrógeno con el oxígeno para generar corriente eléctrica, obteniendo agua como subproducto. Mientras que los procesos térmicos engloban el uso de turbinas de gas, motores recíprocos de potencia, así como combustión en calderas para producir vapor y, posteriormente, electricidad [181].

### 3 Lista de bienes y servicios asociados a las mejores tecnologías de producción de hidrógeno verde y azul

#### 3.1 Electrólisis

La electrólisis es una opción prometedora para la producción de hidrógeno sin emisiones de carbono a partir de recursos renovables y nucleares. El principio básico de una celda de electrólisis del agua consiste en dos electrodos separados por un electrolito. El electrolito es el medio responsable de transportar las cargas químicas generadas (aniones (-) o cationes (+)) de un electrodo al otro. El electrólizador de agua es un dispositivo electroquímico que separa el agua ( $H_2O$ ) en hidrógeno (en el cátodo) y oxígeno (en el ánodo) bajo el paso de una corriente eléctrica, como se muestra en la Figura 1. El tamaño de los electrólizadores puede variar desde equipos pequeños, del tamaño de un electrodoméstico, que son adecuados para la producción de hidrógeno distribuida a pequeña escala, hasta instalaciones de producción central a gran escala que podrían vincularse directamente a las energías renovables u otras formas de producción de electricidad que no emitan gases de efecto invernadero. Este proceso de división electrolítica del agua fue desarrollado por primera vez en 1800 por Nicholson y Carlisle, y esta tecnología ha evolucionado significativamente en los últimos dos siglos.

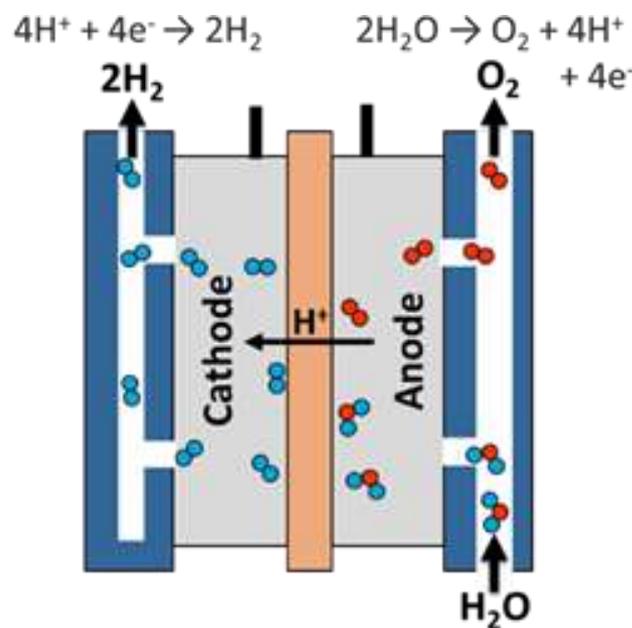


Figura 1 Diagrama esquemático que muestra varios componentes de una electrólisis de agua [1].

Aunque el hidrógeno puede generarse a partir de una amplia variedad de fuentes de energía primaria, como el carbón, la biomasa, el gas natural, etc., el hidrógeno verde -producido con electricidad procedente de fuentes de energía renovables- es el que puede aportar más significativamente en la vía hacia una energía sostenible y segura para el clima. El electrólizador utilizado para la producción de hidrógeno verde puede funcionar de forma dinámica, lo que

requiere unos segundos para poder operar a una capacidad máxima. El hidrógeno verde permite el uso de hidrógeno limpio como materia prima en procesos industriales que ayudan a descarbonizar otros sectores y pueden convertirse en otros portadores de energía como amoníaco o metanol. También puede utilizarse para producir electricidad mediante celdas de combustible. Por lo tanto, el hidrógeno verde producido mediante energías renovables es un pilar clave y un activo principal a la hora de dirigir una economía descarbonizada: un combustible que puede alimentar tanto la red eléctrica como el transporte.

Una celda de electrólisis del agua utiliza la electricidad y divide la molécula de agua (H<sub>2</sub>O) en hidrógeno (H<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>) sin generar ningún subproducto perjudicial. De este modo, la electricidad se convierte en energía química ligada a la molécula de hidrógeno. Se trata de una tecnología madura basada en la generación de hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de corriente continua para disociar el agua. El hidrógeno producido en esta tecnología tiene una alta pureza que puede alcanzar hasta el 99,99 vol.%. Según el tipo de electrolito utilizado y la temperatura de funcionamiento, las tecnologías de electrolizadores pueden dividirse en cuatro tipos distintos de celdas de electrólisis del agua, como las alcalinas y las de membrana de electrolito polimérico (PEM) (ya comercializadas), mientras que las de membrana de intercambio aniónico (AEM) y las de óxido sólido, (actualmente a escala de laboratorio), prometen un gran avance. Existen otras tecnologías de electrólisis, como la electrólisis asistida por carbono e hidrocarburos. La información sobre los fundamentos de la tecnología de los electrolizadores y los diferentes tipos de electrolizadores maduros se destaca en el informe de la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA) [2] y se recoge en la siguiente tabla 1.

Tabla 1 Indicadores clave de rendimiento de cuatro tecnologías maduras de electrolizadores [2].

PARÁMETROS	Alcalina	PEM	AEM	SOE
Presión de la celda [bar]	< 30	< 70	< 35	< 10
Eficiencia (sistema) [kWh/KgH <sub>2</sub> ]	50-78	50-83	57-69	45-55
Vida útil [miles de horas]	60	50-80	>5	<20
Estimación de los costes de capital para grandes chimeneas (sólo chimenea, >1 MW) [USD/kWel].	270	400	-	> 2000
Estimación del rango de costes de capital para todo el sistema, >10 MW [USD/kWel].	500-1000	700-1400	-	-

PEM: Electrólisis de membrana de intercambio de protones

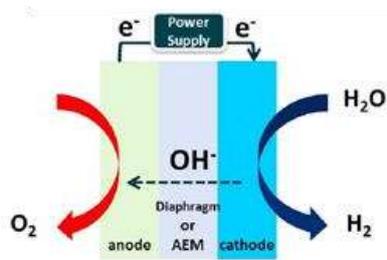
AEM: Electrólisis de membrana de intercambio de aniones

SOEC: Electrólisis de óxido sólido

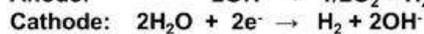
A continuación, se describen las principales tecnologías para la producción de hidrógeno mediante electrólisis.

### 3.1.1 Electrólisis alcalina

El agua se divide en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica, utilizando un diafragma poroso y un electrolito alcalino. La electrólisis alcalina es una tecnología establecida que ya se emplea a escala industrial (TRL 9).



**Alkaline electrolysis cell**

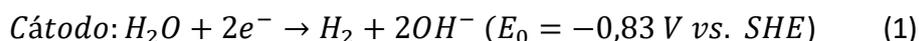


$E^\circ_{\text{rev}} = 1.23 \text{ V at } 25^\circ\text{C}$

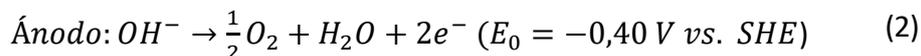
Figura 2 Diagrama esquemático de una celda de electrólisis alcalina [3].

La electrólisis alcalina es un proceso bien conocido con orígenes en 1920, altamente desarrollado y de bajo costo comparado con las demás alternativas de electrólisis. El esquema de funcionamiento de este sistema puede ilustrarse como se muestra en la figura 2. Dos electrodos metálicos, el ánodo y el cátodo, se sumergen en un electrolito acuoso. Durante la electrólisis, la sobretensión anódica se debe a la transferencia de carga asociada a la reacción de evolución del oxígeno (OER, de las siglas en inglés *oxygen evolution reaction*) y la sobretensión catódica se debe a la transferencia de carga asociada a la reacción de evolución del hidrógeno (HER, de las siglas en inglés *hydrogen evolution reaction*). Como electrolito se suelen utilizar soluciones acuosas de KOH o NaOH. La concentración de la solución electrolítica suele ser del 20-40 % en peso para proporcionar la máxima conductividad eléctrica a temperaturas de hasta 90 °C. Se utiliza un diafragma a base de polímero o material compuesto para mantener separados los gases producidos en las cámaras anódica y catódica para mantener la eficacia y la seguridad.

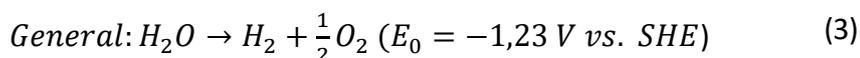
La reducción del agua tiene lugar en el cátodo del electrolizador y consiste en la reducción del agua como:



Y la oxidación de los iones hidroxilo tiene lugar en el ánodo del electrolizador con la oxidación del agua como:



La suma de las dos ecuaciones (1) y (2) conduce a la reacción global de la electrólisis del agua, como se indica en la ecuación 3.



Durante el proceso se consume agua, por lo que hay que suministrar agua a la celda para alimentar las reacciones y mantener la concentración del electrolito en un valor óptimo. En seco, la pureza del hidrógeno puede alcanzar el  $\approx 99,9\%$ . Sin embargo, el electrolito líquido corrosivo, la baja densidad

de corriente y la baja presión de funcionamiento de la celda de electrólisis alcalina repercuten negativamente en la tasa de producción de hidrógeno. En la Tabla 2 se enumeran los parámetros del estado del arte de los electrolizadores alcalinos.

Tabla 2 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores alcalinos [2].

PARÁMETROS	EN 2020	FOCO DE I+D
Densidad de corriente nominal	0,2-0,8 A cm <sup>-2</sup>	Diafragma
Rango de voltaje (límites)	1.4-3 V	Catalizador
Temperatura de funcionamiento	70-90 °C	Diafragma, bastidores, equilibrio de los componentes de la planta
Presión de la celda	< 30 bar	Diafragma, celda, marcos
Alcance de la carga	15%-100%	Diafragma
Pureza H <sub>2</sub>	99.9%-99.9998%	Diafragma
Eficiencia de la tensión (LHV)	50%-68%	Catalizadores, temperatura
Eficiencia eléctrica (pila)	50-78 kWh/kg H <sub>2</sub>	Diafragma, catalizadores
Eficiencia eléctrica (sistema)	47-66 kWh/kg H <sub>2</sub>	Balance de planta (BOP)
Vida útil (pila)	60,000 horas	Electrodos
Tamaño de la unidad de pila	1 MW	Electrodos
Área del electrodo	10000-30000 cm <sup>2</sup>	Electrodos
Arranque en frío (a carga nominal)	< 50 minutos	Aislamiento (diseño)
Costes de capital (pila) mínimo MW1	270 USD/kW	Electrodos
Costes de capital (sistema) mínimo 10 MW	500-1000 USD/kW	Balance de planta (BOP)

I+D: Investigación y desarrollo

Se ha realizado un avance significativo en la comercialización de esta tecnología, actualmente varias empresas venden sistemas de electrolizadores alcalinos para aplicaciones de energía a gas como son NEL Hydrogen (Noruega), Pure Energy Centre (Reino Unido), Cummins Inc. (Estados Unidos), McPhy (Francia). A modo de ejemplo: NEL Hydrogen (<https://nelhydrogen.com/> Noruega) es un productor mundial de electrolizadores. Los electrolizadores que funcionan a presión atmosférica pueden suministrar entre 50 y 485 Nm/h<sup>3</sup>. El consumo de energía en la celda suele ser del orden de 3,8-4,4 kWh/H<sub>2</sub> Nm<sup>3</sup> con densidades de corriente de hasta 0.3 A/cm<sup>2</sup>. La corriente de línea es de hasta 5150 A. La pureza del hidrógeno es de aproximadamente el 99,9%, la temperatura de funcionamiento es de 80°C y el electrolito es una solución de 25% KOH. También hay disponibles comercialmente electrolizadores presurizados que funcionan a 35 bares y suministran hasta 90 Nm/h<sup>3</sup> [4]. A continuación, se resumen otros detalles de esta tecnología.

Tabla 3 Resumen de la tecnología electrólisis alcalina.

<b>TECNOLOGÍA: ELECTRÓLISIS ALCALINA</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El agua se divide en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica, utilizando una membrana porosa y un electrolito alcalino. Dos electrodos metálicos, el ánodo y el cátodo, se sumergen en un electrolito acuoso. Durante la electrólisis, la sobretensión anódica se debe a la transferencia de carga asociada a la reacción de evolución del oxígeno (OER) y la sobretensión catódica se debe a la transferencia de carga asociada a la reacción de evolución del hidrógeno (HER). Como electrolito se suelen utilizar soluciones acuosas de KOH o NaOH. La concentración de la solución electrolítica suele ser de hasta el 40 % en peso para proporcionar la máxima conductividad eléctrica a temperaturas de hasta 90 °C.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnología madura</li> <li>• Estado de desarrollo: Comercial</li> <li>• Grandes tamaños de celdas disponibles (en la gama de MW)</li> <li>• Eficiencia: 60-71%.</li> <li>• Generación de hidrógeno de alta pureza</li> <li>• Celda de mayor vida útil (&lt; 90,000horas)</li> <li>• Estabilidad a largo plazo</li> <li>• Materiales no nobles</li> <li>• Grandes tamaños de celda disponibles (en la gama de MW)</li> <li>• Densidad de corriente: &gt;500 mA/cm<sup>2</sup></li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevados costes de inversión de capital, funcionamiento y mantenimiento</li> <li>• Baja densidad de corriente</li> <li>• Electrolito líquido corrosivo</li> <li>• El cruce de gases conduce a un menor grado de pureza, y a una menor eficiencia debido a la re-formación de agua</li> <li>• Requerimiento de carga mínima elevada (20%-40%)</li> <li>• Funcionamiento dinámico limitado (requiere una carga estable)</li> <li>• No se adapta a la variabilidad del suministro de energía como otros métodos electroquímicos</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolito: 5-7 molL<sup>-1</sup> Hidróxido de potasio (KOH)</li> <li>• Electrodos/catalizador (lado del oxígeno): Acero inoxidable perforado recubierto de níquel</li> <li>• Electrodos/catalizador (lado del hidrógeno): Acero inoxidable perforado recubierto de níquel</li> <li>• Separador: ZrO<sub>2</sub> estabilizado con malla de polifenileno sulfuro (PPS)</li> <li>• Ánodo de capa de transporte porosa: Malla de níquel (no siempre se utiliza)</li> <li>• Cátodo de la capa de transporte porosa: malla de níquel</li> <li>• Ánodo de placa bipolar: Acero inoxidable recubierto de níquel</li> <li>• Cátodo de la placa bipolar: Acero inoxidable recubierto de níquel</li> <li>• Marcos y sellado: Polisulfona (PSU), politetrafluoroetileno (PTFE)</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos necesarios: Agua de alta pureza (triple filtro, conductividad 5 μS cm<sup>-2</sup>), electricidad</li> <li>• Subproducto: Oxígeno</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: 30-90 °C a una presión máxima de unos 30 bares</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la flexibilidad operativa</li> <li>• Permitir el funcionamiento a mayor temperatura</li> <li>• Mejorar la evolución del oxígeno</li> <li>• Lograr un funcionamiento de mayor presión</li> <li>• Desarrollo de electrocatalizadores no nobles de bajo coste</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> <b>TRL: 9</b>
Partes o proveedores de esta tecnología (países)	<u>Lista de las principales empresas de fabricación de equipos originales que figuran en la Tabla 4.</u>

Tabla 4 Fabricantes de sistemas comerciales de electrólisis alcalina

EMPRESA	SERIE	POWER	ESCALA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	ELECTROLITO (%)
NEL Hydrogen (Noruega)	AC150	3.8 kWh/Nm <sup>3</sup> en Stack	150 Nm <sup>3</sup> /h	25% KOH
Pure Energy Centre (UK)	42 Nm <sup>3</sup> Electrolizador de Hidrógeno Puro	230 kW	42.62 Nm <sup>3</sup> /h	Electrolizador de Agua Alcalina
Cummins Inc. (Estados Unidos)	HySTAT-10-10	4.9 kWh/Nm <sup>3</sup>	10 Nm <sup>3</sup> /h	30% KOH
McPhy (Francia)	McLyzer 10-10	5.25 kWh/Nm <sup>3</sup>	10 Nm <sup>3</sup> /h	Electrolizador de Agua Alcalina
HyProvide™ A-Series (Dinamarca)	A-30	4.65 kWh/Nm <sup>3</sup>	90 Nm <sup>3</sup> /h	Electrolizador de Agua Alcalina

### 3.1.2 Electrólisis con membrana de intercambio de protones (PEM: *proton exchange membrane*) – basada en polímeros

La electrólisis PEM es una de las tecnologías de producción de hidrógeno más avanzadas y maduras. La Figura 3 muestra una vista esquemática de la celda de electrólisis PEM con varios componentes y las reacciones anódicas y catódicas asociadas. Una celda típica consiste en una membrana de polímero de intercambio de protones (H<sup>+</sup>) intercalada entre el ánodo y el cátodo. Al aplicar un voltaje de corriente continua a los electrodos, el agua se electróliza en hidrógeno y oxígeno según las siguientes reacciones electroquímicas que ocurren respectivamente en las interfaces ánodo/electrolito y cátodo/electrolito.

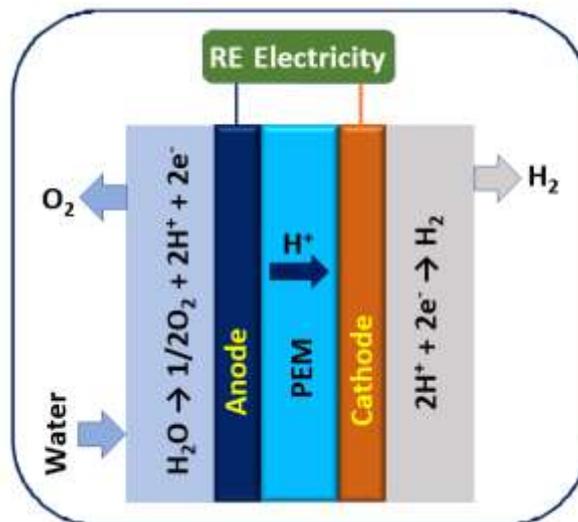
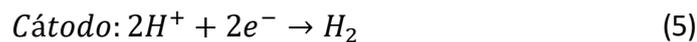
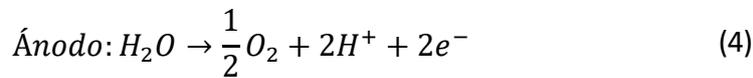


Figura 3 Diagrama esquemático que muestra varios componentes de una célula de electrólisis PEM y las reacciones electroquímicas [5].

Se necesita un catalizador en la interfaz electrodo/electrolito para que las reacciones anteriores se produzcan a un ritmo práctico. La capa de catalizador se deposita directamente en la superficie de la membrana, en los electrodos porosos de difusión de gas papel/tela de carbono, o en el soporte metálico (por ejemplo, malla de Ti o Ti microporoso sinterizado). El conjunto completo de estos componentes se denomina conjunto de electrodos de membrana (MEA). Varios MEAs se ensamblan en serie con la ayuda de placas metálicas bipolares (normalmente de titanio) también llamadas interconexiones para hacer una celda de electrolizadores. Las interconexiones con canales de flujo en ambos lados no sólo mantienen los MEAs juntos, sino que también suministran/recolectan reactivos/productos y corriente hacia/desde los respectivos electrodos de los MEAs. Debido a los entornos corrosivos, los catalizadores de metales nobles (p. ej., Pt, Ir y Ru) se utilizan con frecuencia junto con metales o aleaciones caros para la interconexión y otros materiales para la construcción de las celdas. La membrana conductora de protones más utilizada en la actualidad es una membrana de polímero de ácido perfluorosulfónico (Nafion de Dupont) con un grosor que varía entre 50 y 200  $\mu\text{m}$ .

Otras membranas conductoras de protones que se utilizan son las membranas Flemion, Aciplex, Dow y las membranas basadas en hidrocarburos, como la poliéter éter cetona (PEEK) y el polibenzoimidazol (PBI). Estas membranas ofrecen una conductividad de protones de alrededor de  $50.1 \text{ cm}^{-1}$  en estado humidificado. Para una celda de electrólisis de membrana conductora de protones, al ser de naturaleza ácida, el electrodo de agua/oxígeno (ánodo) que se suele utilizar es un catalizador a base de iridio/rutenio sobre una malla de titanio poroso platinado o titanio sinterizado, y el electrodo de hidrógeno (cátodo) que se suele utilizar es de Pt/C sobre un papel o tela de carbono poroso. Las interconexiones del conjunto de las celdas están hechas de titanio o sus aleaciones. Se han alcanzado densidades de corriente de hasta  $2 \text{ A cm}^{-2}$  a voltajes de célula en el rango de 1,7 - 2,0 V con células individuales que emplean los materiales mencionados. En la Tabla 5 se enumeran los parámetros más avanzados de los electrolizadores PEM.

Tabla 5 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores PEM [2].

PARÁMETROS	EN 2020	FOCO DE I+D
Densidad de corriente nominal	1-2 A $\text{cm}^{-2}$	Diseño, membrana
Rango de voltaje (límites)	1.4-2.5 V	Catalizador, membrana
Temperatura de funcionamiento	50-80 °C	Efecto sobre la durabilidad
Presión de la célula	< 30 bar	Membrana, catalizadores de reconversión
Alcance de la carga	5%-120%	Membrana
Pureza H <sub>2</sub>	99.9%-99.9999%	Membrana
Eficiencia de la tensión (LHV)	50%-68%	Catalizadores
Eficiencia eléctrica (celda)	47-66 kWh/kg H <sub>2</sub>	Catalizadores/membranas
Eficiencia eléctrica (sistema)	50-83 kWh/kg H <sub>2</sub>	Balance de la planta
Vida útil (celda)	50.000-80.000 horas	Membrana, catalizadores, PTL
Tamaño de la unidad de celda	1 MW	MEA, PTL
Área del electrodo	1500 $\text{cm}^2$	MEA, PTL

<b>Arranque en frío (a carga nominal)</b>	< 20 minutos	Aislamiento (diseño)
<b>Costes de capital (celda) mínimo MW1</b>	400-700 dólares/kW	MEA, PTL, BPs
<b>Costes de capital (sistema) mínimo 10 MW</b>	700-1400 dólares/kW	Rectificador, depuración de agua

I+D: Investigación y desarrollo

PTL: Capa de transporte porosa

MEA: Conjunto de electrodos de membrana

BP: Placas bipolares

Se ha avanzado mucho en la comercialización de esta tecnología, y varias empresas venden ahora sistemas de electrolizadores para aplicaciones de energía a gas (Siemens – Silyzer- 300, ITM Power – Hgas1000, Proton onsite – serie M, Hydrogenics (actualmente comprada por Cummins Inc.) – 1MW HySTAT, Giner ELX Inc. – 200S (actualmente comprada por Plug power) con una capacidad de generación de hidrógeno de hasta 20 kg h<sup>-1</sup> a una presión de suministro de hidrógeno de 30 bar. A continuación, se resumen otros detalles de esta tecnología.

Tabla 6 Fabricantes de sistemas de electrólisis PEM en el comercio.

FABRICANTE	SERIE	TASA H <sub>2</sub> (NM/H <sup>3</sup> )	POTENCIA NOMINAL(MW)	PRESIÓN MÁXIMA H <sub>2</sub> (BAR)
Giner Elx. (US)	Allagash	400	2	40
Hydrogenics (CA)	HyLYZER-3000	300	1.5	30
Siemens (DE)	SILYZER-200	225	1.25	35
ITM power (GB)	-	127	0.7	20-80
Proton Onsite (US)	M400	50	0.25	30
AREVA H2Gen (FR)	E120	30	0.13	35
H-TEC (DE)	ELS450	14.1	0.06	30/50
Treadwell Corp. (US)	-	10.2	-	76
Angstrom Advanced (US)	HGH170000	10	0.06	4
Kobelco Eco-Solutions (JP)	SH/SL60D	10	0.06	4-8
Sylatech (DE)	HE 32	2	0.01	30
GreenHydrogen(DK)	HyProvide P1	1	0.01	50

Australia adaptó la norma ISO (ISO 22734:2019, MOD) para los generadores de hidrógeno que utilizan la electrólisis del agua - Aplicaciones industriales, comerciales y residenciales [6]. Esta norma adopta la norma ISO 22734:2019 con modificaciones para Australia, que define los requisitos de construcción, seguridad y rendimiento de los aparatos modulares o de fábrica para la generación de gas de hidrógeno, en lo sucesivo denominados generadores de hidrógeno, que utilizan reacciones electroquímicas para la electrólisis del agua con el fin de producir hidrógeno y gas de oxígeno. La norma es aplicable a los conjuntos y paquetes de electrolizadores alcalinos y de membrana de intercambio de protones (PEM). Además, la Tabla 7 enumera los objetivos técnicos del Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) y las contribuciones de costes de ejemplo para la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua distribuida.

Tabla 7 Objetivos Técnicos: Producción distribuida de hidrógeno por electrólisis del agua en la estación de servicio [7].

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	ESTADO 2011	OBJETIVO 2015:	OBJETIVO 2020:
Costo nivelado de hidrógeno	\$/kg	4.20	3.90	2.30
Costo de capital del sistema	\$/kg	0.70	0.50	0.50
	\$/kW	430	300	300
Eficiencia energética del sistema	% (LHV)	67	72	75

Tabla 8 Resumen de la tecnología electrólisis de membrana de intercambio de protones (basada en polímeros)

TECNOLOGÍA: ELECTRÓLISIS DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES (BASADA EN POLÍMEROS)	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Electricidad utilizada para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos a bajas temperaturas (< 100 °C), utilizando una membrana sólida de intercambio de protones. Una celda típica consiste en una membrana de polímero de intercambio de protones (H <sup>+</sup> ) intercalada entre el ánodo y el cátodo. Al aplicar un voltaje de corriente continua a los electrodos, el agua se electroliza en hidrógeno y oxígeno según las siguientes reacciones electroquímicas que ocurren respectivamente en las interfaces ánodo/electrolito y cátodo/electrolito.

<p>Aspecto y características principales de la tecnología: temperaturas y presiones de funcionamiento, insumos, otros</p>	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Respuesta rápida del sistema a la naturaleza dinámica/transitoria de la fuente de energía renovable para los servicios de la red, como la gestión de la carga máxima y la regulación de la frecuencia</li> <li>• Permite la producción de hidrógeno a presiones superiores a 30 bar utilizando mucho menos energía que los compresores mecánicos.</li> <li>• Diseño compacto y modular que permite aplicaciones distribuidas y una fácil ampliación.</li> <li>• Mayor durabilidad (no es propenso a los efectos de los ciclos térmicos como los procesos de alta temperatura).</li> <li>• El funcionamiento a densidades de corriente más elevadas (rango de varios A/cm<sup>2</sup>) permite altas tasas de producción de hidrógeno por unidad de volumen del sistema.</li> <li>• Generación de hidrógeno de alta pureza.</li> <li>• Las vidas demostraron más que las horas 50,000.</li> <li>• Eficiencia del sistema en torno al 70%.</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevados costes de capital (&gt;1000 dólares/kW a escala de MW y &gt;20.000 dólares/kW a escala de kW).</li> <li>• Los sistemas más grandes aún están en fase de demostración.</li> <li>• La tecnología utiliza catalizadores de metales nobles que pueden suponer un mayor aumento de los costes de capital debido a las limitadas reservas de estos materiales.</li> <li>• Necesidad de agua de alta pureza, lo que podría ser un problema en determinadas zonas con escasez de agua.</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolito: Membrana de perfluoroácido sulfónico (PFSA)</li> <li>• Electrodo/catalizador (lado del oxígeno): Óxido de iridio</li> <li>• Electrodo/catalizador (lado del hidrógeno): Nanopartículas de platino sobre negro de humo</li> <li>• Separador: Membrana de electrolito sólido Perfluoroácido sulfónico (PFSA)</li> <li>• Ánodo de capa de transporte porosa: Titanio poroso sinterizado recubierto de platino</li> <li>• Cátodo de capa de transporte porosa: titanio poroso sinterizado o tela de carbono</li> <li>• Ánodo de placa bipolar: Titanio recubierto de platino</li> <li>• Cátodo de la placa bipolar: titanio recubierto de oro</li> <li>• Marcos y sellado: Polisulfona (PSU), politetrafluoroetileno (PTFE)</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos necesarios: Electricidad y agua de alta pureza</li> <li>• Subproducto: Oxígeno</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente a 80°C</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora de la durabilidad de los componentes de las células</li> <li>• Desarrollo de catalizadores avanzados para mejorar la eficiencia y reducir el uso de metales preciosos (carga del catalizador)</li> <li>• Desarrollo de electrocatalizadores no nobles</li> <li>• Lograr un funcionamiento a mayor presión, mientras que la permeación de hidrógeno al lado de oxígeno de las células</li> <li>• Desarrollo de colectores de corriente y placas separadoras de bajo coste y resistentes a la corrosión</li> <li>• Construcción de celdas de gran superficie (&gt;1 m<sup>2</sup>) para electrolizadores de varios MW a escala de prevención</li> </ul>
<p>Technology readiness level</p>	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL: 9</b></p>
<p>Partes o proveedores de esta tecnología (países)</p>	<p>Lista de las principales empresas de fabricación de equipos originales que figuran en la tabla 6.</p>

### 3.1.3 Electrólisis de óxido sólido

La electrólisis de óxido sólido utiliza la energía térmica procedente del calor en combinación con la energía eléctrica procedente de una corriente eléctrica para sintetizar el hidrógeno, utilizando una membrana electrolítica de óxido sólido de cerámica. La electrólisis de óxido sólido utiliza el calor para reducir significativamente el aporte de energía eléctrica necesario para la producción de hidrógeno.

La electrólisis a alta temperatura (de vapor) no sólo ayuda a aumentar la cinética de las reacciones de electrólisis y a reducir las sobretensiones, sino que también permite incorporar al proceso la energía solar o el calor residual de las centrales eléctricas y otros procesos industriales. La Figura 4 muestra un esquema de la célula de electrólisis de óxido sólido. La tecnología de electrólisis de óxido sólido utiliza la mayoría de los conductores iónico denso compuesto por  $ZrO_2$  dopado con un 8% de  $Y_2O_3$  como electrolito. Dicho electrolito presenta una estabilidad térmica y química muy elevada a las temperaturas de funcionamiento de 800-1000 °C con una alta conductividad iónica.

Una tecnología aún en fase de desarrollo se basa en el uso de una membrana cerámica conductora de iones de oxígeno, en la que el proceso de electrólisis se produce a altas temperaturas (>500 °C). El vapor suministrado al cátodo en el proceso de electrólisis se disocia en iones de hidrógeno y oxígeno ( $O^{2-}$ ), dando lugar a HER en el cátodo. Los iones de oxígeno son transportados a través de la membrana cerámica hasta el ánodo, dando lugar a la evolución del oxígeno y a la generación de dos electrones, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4 (a). La celda electroquímica utilizada en este proceso se denomina celda de electrólisis de óxido sólido (SOEC). En principio, el funcionamiento de la SOEC es el proceso inverso al de la celda de combustible de óxido sólido (SOFC). El voltaje reversible para la reacción global a 827 °C es de unos 0,97 V y, como era de esperar, es inferior al mencionado a 25 °C (1,23 V) para el sistema basado en PEM. Este sistema también puede utilizar electrolitos conductores de protones, como ceratos dopados con Sr o Ba y materiales basados en Zr. Las reacciones electroquímicas para el proceso de electrólisis basado en la membrana de electrolito sólido conductora de protones (PSEM) son las mismas que para el PEM que se muestran esquemáticamente en la Figura 4 (b).

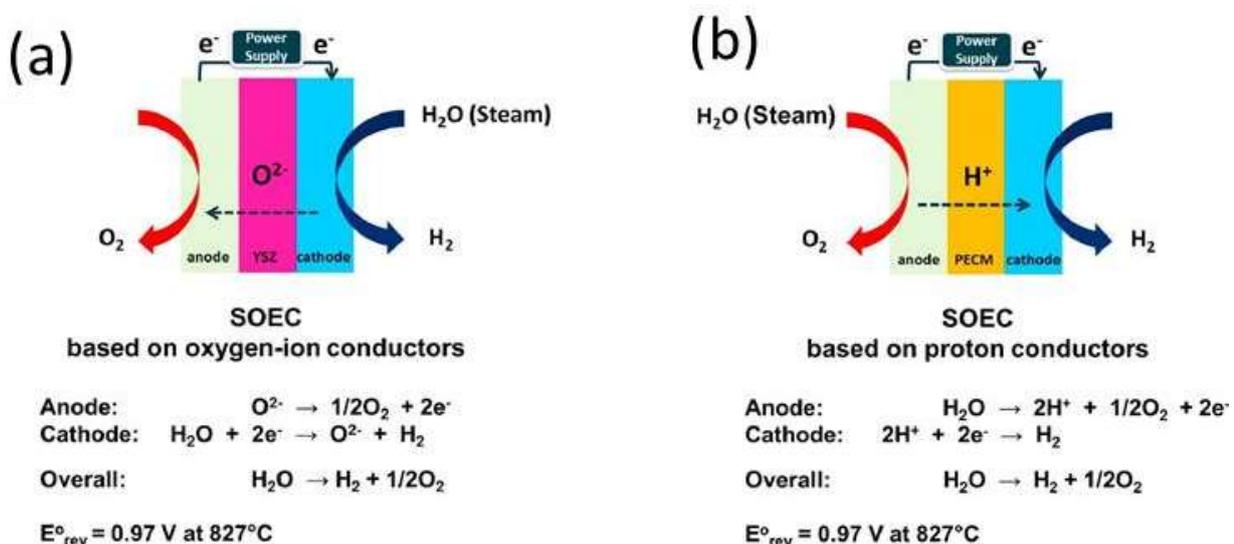


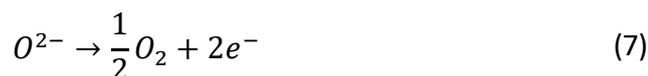
Figura 4 Diagrama esquemático de la célula de electrólisis de óxido sólido (SOEC) de alta temperatura basada en (a) electrolitos conductores de iones de oxígeno y (b) de protones [3].

Este material presenta una alta conductividad iónica, así como estabilidad térmica y química a las temperaturas de funcionamiento (800-1000 °C). Teóricamente, a esta elevada temperatura de funcionamiento de 800-1000 °C, el agua pasa del estado líquido al gaseoso, lo que reduce la demanda eléctrica necesaria para el proceso de electrólisis, que se compensa con la energía térmica. La energía térmica necesaria para el funcionamiento de la electrólisis de óxido sólido puede provenir de fuentes externas, como el calor residual industrial. Así, en la electrólisis de óxido sólido, la sobretensión y la caída de tensión óhmica disminuyen y requieren un 20% menos de consumo de energía eléctrica, lo que hace que la tecnología sea prometedora para la electrólisis del agua, que está en fase de desarrollo.

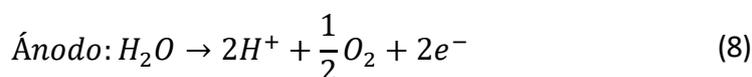
En la SOEC basada en conductores de iones de oxígeno, en el cátodo generalmente utilizado como níquel, el H<sub>2</sub>O se descompone en H<sub>2</sub> y O<sup>2-</sup> como:



Luego, el O<sup>2-</sup> es transportado a través del electrolito sólido hasta el ánodo, generalmente utilizado como manganita de lantano y estroncio, donde se oxida a O<sub>2</sub> como:



Conductores de protones de base similar, tras las reacciones electroquímicas que se producen respectivamente en las interfaces ánodo/electrolito y cátodo/electrolito.



Una SOEC también puede electrolizar el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a monóxido de carbono (CO). Si se electroliza agua al mismo tiempo (coelectrolisis), se produce una mezcla de hidrógeno y CO. Esta mezcla, llamada syngas, es el punto de partida de un gran número de síntesis de hidrocarburos en la industria química. De este modo, se pueden producir sintéticamente combustibles líquidos para el transporte. Si la electricidad se genera mediante turbinas eólicas o células solares, el uso del combustible es neutro en términos de CO<sub>2</sub>. La tabla 9 enumera los parámetros del estado del arte de los electrolizadores de óxido sólido.

Tabla 9 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores de óxido sólido [2].

PARÁMETROS	EN 2020	FOCUS DE LA I+D
Densidad de corriente nominal	0,1-1 cm <sup>-2</sup>	Electrolito, electrodos
Rango de voltaje (límites)	1.0-1.5 V	Catalizador
Temperatura de funcionamiento	700-850 °C	Electrolito
Presión de la célula	1 bar	Electrolito, electrodos
Alcance de la carga	30-125%	Electrolito, electrodos

Pureza H <sub>2</sub>	99.9%	Electrolito, electrodos
Eficiencia de la tensión (LHV)	75%-85%	Catalizadores
Eficiencia eléctrica (celda)	35-50 kWh/kg H <sub>2</sub>	Electrolito, electrodos
Eficiencia eléctrica (sistema)	40-50 kWh/kg H <sub>2</sub>	Balance de la planta
Vida útil (celda)	< 20,000horas	Todo
Tamaño de la unidad de pila	5 kW	Todo
Área del electrodo	200 cm <sup>2</sup>	Todo
Arranque en frío (a carga nominal)	> 600minutos	Aislamiento (diseño)
Costes de capital (celda) mínimo MW1	> 2000 USD/kW	Electrolito, electrodos
Costes de capital (sistema) mínimo10 MW	Desconocido	Todo

I+D: Investigación y desarrollo

A nivel mundial, se han realizado demostraciones a gran escala en la Unión Europea (UE), Norteamérica, Japón y, más recientemente, en China. Los proyectos financiados por la UE han consistido en demostraciones a gran escala de plantas de electrólisis de electrolitos sólidos (a escala de megavatios (MW)) tanto para ensayos de conversión de energía en gas como para estaciones de servicio (Tabla 9). Se ha avanzado mucho en la comercialización de esta tecnología, y varias empresas venden ahora sistemas de electrolizadores para la conversión de energía en gas aplicaciones (Siemens - Silyzer, ITM Power - Hgas, Proton onsite - Serie M, Hydrogenics (actualmente comprada por Cummins Inc.) - HyLYZER, Toshiba-H2One y AREVA-H2Gen. A continuación, se resumen más detalles de esta tecnología.

Tabla 10 Resumen de la tecnología electrólisis de óxido sólido

TECNOLOGÍA: ELECTRÓLISIS DE ÓXIDO SÓLIDO	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Una celda electrolizadora de óxido sólido es una celda de combustible de óxido sólido que funciona en modo regenerativo para lograr la electrólisis del agua (y/o del dióxido de carbono) utilizando un electrolito de óxido sólido, o cerámico, para producir gas hidrógeno (y/o monóxido de carbono) y oxígeno. Bajo un potencial eléctrico aplicado, una célula electrolítica de óxido sólido (SOEC) divide el agua (H <sub>2</sub> O) en hidrógeno (H <sub>2</sub> ) mediante la transferencia de iones de oxígeno (O <sup>2-</sup> ) a través de una membrana sólida conductora de iones que después se recombinan con electrones para formar moléculas de oxígeno (O <sub>2</sub> ).

<p>Aspecto y características principales de la tecnología: Temperaturas, presiones, entradas, otros</p>	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Estado de desarrollo: En desarrollo (I+D)</li> <li>• Ya se pueden lograr eficiencias eléctricas más altas en comparación con AE/PEM y los laboratorios de I+D y las empresas comerciales de nueva creación han demostrado sistemas de hasta 10 kw.</li> <li>• Alta eficiencia energética: 90-100%.</li> <li>• Materiales no nobles</li> <li>• Bajo coste de capital (proyectado) para un sistema a escala de MW</li> <li>• El funcionamiento reversible como celda de combustible es factible</li> <li>• Puede utilizarse para la electrólisis de CO<sub>2</sub> a CO, o la coelectrólisis de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a syngas (H<sub>2</sub> y CO)</li> <li>• Reducción de las necesidades de energía eléctrica gracias a la utilización de energía térmica que puede obtenerse del calor residual</li> <li>• Densidad de corriente: 500mA/cm<sup>2</sup></li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Funcionamiento a alta temperatura: el calor suministrado debe ser de una calidad adecuada (temperatura suficientemente alta)</li> <li>• Poca vida útil debido a la inestabilidad mecánica de los electrodos (grietas), a la fragilidad de la cerámica y a los problemas de estanqueidad: Menos de 2-3 años.</li> <li>• Flexibilidad limitada: se recomienda una carga constante para conseguir mejores eficiencias y evitar la rotura de las células</li> <li>• Los materiales cerámicos tienen una durabilidad relativamente baja, sin embargo, los sistemas SOFC que utilizan los mismos materiales ya se comercializan y han demostrado tener suficiente estabilidad para su comercialización e implantación.</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolito: Zirconio estabilizado con itria (YSZ)</li> <li>• Electrodo/catalizador (lado del oxígeno): De tipo perovskita (por ejemplo, La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CO<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF), (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub>MO<sub>3</sub>(LSM)</li> <li>• Electrodo/catalizador (lado del hidrógeno): Ni/YSZ</li> <li>• Separador: Electrolito sólido de circonio estabilizado con itria (YSZ)</li> <li>• Ánodo de capa de transporte porosa: Malla de níquel gruesa o espuma</li> <li>• Cátodo de capa de transporte porosa: Ninguno</li> <li>• Ánodo de placa bipolar: Ninguno</li> <li>• Cátodo de la placa bipolar: Acero inoxidable recubierto de cobalto</li> <li>• Marcos y sellado: Vidrio cerámico</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Entradas: Agua, calor, electricidad, dióxido de carbono (opcional)</li> <li>• Subproductos: Oxígeno, monóxido de carbono (si se introduce dióxido de carbono)</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: 700°-1000°C</li> <li>• Eficiencia energética: (hasta un 82% de eficiencia a nivel de sistema declarada hasta la fecha)</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar el rendimiento de los electrodos</li> <li>• Demostrar la integración con fuentes de energía verde a escala</li> <li>• Aumentar la vida útil de los materiales cerámicos para el funcionamiento continuo a alta temperatura</li> <li>• Comprender el mecanismo de reacción fundamental y el comportamiento de la degradación</li> </ul>
<p>Technology readiness level</p>	<p><u>Tecnología TRL</u> TRL: 6-8</p>
<p>Partes o proveedores de esta tecnología (países)</p>	<p>Lista de las principales empresas fabricantes de equipos originales se muestran en la Tabla 11.</p>

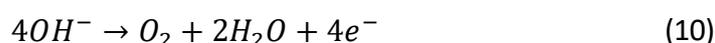
Tabla 11 Fabricantes de sistemas comerciales de electrólisis de óxido sólido [8].

EMPRESA	SERIE	POWER	ESCALA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
Siemens	SLIYZER	62 kWh/kg	1,23 MW
Hidrogenia	HyLYZER	49-52 kWh/kg	1,5-3 MW
Toshiba	H2One	50 kWh/kg	Hasta 2 MW
Proton in situ	Serie M	59 kWh/kg	0,55-2,2MW
AREVA	H2Gen	53 kWh/Kg	1 MW
Potencia ITM	HGas	53.5 kWh/kg	1 MW

### 3.1.4 Electrólisis con membranas de intercambio aniónico (AEM: *anion exchange membrane*)

El agua se divide en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica, utilizando una membrana porosa de intercambio aniónico y un electrolito alcalino. Es más compacta y segura que la electrólisis alcalina y podría hacer uso de catalizadores más baratos que la electrólisis PEM. La electrólisis del agua AEM es una tecnología relativamente nueva que pretende combinar las ventajas de la electrólisis alcalina y PEM superando algunas de sus limitaciones [9]. Las AEM son membranas poliméricas que sustituyen a la tradicional membrana de la electrólisis del agua alcalina evitando el cruce de gases entre las cámaras anódica y catódica. Los electrolizadores AEM funcionan con un entorno alcalino en la interfaz de la membrana proporcionado por los grupos funcionales cargados positivamente, inmovilizados en la columna vertebral del polímero o en las cadenas laterales poliméricas colgantes. Estos sistemas permiten el uso de catalizadores de metales no nobles, como espinelas y perovskitas basadas en Ni, Co y Fe, y colectores de corriente de Ni (ánodo) y acero inoxidable (cátodo). Sin embargo, la tecnología adolece de una estabilidad insuficiente de las membranas electrolíticas, especialmente a temperaturas elevadas en condiciones de electrólisis, lo que limita la vida útil de las celdas de electrólisis.

Como se ilustra en la Figura 5, una celda de electrólisis de agua AEM típica consta de un ánodo, un cátodo, una fuente de alimentación, un diafragma y el electrolito, donde los dos electrodos se sumergen en un electrolito, como hidróxido de potasio (KOH) acuoso o hidróxido de sodio (NaOH). La temperatura de trabajo de la celda suele ser inferior a 80°C. Cuando se aplica un voltaje a la celda de membrana aniónica, los electrones fluyen del ánodo al cátodo, lo que va acompañado de las reacciones de oxidación y reducción del agua en los dos electrodos, respectivamente. En el ánodo, los iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) del electrolito se oxidan en oxígeno gaseoso (O<sub>2</sub>), según la ecuación 8, denominada reacción de evolución del oxígeno (REO).



En el cátodo, la producción de hidrógeno tiene lugar mediante la reducción del agua en gas hidrógeno (H<sub>2</sub>) e iones OH (ecuación 9), lo que se denomina reacción de evolución del hidrógeno (HER).



El diafragma entre los dos electrodos permite el transporte de  $OH^-$  de un lado a otro, en particular, puede prevenir eficazmente las mezclas de los gases producidos debido a su muy baja permeabilidad al oxígeno y al hidrógeno, así como a los gases disueltos en el electrolito, y por lo tanto evita el peligro de seguridad y los problemas de baja eficiencia farádica. En la Tabla 12 se enumeran los parámetros del estado del arte de los electrolizadores AEM.

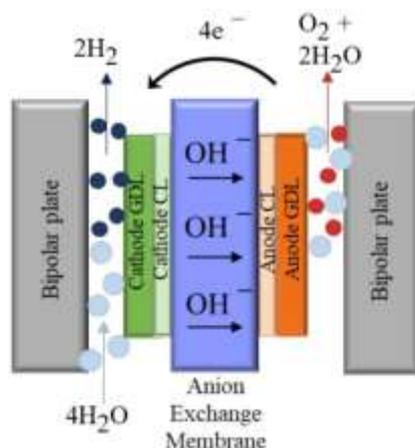


Figura 5 Ilustración esquemática de un electrolizador AEM [9].

Tabla 12 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores AEM [2].

PARÁMETROS	EN 2020	FOCO DE I+D
Densidad de corriente nominal	0,3-2 $cm^{-2}$	Membrana, catalizadores de reconversión
Rango de voltaje (límites)	1.4-2 V	Catalizador
Temperatura de funcionamiento	40-60 °C	Efecto de la durabilidad
Presión de la célula	< 35bar	Membrana
Alcance de la carga	5-100%	Membrana
Pureza $H_2$	99.9%-99.999%	Membrana
Eficiencia de la tensión (LHV)	52%-67%	Catalizadores
Eficiencia eléctrica (pila)	51,5-66 kWh/kg $H_2$	Catalizador/Membrana
Eficiencia eléctrica (sistema)	57-69 kWh/kg $H_2$	Balance de la planta
Vida útil (pila)	> 5000horas	Membrana, electrodos
Tamaño de la unidad de pila	2.5 kW	MEA
Área del electrodo	< 300 $cm^2$	MEA
Arranque en frío (a carga nominal)	< 20minutos	Aislamiento (diseño)
Costes de capital (pila) mínimo MW1	Desconocido	MEA
Costes de capital (sistema) mínimo10 MW	Desconocido	Rectificador

I+D: Investigación y desarrollo

MEA:Conjunto de electrodos de membrana

Tabla 13 Resumen de la tecnología electrólisis de membrana de intercambio aniónico

TECNOLOGÍA: ELECTRÓLISIS DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El agua se divide en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica, utilizando una membrana porosa de intercambio aniónico y un electrolito alcalino. Es más compacto y seguro que la electrólisis alcalina y podría utilizar catalizadores más baratos que en la electrólisis PEM.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor seguridad y eficacia en comparación con la electrólisis alcalina tradicional</li> <li>• Posible larga vida útil del sistema</li> <li>• Se puede utilizar agua destilada o una solución alcalina de baja concentración como electrolito en lugar de KOH concentrado</li> <li>• Catalizador de metales no nobles</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Coste de capital potencialmente más elevado en comparación con la electrólisis alcalina</li> <li>• Tecnología no probada (membrana)</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolito: Soporte polimérico de divinilbenceno (DVB) con KOH o <math>\text{NaHCO}_3</math> <math>1\text{molL}^{-1}</math></li> <li>• Electrodo/catalizador (lado del oxígeno): aleaciones de níquel o NiFeCo de alta superficie</li> <li>• Electrodo/catalizador (lado del hidrógeno): Níquel de alta superficie</li> <li>• Separador: Soporte polimérico de Divinilbenceno (DVB) de electrolito sólido con KOH o <math>\text{NaHCO}_3</math> <math>1\text{molL}^{-1}</math></li> <li>• Ánodo de capa de transporte porosa: Espuma de níquel</li> <li>• Cátodo de capa de transporte porosa: espuma de níquel o tela de carbón</li> <li>• Ánodo de placa bipolar: Acero inoxidable recubierto de níquel</li> <li>• Cátodo de la placa bipolar: Acero inoxidable recubierto de níquel</li> <li>• Marcos y sellado: Politetrafluoroetileno (PTFE), silicona</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Agua, electricidad</li> <li>• Subproductos: Oxígeno</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: <math>&lt;100^\circ\text{C}</math></li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la conductividad del OH en la membrana polimérica</li> <li>• Mejorar la durabilidad de la membrana: la degradación sigue siendo un problema</li> <li>• Mejorar la conductividad del electrolito/membrana</li> </ul>
<i>Technology readiness level</i>	<u>Tecnología TRL</u> <b>TRL: 2-4</b>
Partes o proveedores de esta tecnología (países)	Lista de las principales empresas de fabricación de equipos originales que figuran en la tabla 14.

A pesar de que la tecnología está en una fase temprana de desarrollo, una empresa alemana, Enapter, ha desarrollado su tecnología de electrolizadores basada en una membrana de polímero sólido alcalino (Electrolizador EL 3.1). Los electrolizadores son capaces de suministrar hidrógeno a presiones de 35 bar [10].

Tabla 14 Fabricante del sistema comercial de electrólisis AEM [10].

EMPRESA	SERIE	POTENCIA	ESCALA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
<b>Enapter (Alemania)</b>	Electrolizador EL 2.1	4.8 kWh/Nm <sup>3</sup>	150 NL/h

### 3.1.5 Electrólisis asistida por carbono y alcohol

Variación de un sistema electroquímico (AE, PEM, SOE) en el que una parte de la energía se obtiene mediante la conversión química del carbón u otras fuentes de carbono, como la biomasa, los alcoholes u otros hidrocarburos. La electrólisis asistida puede ser de alta o baja temperatura. La entrada de energía eléctrica requerida se reduce debido a la energía suministrada por las fuentes de carbón o hidrocarburos.

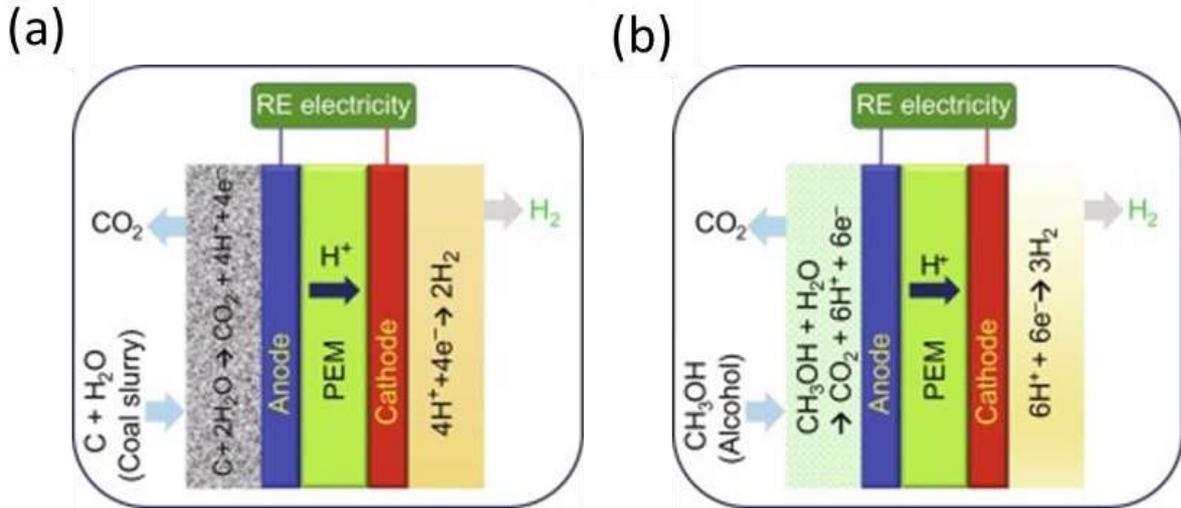
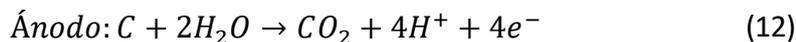
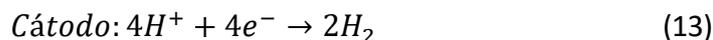


Figura 6 Ilustración esquemática (a) de los electrolizadores de carbono y (b) de los electrolizadores asistidos por alcohol en celdas individuales basadas en PEM [5].

Figura 6 es la Ilustración esquemática (a) de los electrolizadores de carbono y (b) de los electrolizadores asistidos por alcohol en celdas individuales basadas en PEM [5]. Muestra esquemáticamente los electrolizadores asistidos por carbono e hidrocarburos en celdas individuales basadas en PEM. En una electrólisis de agua asistida por carbono (CAWE por las siglas del inglés *carbon assisted water electrolysis*), una fuente de carbono sólido, como el carbón o la biomasa, se mezcla con agua y se suministra a la cámara anódica de la célula de electrólisis, y la reacción anódica correspondiente es la siguiente:



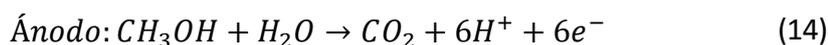
Mientras que la reacción catódica es la misma que en el proceso de electrólisis convencional, mostrada en la siguiente ecuación (13).



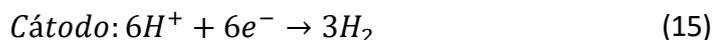
Al igual que el proceso CAWE, un enfoque alternativo es la electrólisis del agua asistida por alcohol (AAWE por las siglas del inglés *alcohol assisted water electrolysis*). Este enfoque ha sido ampliamente investigado debido a la alta densidad energética que ofrecen los combustibles líquidos (alcoholes) y algunos aspectos del proceso son similares a las pilas de combustible basadas en alcohol (metanol y etanol). El proceso AAWE puede llevarse a cabo en una celda de electrólisis basada en PEM empleando metanol, etanol, propanol, bioalcoholes e incluso glicerol. Entre los diferentes alcoholes explorados, el metanol y el etanol, al ser combustibles renovables, están atrayendo más atención. Ambos son líquidos, tienen una densidad energética relativamente alta y pueden almacenarse y transportarse fácilmente con la infraestructura existente.

El metanol también posee una alta densidad energética (12,6 wt% de contenido de H<sub>2</sub>) y puede utilizarse eficazmente en el proceso AAWE.

La reacción global para la producción de hidrógeno es la siguiente, considerando la oxidación electroquímica completa del metanol en CO<sub>2</sub>;



Mientras que la reacción catódica es la misma que en el proceso de electrólisis convencional, mostrada en la siguiente ecuación (15).



La tensión mínima de la célula (tensión termoneutral) para la producción de hidrógeno en un proceso AAWC es de 0.23 V para el metanol y 0.26 V para el etanol.

Esta tecnología, aunque todavía se encuentra en fase de I+D, está en fase de desarrollo. Para cumplir los objetivos de coste de producción de hidrógeno (por ejemplo, el objetivo de coste del DOE de EE.UU. de 3-3,7 dólares/kg) por esta vía, la tecnología tiene que seguir desarrollándose teniendo en cuenta una serie de aspectos como un menor coste de producción de bioalcoholes, altas eficiencias de conversión, catalizadores duraderos (para proporcionar una buena tolerancia al CO y promover la escisión del enlace C-C), así como demostrar una larga vida útil cuando se integra con fuentes de energía renovables intermitentes. En la Tabla 15 se enumeran los parámetros más avanzados de los electrolizadores PEM CAWE y AAWC.

Tabla 15 Parámetros del estado del arte de los electrolizadores de agua PEM asistidos por carbono e hidrocarburos (MeOH) [3].

PARÁMETROS	EN PARA 2020 CAWE EN PEM	EN PARA 2020AAWE (MEOH) EN PEM
Densidad de corriente	< 300/mA cm <sup>-2</sup>	< 50/mA cm <sup>-2</sup>
Rango de tensión (límites)	0. 5-1.2 V	-
Temperatura de funcionamiento	<100 °C	-
Ánodo	Pt, PtIr y PtRu	Pt,
Cátodo	Pt/C y Pt	Pt
Electrolito	Sistema Nafion y vidrio poroso fritado	N117

Tabla 16 Resumen de la tecnología electrólisis asistida por carbono y alcohol

TECNOLOGÍA: ELECTRÓLISIS ASISTIDA POR CARBONO Y ALCOHOL	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Variación de un sistema electroquímico (AE, PEM, SOE) en el que una parte de la energía se obtiene mediante la conversión química del carbón u otras fuentes de carbono, como la biomasa, los alcoholes u otros hidrocarburos. La electrólisis asistida puede ser de alta o baja temperatura. La entrada de energía eléctrica requerida se reduce debido a la energía suministrada por las fuentes de carbón o hidrocarburos.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere un 60% menos de entrada de electricidad, debido a la entrada de energía química en el proceso</li> <li>• Produce un flujo de hidrógeno puro</li> <li>• Produce un flujo de CO<sub>2</sub> separado, a diferencia de lo que ocurre en las centrales eléctricas de carbón</li> <li>• Proceso más limpio y sencillo de extracción de energía química a partir de materias primas carbonosas</li> <li>• Podría utilizar el carbono de la biomasa</li> <li>• Podría alcanzar densidades de corriente similares a las logradas en PEM</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Produce dióxido de carbono o monóxido de carbono (requiere CCUS)</li> <li>• Acumulación de subproductos en las superficies y en la solución (los subproductos varían según la materia prima y el tipo de electrólisis)</li> </ul>

	<p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolito: Sistema Nafion y vidrio poroso fritado</li> <li>• Electrodo/catalizador (lado del oxígeno): Pt, PtIr y PtRu</li> <li>• Electrodo/catalizador (lado del hidrógeno): Pt/C y Pt</li> <li>• Separador: Sistema de electrolito sólido Nafion y vidrio poroso fritado</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Carbono o hidrocarburo, agua (en forma de vapor), electricidad</li> <li>• Subproductos: Dióxido de carbono o monóxido de carbono</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: PEM - Baja (&lt;100°C), SOE - Alta (&gt;500°C)</li> <li>• Eficiencia energética: Varía en función de la implementación con sistemas PEM o SOE</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la cinética de oxidación del carbono</li> <li>• Optimizar el catalizador del ánodo</li> <li>• Optimizar las condiciones de funcionamiento</li> <li>• Mejorar las tecnologías de electrolizadores convencionales y la integración de sistemas de energías renovables</li> <li>• Desarrollar materiales para reducir la degradación y mejorar el rendimiento a largo plazo</li> <li>• Mejorar la densidad de corriente</li> </ul>
<i>Technology readiness level</i>	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL: 2-3</b></p>

### 3.2 Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles

La Agencia Internacional de la Energía (AIE) informó que la demanda mundial de hidrógeno alcanzó la cifra de 90 Mt-H<sub>2</sub> en 2020 [11], y supone el 50 % del crecimiento de las dos últimas décadas. La mayor parte del hidrógeno, alrededor del 80%, se produce a partir de combustibles fósiles, principalmente gas natural (alrededor del 60%) y carbón (19%) [11]. Las tecnologías dominantes utilizadas son el reformado con vapor y la gasificación para el gas natural y el carbón, respectivamente, mientras que la oxidación parcial y el reformado autotérmico son alternativas al reformado para producir hidrógeno a partir del gas natural u otros hidrocarburos ligeros. El dominante uso de combustibles fósiles para la producción de hidrógeno es responsable del 2.5% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> en la energía y la industria, representando 900 Mt de emisiones directas de CO<sub>2</sub> en 2020 [11].

Para que el hidrógeno producido mediante combustibles fósiles sea bajo en emisiones se requiere incorporar tecnologías de captura y almacenamiento/utilización de CO<sub>2</sub> (CCS: *Carbon Capture and Storage*; CCU: *Carbon Capture and Utilization*; CCUS: *Carbon Capture, Utilization and Storage*), lo que da origen al denominado “hidrógeno azul”.

#### **Sistemas de separación de CO<sub>2</sub>**

Existen diferentes tecnologías de captura para los distintos sistemas de separación del CO<sub>2</sub>: hay tres grandes sistemas de captura de carbono conocidos como pre-combustión, oxicombustión y post-combustión que pueden integrarse tanto en las centrales eléctricas como en las industriales.

La captura post-combustión se refiere a la separación del CO<sub>2</sub> de los gases de combustión derivados de la combustión al final del proceso de producción. Cualquier industria que genere electricidad térmica como parte de su proceso (ya sea mediante el uso de combustibles fósiles o de biomasa) tiene una oportunidad primordial para la captura posterior a la combustión. Los combustibles se

quemar de forma tradicional con aire, produciendo un gas de combustión compuesto principalmente por nitrógeno (80%), vapor de agua, CO<sub>2</sub> y exceso de oxígeno. Las concentraciones de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión oscilan entre un 4% aproximadamente en las turbinas de gas natural, entre un 12% y un 15% en las calderas de carbón pulverizado y un 20% aproximadamente en las plantas de acero EAF [12, 13]. Más del 90% de las instalaciones industriales utilizan calentadores de proceso convencionales y calderas de servicios industriales en las que los sistemas de postcombustión podrían incorporarse a las instalaciones existentes. La captura de postcombustión puede aplicarse parcialmente, lo que significa que puede desplegarse para cumplir las directrices de emisiones intermedias y luego ampliarse cuando las directrices reduzcan aún más las emisiones permitidas de la generación de energía a partir del carbón. Esto significa que la planta de captura puede funcionar por separado de la central eléctrica.

La captura previa a la combustión, también conocida como captura de syngas/hidrógeno, es un proceso por el que se separa o elimina el carbono del combustible antes del proceso de combustión. Normalmente comprende una primera etapa de reacción que produce una mezcla de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO), denominada syngas, a partir de un combustible primario (gas, carbón, residuos de petróleo o biomasa) en un gasificador. A continuación, se produce la reacción de "cambio" en un reactor de cambio de gas a agua para convertir el CO en CO<sub>2</sub> mediante la adición de vapor. Por último, el CO<sub>2</sub> puede eliminarse de la mezcla CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, y el hidrógeno puede quemarse en turbinas de gas para producir electricidad. La concentración de CO<sub>2</sub> en la entrada a la etapa de separación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> puede estar en el rango del 15% al 60% (en base seca) y la presión total suele ser de 2 a 7 Mpa [14, 15]. Factores como los menores volúmenes de gas manejados y la mayor presión parcial del gas de síntesis desplazado en la pre-combustión sugieren que el proceso de separación de CO<sub>2</sub> requiere menos energía que la postcombustión. En consecuencia, la precombustión promete una menor necesidad de energía parásita que la captura posterior a la combustión.

La oxicomustión implica la eliminación del CO<sub>2</sub> durante la combustión. El proceso produce aproximadamente un 75% menos de gases de combustión que la combustión con aire [16] y el gas de escape rico en CO<sub>2</sub> (que oscila entre el 70% [16, 17]) no requiere ninguna separación de CO<sub>2</sub>, sólo una purificación de la corriente de CO<sub>2</sub> antes de la compresión. Por lo tanto, el proceso de captura es mucho más sencillo que la captura posterior a la combustión. El aspecto crítico de las tecnologías de oxicomustión es el uso de una unidad de separación de aire (ASU: Air Separation Unit) que produce una corriente rica en oxígeno que se alimenta a una caldera o sobrecalentador, donde el combustible (carbón, coque de petróleo, biomasa o gas) se quema en el oxígeno puro o en el aire enriquecido con oxígeno, produciendo vapor que puede utilizarse para accionar una turbina de vapor. La unidad de purificación de CO<sub>2</sub> (CPU: CO<sub>2</sub> Purification Unit) incluye al menos un subsistema de secado de los gases de combustión y compresores para llevar el CO<sub>2</sub> producido a una tubería receptora o a un lugar de almacenamiento geológico. Si es necesario, también incluirá un proceso de condensación parcial para purificar el CO<sub>2</sub> producto y eliminar las impurezas hasta niveles específicos. La oxicomustión es una tecnología integrada que presenta la ventaja, con respecto a la precombustión, de que las instalaciones existentes pueden adaptarse a ella, aunque para ello sea necesario reconstruir la caldera. Por otro lado, la reacción de combustión rica en oxígeno se produce a temperaturas más elevadas, lo que se traduce en un mayor rendimiento de la combustión que su homólogo alimentado por aire. Por otro lado, el paso de separación para la extracción del oxígeno del aire en la ASU crea una penalización energética.

Además de los tres principales sistemas de separación de CO<sub>2</sub> mencionados, la separación en procesos industriales se refiere a la generación de CO<sub>2</sub> concentrado como parte intrínseca del proceso de producción. Sin la captura de CO<sub>2</sub>, el CO<sub>2</sub> generado en las industrias se ventila normalmente a la atmósfera. El CO<sub>2</sub> se captura a diario en los sectores de procesamiento de gas, refinado y productos químicos, que necesitan eliminar el CO<sub>2</sub> como paso del proceso. Estas industrias llevan muchas décadas utilizando tecnologías de captura. Por ejemplo, el CO<sub>2</sub> debe separarse del gas natural antes de comprimirlo para convertirlo en GNL, a fin de cumplir las especificaciones para su venta y las normas reglamentarias establecidas para los gasoductos de gas natural.

Las cuatro configuraciones de los sistemas de separación de CO<sub>2</sub> se ilustran en la Figura 7.

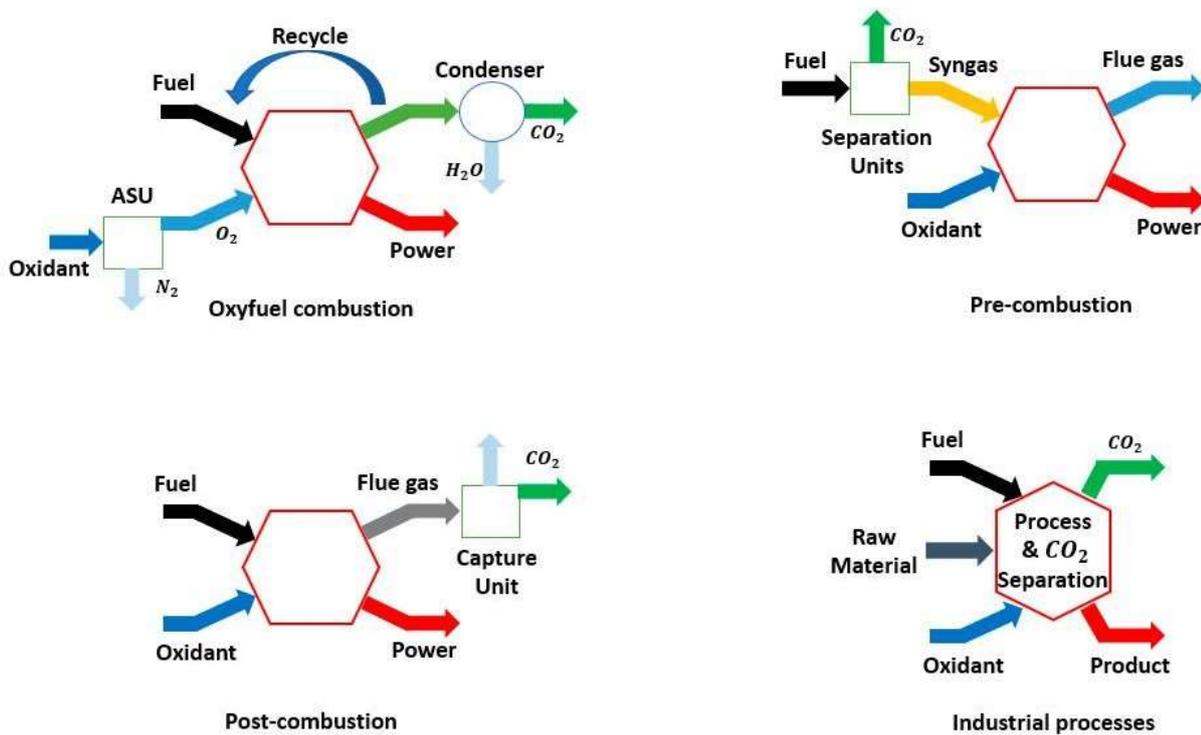


Figura 7 Diagramas esquemáticos de los procesos de captura de carbono que muestran la oxidación, la precombustión y la postcombustión aplicada al sector energético, mientras que el último diagrama ilustra un proceso general de separación de CO<sub>2</sub> para una industria con cero emisiones netas [12]

### Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>

Existen diferentes tecnologías de captura para los distintos sistemas de separación de CO<sub>2</sub> presentados anteriormente (postcombustión, precombustión, oxidación y separación inherente).

Hay tres tecnologías de captura principales para la captura de CO<sub>2</sub>:

- Absorción con disolventes líquidos.
- Adsorción mediante sorbentes sólidos.
- Separación por membrana.

Hay una importante actividad de investigación, demostración e ingeniería en estas áreas. Otras tecnologías, como el bucle químico, la separación a baja temperatura (criogénica) y las tecnologías híbridas, también están surgiendo como potenciales para la captura de CO<sub>2</sub>. Los sistemas de

membranas se caracterizan por tener una barrera semipermeable que permite selectivamente el paso de un componente de una mezcla, en este caso, donde se captura el CO<sub>2</sub> de los gases de combustión y se libera en otro al cambiar la temperatura y/o la presión de los gases de combustión. Los parámetros importantes de la membrana son la permeabilidad y la selectividad para lograr una captura y una pureza del CO<sub>2</sub> suficientemente altas. Además, el diseño del proceso debe garantizar una fuerza motriz suficiente.

En la literatura también se han sugerido soluciones de sistemas híbridos, que combinan dos o más principios de separación. De este modo, cada paso de separación puede funcionar más fácilmente en la ventana operativa óptima. Un candidato híbrido prometedor es la combinación de membranas poliméricas y la separación a baja temperatura ("criogénica"). El resumen de los diferentes tipos de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> junto con sus aplicaciones se encuentra en Tabla 17.

Tabla 17 Diferentes tipos de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> con sus aplicaciones [18]

Método de captura	Proceso	Precombustión	Oxicombustión	Post-combustión
<b>Absorción</b>	Química (aminas, MEA, amoníaco, sales de aminoácidos, líquidos iónicos, enzimas, otros)	X		
<b>Adsorción</b>	Física (disolventes orgánicos/fluorados, Selexol, Rectisol, Purisol, otros)	X		X
	Física (zeolitas, alúmina, carbones activados, geles de Si/Al)	X	X	
	Química (por ejemplo, MOFs)		X	X
	Mixto (adsorbentes con soporte sólido, adsorbentes en suspensión con disolvente)		X	X
<b>Membranas</b>	Membranas permeables al O <sub>2</sub>	X	X	
	Membranas de transporte de H <sub>2</sub>	X		
	Membranas permeables al CO <sub>2</sub>	X		X
<b>Bucle químico</b>	Combustión química en bucle (CLC)	X	X	
	Reformado químico en bucle (CLR)	X		
	Bucle de carbonato de calcio			X
	Reformado por sorción (SER)	X		
<b>Separación criogénica del CO<sub>2</sub></b>		X	X	

## Absorción

Los sistemas de absorción para la captura de CO<sub>2</sub> incluyen sistemas de absorción basados en disolventes físicos que serían aplicables para procesos de pre-combustión y sistemas de absorción basados en disolventes químicos para aplicaciones de pre-combustión y post-combustión.

El diseño más típico del sistema para el uso de disolventes físicos y químicos implica el contacto del "absorbente" (o "disolvente"), que suele contener un reactivo que reacciona selectivamente con el CO<sub>2</sub>, y los gases de combustión en una torre de absorción. El disolvente cargado, o rico, se regenera y circula de nuevo al absorbedor para su reutilización. Entre los procesos físicos, se utilizan disolventes como el DEPG (éter dimetílico de polietilenglicol), el MeOH (metanol), el NMP (N-metil-2-pirrolidona) y el PC (carbonato de propileno). Los procesos más avanzados incluyen Selexol, Rectisol, Purisol, Morphosorb, Fluor [19-23].

Los procesos de disolventes físicos utilizan disolventes orgánicos para absorber físicamente los componentes del gas ácido en lugar de reaccionar químicamente. Los disolventes físicos pueden regenerarse mediante la reducción de la presión y/o el calentamiento. Los gases ácidos absorbidos se liberan del disolvente cuando se reduce la presión y se aumenta la temperatura. Para la regeneración del disolvente se necesita mucho menos vapor y calor que con los disolventes químicos.

La absorción química depende de reacciones de neutralización ácido-base que utilizan disolventes alcalinos. Generalmente se regeneran por calentamiento, lo que invierte la reacción y libera el CO<sub>2</sub>. Este proceso suele tener un capital menor para la eliminación de gases ácidos (AGR: Acid Gas Removal) que los disolventes físicos, pero utiliza mayores cantidades de vapor-calor para la regeneración del disolvente. El absorbente debe tener una capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> adecuada, una alta tasa cinética de absorción de CO<sub>2</sub>, una presión de vapor insignificante, una alta estabilidad química y térmica y debe ser inofensivo para los trabajadores de la planta. Los disolventes químicos se consideran mejores materiales para la captura de CO<sub>2</sub> tras la combustión que la absorción física debido a la baja presión parcial de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión [24].

Los disolventes de alcanolaminas [aminas primarias como la monoetanolamina (MEA), aminas secundarias dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA)] son los absorbentes químicos más utilizados para la separación del CO<sub>2</sub> de las corrientes de gases mixtos [19-23]. Los principales problemas que plantea el uso de aminas para la absorción de CO<sub>2</sub> son los elevados costes de capital, funcionamiento e instalación, la corrosión del equipo y los posibles problemas medioambientales.

Las tecnologías de disolventes están bien establecidas para eliminar el CO<sub>2</sub> de las corrientes de gas y se han utilizado comercialmente durante varias décadas en las industrias del petróleo y el gas, la química y el refinado. Las tecnologías de disolventes de primera generación están preparadas para aplicarse a la captura previa y posterior a la combustión junto con la captura de fuentes industriales, pero tienen importantes penalizaciones energéticas y costes elevados.

El reto de la próxima generación de disolventes es encontrar materiales que den lugar a energías de regeneración mucho más bajas, a un menor impacto medioambiental y a unos costes más bajos gracias a una mayor capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, a unos índices de absorción de CO<sub>2</sub> más rápidos, a una menor degradación del disolvente, a una menor corrosividad del disolvente y a unos requisitos de energía de regeneración más bajos [25]. Entre los disolventes de próxima generación que serán más relevantes para la captura tras la combustión se encuentran las aminas y aminoácidos avanzados, los sistemas de carbonatos (incluidos los carbonatos precipitantes), las mezclas de disolventes, los líquidos inmiscibles y los líquidos iónicos.

Los nuevos desarrollos en el área de la absorción química incluyen el uso de disolventes adicionales en los sistemas de absorción y extracción, el uso de catalizadores basados en enzimas o inspirados en enzimas, el desarrollo de nuevos absorbentes para la captura de CO<sub>2</sub> y el desarrollo de dispositivos de transferencia de masa distintos de las torres de absorción.

### **Adsorción**

Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> por adsorción eliminan el CO<sub>2</sub> de los flujos de gases mezclados en la superficie de sorbentes sólidos. Estos sorbentes suelen tener una porosidad muy elevada y, por tanto, disponen de grandes superficies por unidad de masa y por unidad de volumen. Al igual que

en el caso de la absorción, la adsorción puede ser una simple adsorción física con separación de fases, o puede implicar una reacción química entre el sorbente y el CO<sub>2</sub>.

Los principales adsorbentes físicos sugeridos para la adsorción de CO<sub>2</sub> incluyen materiales porosos inorgánicos como las zeolitas y materiales carbonosos como los carbones activados y los nanomateriales de carbono [26]. La presencia de varios gases impuros complica enormemente los procesos de separación de CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, los procesos convencionales de separación de CO<sub>2</sub> basados en la adsorción dependen de una etapa de pretratamiento para eliminar el agua, lo que aumenta considerablemente el coste global. Se ha estudiado una amplia gama de metales para la adsorción química, incluidos los óxidos y las sales metálicas de compuestos de metales alcalinos. Se ha prestado mucha atención al óxido de calcio (CaO), ya que tiene una gran capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y una gran disponibilidad de materia prima (por ejemplo, piedra caliza) a un bajo coste [27]. Las sales de litio mostraron un buen rendimiento en la adsorción de CO<sub>2</sub> [28, 29] pero se les prestó menos atención debido a los elevados costes de producción

La principal desventaja de los adsorbentes químicos es el difícil proceso de regeneración. La regeneración de los lechos de sorbentes suele realizarse mediante técnicas de oscilación de temperatura o presión (TSA: Temperature Swing Adsorption y PSA: Pressure Swing Adsorption), aunque se está trabajando en la adsorción oscilante eléctrica (ESA: Electrical Swing Adsorption), la adsorción oscilante al vacío (VSA: Vacuum Swing Adsorption) y una combinación de procesos de adsorción oscilante al vacío y a la temperatura (VTSA: Vacuum and Temperature Swing Adsorption). La diferencia entre estas tecnologías se basa en la estrategia de regeneración del adsorbente tras la etapa de adsorción. En las aplicaciones PSA, se reduce la presión del lecho. El VSA es preferible a la aplicación especial de PSA, donde la presión de desorción es inferior a la atmosférica, mientras que, en el TSA, la temperatura se eleva mientras la presión se mantiene aproximadamente constante. En el ESA, el sólido se calienta por el efecto Joule.

En general, los adsorbentes de CO<sub>2</sub> deben tener una alta selectividad y capacidad de adsorción y una cinética de adsorción/desorción adecuada, permanecer estables tras varios ciclos de adsorción/desorción, ser regenerables y poseer una buena estabilidad térmica y mecánica [30-32]. Tienen el potencial de ser altamente rentables, ya que requieren menos energía y podrían tener menos impacto en el medio ambiente. Las desventajas potenciales de los adsorbentes incluyen el desgaste de las partículas, el manejo de grandes volúmenes de sorbente y la gestión térmica de los recipientes de adsorción a gran escala. Una revisión de patentes realizada por Li et al [33] enumeró un total de 461 patentes publicadas sobre sorbentes sólidos, entre los que se encuentran la cal sodada, el carbón activo, la zeolita, el tamiz molecular, el gel de sílice, el sólido de amina, los marcos orgánicos metálicos y las sales metálicas.

## **Membrana**

Las separaciones de gas basadas en membranas que se utilizan en la captura de carbono incluyen las diseñadas para proporcionar la separación del oxígeno del aire para su uso en la oxidación y la gasificación (precombustión); las diseñadas para su uso en aplicaciones de precombustión, incluidas las membranas de transporte de hidrógeno y las membranas permeables al CO<sub>2</sub>; y las utilizadas para realizar separaciones de los gases de combustión posteriores a la combustión que son principalmente membranas permeables al CO<sub>2</sub>. Si bien las membranas permeables al gas se utilizan comercialmente para el tratamiento del gas natural con el fin de mejorarlo hasta alcanzar la calidad del gasoducto, estas aplicaciones rara vez capturan el CO<sub>2</sub> como producto purificado.

Las membranas de separación de gases utilizan la presión parcial como fuerza motriz para el transporte. Las diferencias en la facilidad de transporte de los distintos componentes del gas proporcionan los medios para la separación. Dado que la diferencia de presión parcial entre el lado de la fuente de la membrana y el lado del permeado de la membrana es la fuerza motriz, es más fácil transportar un componente gaseoso seleccionado cuando el gas fuente está a una presión elevada y cuando el componente tiene una concentración alta.

La separación se consigue porque las diferencias en las interacciones físicas y/o químicas entre los componentes presentes en una mezcla de gases y el material de la membrana hacen que un componente permee la membrana más rápidamente que el otro o los otros componentes. El componente gaseoso con mayor solubilidad, mayor velocidad de difusión o la capacidad de ionizar o interactuar de otro modo con los componentes de la membrana en las condiciones del proceso es el que se transporta preferentemente a través de la membrana.

Debido a la baja presión y a la baja concentración de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión, la aplicación de procesos de membrana en la postcombustión es uno de los principales retos en la separación de CO<sub>2</sub>. La tecnología de membranas ofrece un mayor rendimiento de separación cuando las mezclas de gases contienen una mayor concentración de CO<sub>2</sub> [34-36]. Debido a la baja presión parcial de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión típicos, se requieren algunas propiedades específicas para las membranas utilizadas en los procesos de captura de CO<sub>2</sub> después de la combustión: estas especificaciones incluyen una alta permeabilidad al CO<sub>2</sub>, una alta selectividad para el CO<sub>2</sub>, una alta estabilidad térmica y química, resistencia a la plastificación, resistencia al envejecimiento, rentabilidad y bajo coste de producción para los diferentes módulos de membrana [36, 37].

Los procesos de separación por membrana tienen varias ventajas sobre otras tecnologías de separación de CO<sub>2</sub>. El equipo de proceso necesario es muy sencillo, compacto, relativamente fácil de manejar y controlar, y fácil de ampliar. Al igual que los adsorbentes, se afirma que las membranas pueden ofrecer procesos de captura de bajo consumo energético. Otras ventajas son que el sistema de captura ocupa poco espacio y que su diseño modular puede permitir un funcionamiento flexible. La energía necesaria para la recuperación de CO<sub>2</sub> mediante procesos de membrana depende de la pureza objetivo, la composición de los gases de combustión y la selectividad de la membrana para el CO<sub>2</sub> [36].

Para los procesos de separación de CO<sub>2</sub> se pueden utilizar diferentes tipos de membranas:

- **Membranas inorgánicas:** Las membranas inorgánicas pueden clasificarse en dos según su estructura, a saber, membrana porosa y membrana densa. La membrana inorgánica porosa contiene una fina capa porosa apoyada en un soporte cerámico o metálico poroso. La membrana de zeolita es el grupo más importante de membranas inorgánicas debido a su buena estabilidad térmica e hidrotérmica y a sus propiedades únicas de selectividad por tamaño [36, 38, 39]. Otras membranas inorgánicas porosas son el carburo de silicio, el carbono, el vidrio, la circonia, la titanía y la alúmina [36, 40]. Las membranas inorgánicas densas no tienen ningún canal poroso para el transporte de gas y siguen el modelo de difusión de la solución [38]. Este tipo de membranas están formadas por una fina capa de metal, como el paladio y sus aleaciones (por ejemplo, la membrana metálica). Aunque las membranas inorgánicas tienen una gran estabilidad térmica, su selectividad y permeabilidad son muy bajas para la separación de CO<sub>2</sub> [41, 42].

- **Membranas poliméricas:** Las membranas poliméricas se clasifican en gomosas o vítreas teniendo en cuenta la temperatura de funcionamiento relativa a la temperatura de transición vítrea del polímero [28]. Las membranas poliméricas constan de una capa selectiva que generalmente es una película no porosa. El mecanismo de transporte a través de una membrana polimérica es por un modelo de difusión de solución [28, 36]. Los poliacetilenos, la polianilina, los éteres de poliarileno, los poliarilatos, los policarbonatos, las polieterimidias, el óxido de polietileno, las poliimidias, los óxidos de polifenileno, las polipirrolas, las polisulfonas y los grupos amino como las mezclas de polietilenimina, los polimetacrilatos son ejemplos de membranas poliméricas utilizadas para la separación de CO<sub>2</sub> [36, 40]. Aunque las membranas poliméricas tienen varias ventajas, como un bajo coste de producción, un alto rendimiento de separación, facilidad de síntesis, estabilidad mecánica, alta selectividad y permeabilidad para la separación de CO<sub>2</sub>, su estabilidad térmica es muy baja, por lo que su aplicación para la captura de postcombustión es limitada [35, 43].
- **Membranas de matriz mixta:** Muchos materiales poliméricos, como las zeolitas o los tamices moleculares de carbono (CMS), ofrecen propiedades adecuadas para la separación de CO<sub>2</sub>. Las membranas de matriz mixta son una forma bien conocida de mejorar las propiedades de las membranas poliméricas [44]. La combinación de dos materiales con diferente permeabilidad y selectividad ofrece la posibilidad de diseñar una membrana eficiente para la captura de CO<sub>2</sub>. Las membranas de matriz mixta ofrecen propiedades muy atractivas, aunque los retos que quedan son el coste de fabricación, la mejora a escala comercial y su fragilidad [44, 45].
- **Membranas de fibra hueca:** La mayoría de las membranas utilizadas en importantes aplicaciones industriales para la separación de gases son de fibra hueca [36]. Las membranas de fibra hueca asimétrica (como el difluoruro de polivinilideno (PVDF)) con estructuras internas sin piel son prometedoras para la separación y absorción de CO<sub>2</sub> en la membrana gas-líquido por su alta permeabilidad y baja resistencia a la transferencia de masa. Además, este proceso puede obtener eficiencias de adsorción significativamente mayores debido a la superficie mucho mayor para la interfaz gas-líquido en comparación con los procesos convencionales de absorción de gas [36, 46, 47].

### Bucle químico

Los procesos de bucle químico se basan en reacciones químicas que tienen lugar en dos reactores diferentes y en un sólido reactivo que circula entre los reactores, de ahí el nombre de bucle. Se están estudiando o aplicando a pequeña escala diferentes procesos de bucle químico para su aplicación a la captura de CO<sub>2</sub>. Todos ellos parecen alternativas atractivas a otros sistemas de captura de CO<sub>2</sub>, principalmente debido a la menor penalización energética potencial y al bajo coste [48, 49].

La combustión química en bucle (CLC: Chemical Looping Combustion) es un enfoque que suele situarse en la categoría de los oxcombustibles. Utiliza un portador sólido, normalmente un óxido metálico, que es capaz de adsorber el oxígeno del aire y liberarlo en presencia de un combustible gaseoso como el gas natural. Por lo tanto, se producen bucles de combustión química continua entre el oxígeno puro y el combustible.

El bucle químico también puede aplicarse en un modo de precombustión, como reformado químico en bucle, a menudo denominado CLR (Chemical Looping Reforming). El CLR difiere del CLC en que

se opera en condiciones subestequiométricas (es decir, no se añade suficiente aire al reactor de aire para oxidar completamente el combustible). Además, se añade vapor al reactor de combustible junto con el combustible. El resultado del CLR es  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  y  $H_2O$  [50].

El bucle de carbonato cálcico, también conocido como "ciclo de bucle" o tecnología de "bucle de carbonato", puede utilizarse como solución de captura de  $CO_2$  tras la combustión. Los gases de combustión se introducen en un carbonizador con óxido de calcio ( $CaO$ , o cal) que reacciona con el  $CO_2$  de los gases de combustión para formar carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ). Tras reaccionar con el  $CO_2$  durante varios ciclos, el  $CaO$  pierde su capacidad de reaccionar con el  $CO_2$  y suele convertirse en residuo. Sin embargo, el sorbente gastado podría sustituir parcialmente al  $CaCO_3$ , la principal materia prima en la fabricación de cemento [27]. Dado que el sorbente usado no necesitaría ser calcinado en el horno (liberando  $CO_2$  para formar  $CaO$ ), su uso como sustituto de la piedra caliza en el cemento reduciría las emisiones de  $CO_2$  procedentes de la calcinación, que suponen más del 50% de las emisiones totales de  $CO_2$  del proceso de producción de cemento. Además, el uso del sorbente usado en lugar de la piedra caliza para la producción de cemento contribuiría a la conservación de los recursos naturales de piedra caliza [27]. Este proceso, en fase de desarrollo, se considera una tecnología prometedora para el sector energético.

Otro proceso, llamado reformado mejorado por sorción (SER), también utiliza  $CaO$  como absorbente [27, 51]. El combustible (gas natural o syngas de un gasificador) y el vapor se introducen en el carbonizador (o reformador) y el  $CaO$  absorbe el  $CO_2$  para convertirlo en  $CaCO_3$ , que a su vez se transfiere al calcinador (o cámara de combustión). Aquí se añade aire u oxígeno, posiblemente con algo de combustible, y se calcina a  $CaO$ , que se devuelve al carbonador con la adición de calor. El resultado del carbonizador es un gas de síntesis rico en  $H_2$  y, del calcinador, un gas de escape rico en  $CO_2$  [51]. El hidrógeno puede utilizarse como combustible o para la producción de electricidad. Esta versión del bucle de calcio puede considerarse una solución de pre-combustión.

### **Separación criogénica**

El método criogénico de separación utiliza bajas temperaturas para la condensación, separación y purificación del  $CO_2$  de los gases de combustión. Los componentes pueden separarse mediante una serie de pasos de compresión, enfriamiento y expansión, lo que permite la producción directa de  $CO_2$  líquido que puede almacenarse o secuestrarse a alta presión mediante el bombeo de líquido. Esta tecnología es relativamente sencilla, ya que no requiere disolventes ni otros componentes, y puede ampliarse fácilmente para su utilización a escala industrial [44]. Las principales desventajas son las grandes cantidades de energía necesarias para proporcionar refrigeración y la solidificación del  $CO_2$  a baja temperatura, lo que provoca varios problemas operativos.

Las investigaciones muestran que la separación criogénica es más rentable cuando el gas de alimentación está disponible a alta presión. Por lo tanto, la separación criogénica no es la tecnología más adecuada para la postcombustión [44] pero podría ser muy eficaz para una corriente de separación con alta concentración de  $CO_2$ , como la oxicomustión.

### **Captura y almacenamiento de carbono (CCS: carbon capture and storage)**

#### **Lista de actividades de CCS en Australia**

Australia ratificó el Acuerdo de París el 10 de noviembre de 2016 y se ha comprometido a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero entre un 26 y un 28% por debajo de los niveles de

2005 para 2030. En 2020, el Gobierno australiano publicó *Technology Investment Roadmap: First Low Emissions Technology Statement* en la que la CCS se identificó como una de las tecnologías prioritarias de bajas emisiones. El Gobierno australiano está desarrollando un nuevo método que incentiva el desarrollo y la adopción de la tecnología CCS en la industria. En marzo de 2021, el Gobierno australiano ofreció 50 millones de dólares para apoyar proyectos de captura, uso y almacenamiento de carbono y 6 empresas se repartieron el fondo [52]. En abril de 2021 anunció una inversión adicional de 263,7 millones de dólares para apoyar el desarrollo de proyectos y centros de CCS/CCUS [53]. Tabla 18 ofrece un resumen de las actividades de CCS en curso en Australia.

Tabla 18 Lista de actividades de CCS en curso en Australia

Nombre del proyecto	Breve descripción del proyecto
<b>Inyección de dióxido de carbono Gorgon [54]</b>	En el proyecto Gorgon LNG de Chevron Australia, el CO <sub>2</sub> se separa del flujo de gas natural, se comprime en las instalaciones situadas en la isla de Barrow y, a continuación, se conduce por una tubería a los pozos de inyección de CO <sub>2</sub> de la isla, donde se inyecta en las profundidades del subsuelo. La capacidad de almacenamiento de CO <sub>2</sub> es de 3,4 - 4,0 Mtpa. La inyección entró en funcionamiento en 2019
<b>COCRC<sub>2</sub> Centro Internacional de Pruebas de Otway (antes Centro Nacional de Investigación de Otway) [55]</b>	El centro alberga el Proyecto Otway, el primer proyecto de almacenamiento geológico de CO <sub>2</sub> en Australia y es uno de los mayores laboratorios de almacenamiento de CO <sub>2</sub> del mundo. Desde su puesta en marcha en 2008, se inyectaron más de 80.000 toneladas de CO <sub>2</sub> en un yacimiento de gas agotado y en formaciones salinas en las dos primeras etapas del proyecto. En la actualidad, el proyecto de la fase 3 se centra en el desarrollo y la comercialización de tecnologías de control y verificación del subsuelo de próxima generación.
<b>Proyecto de cadena de suministro de energía de hidrógeno (HESC) [56]</b>	El objetivo del HESC es producir y transportar de forma segura hidrógeno líquido limpio desde el valle australiano de Latrobe (Victoria) hasta Kobe (Japón). El proyecto proporcionará una solución innovadora, económicamente viable y respetuosa con el medio ambiente para producir hidrógeno limpio de forma segura, mediante la gasificación del carbón con captura y almacenamiento de carbono (CCS). El proyecto se llevará a cabo en 2 fases: fase piloto y fase comercial. La fase piloto comenzará a funcionar en 2021.
<b>Proyecto CarbonNet [57]</b>	CarbonNet está trabajando para establecer una red de CAC a escala comercial, reuniendo múltiples proyectos de captura de CO <sub>2</sub> en el valle de Latrobe de Victoria, transportando el CO <sub>2</sub> por tuberías e inyectándolo en profundidad en lugares de almacenamiento subterráneo cercanos a la costa en el estrecho de Bass. CarbonNet tiene potencial para capturar, transportar y almacenar cinco millones de toneladas de CO <sub>2</sub> al año, con capacidad para ampliar el almacenamiento según sea necesario. El plazo propuesto para el funcionamiento del proyecto es 2024 para la Decisión Final de Inversión (FID) y 2030 para la explotación del proyecto.
<b>Proyecto CTSCo Surat Basin CCS [52, 58]</b>	El objetivo del proyecto CTSCo Surat Basin CCS es demostrar la viabilidad técnica, la integración y el funcionamiento seguro de la CAC en la cuenca de Surat en Queensland, Australia. El proyecto ha sido financiado para llevar a cabo estudios de diseño de ingeniería frontal. Si se obtienen los permisos reglamentarios y las aprobaciones de financiación de la industria, el proyecto prevé capturar 110.000 toneladas anuales de CO <sub>2</sub> de la central eléctrica de carbón de Millmerran y transportar el CO <sub>2</sub> por camión hasta el lugar de almacenamiento. La primera operación de inyección se producirá en torno a 2023. El gobierno australiano ha aportado hasta 5 millones de dólares al proyecto con cargo al reciente fondo CCUS.

<b>Proyecto Bridgeport Energy Moonie CCUS [59]</b>	El proyecto prevé capturar e inyectar 1 millón de toneladas de CO <sub>2</sub> al año de aquí a 2028 para mejorar la recuperación de petróleo en el yacimiento petrolífero de Moonie (Australia).
<b>Laboratorio Nacional de Geosecuestro (NGL) Australia [60]</b>	El NGL es una instalación de investigación y desarrollo de categoría mundial creada para avanzar en las tecnologías de almacenamiento de carbono. La instalación es una colaboración entre CSIRO, la Universidad de Australia Occidental y la Universidad de Curtin, y se basa en los éxitos de la Alianza de Investigación Energética de Australia Occidental (WA:ERA) con el apoyo del Departamento de Minas y Petróleo de Australia Occidental. Los 48,4 millones de dólares del Fondo de Inversión en Educación del Gobierno se destinan a la construcción de la infraestructura y a la adquisición de equipos de laboratorio para apoyar el primer proyecto emblemático de CCS de Australia, el South West Hub y otros proyectos nacionales e internacionales de CCS.
<b>Investigación sobre la captura postcombustión (PCC) en CSIRO</b>	CSIRO lleva desarrollando y demostrando tecnologías avanzadas de captura post-combustión desde 2007. Se establecieron 3 plantas piloto en Australia y se utilizaron para evaluar las tecnologías de captura de CSIRO. El absorbente CAL008 patentado por CSIRO mostró una gran estabilidad y un bajo consumo de energía en una demostración en una planta piloto de 5000 h. La investigación en curso se centra en la demostración y aplicación de la tecnología en Australia y en el extranjero mediante el compromiso con los proveedores de tecnología y las industrias.
<b>Proyecto CCS de la cuenca de Santos Cooper [52, 61]</b>	El proyecto pretende capturar 1,7 millones de toneladas anuales de CO <sub>2</sub> de la planta de procesamiento de gas de Moomba y reinyectarlas en las mismas formaciones geológicas de la cuenca de Cooper que albergan los recursos de petróleo y gas de la región. Se espera que la decisión final sobre la inversión en el proyecto se tome en 2021. El gobierno australiano ha aportado al proyecto hasta 15 millones de dólares del reciente fondo CCUS.
<b>Centro del Suroeste [62]</b>	El South West Hub de Australia Occidental es una iniciativa de CCS en la que se ha investigado la formación Lesueur como fase de adquisición de datos previa a la caracterización del almacenamiento. Se ha adquirido sísmica en 3D y se han perforado 4 pozos para elaborar modelos geológicos y de simulación detallados. Aunque los resultados son alentadores, siguen existiendo incertidumbres. Se ha elaborado un plan detallado de gestión de la incertidumbre y de adquisición de nuevos datos centrado en un pozo profundo Harvey 5, pero de momento no tiene financiación.
<b>Proyecto de demostración de metano renovable en Wallumbilla [63]</b>	El proyecto pretende demostrar el potencial de producción de metano renovable mediante el uso de hidrógeno y CO <sub>2</sub> renovables a partir de la tecnología de captura directa de aire (DAC) con energía solar.
<b>Carbonatación mineral [52, 64]</b>	Mineral Carbonation International se centra en el desarrollo de tecnologías de carbonatación de minerales que pueden convertir los residuos de CO <sub>2</sub> y minerales en materiales de construcción. La empresa ya ha diseñado y construido tres sistemas de reactores de carbono, incluido su buque insignia, una planta piloto de referencia mundial. Hasta 14,6 millones de dólares se han obtenido del reciente fondo CCUS para la construcción de una planta móvil de demostración que captura y utiliza el CO <sub>2</sub> para producir materiales de fabricación y construcción, como hormigón, placas de yeso y materiales ignífugos en la isla de Kooragang, en Nueva Gales del Sur.
<b>Proyecto de evaluación del almacenamiento de CO<sub>2</sub> en Nueva Gales del Sur [65]</b>	El CINSW, a través del Proyecto de Evaluación de Almacenamiento de CO <sub>2</sub> de Nueva Gales del Sur, ha llevado a cabo una evaluación a nivel estatal para identificar posibles oportunidades de almacenamiento en Nueva Gales del Sur. La campaña de perforación de 2014 en la Cuenca Darling (Etapa 1B) descubrió el primer sitio prospectivo en NSW para el almacenamiento de CO <sub>2</sub> . El CINSW sigue perfeccionando el programa de exploración de la etapa 2 de la cuenca Darling.
<b>Proyecto DeepC Store [66]</b>	El DeepC Store está explorando oportunidades para establecer la primera infraestructura de centro multiusuario a gran escala del hemisferio sur para recibir y almacenar CO <sub>2</sub> de múltiples fuentes e industrias.

<b>Energy Developments Pty Ltd [52]</b>	Hasta 9 millones de dólares para la captura y utilización del CO <sub>2</sub> emitido por la producción de biometano en vertederos de múltiples localidades de Australia para su uso en el curado del cemento.
<b>Corporate Carbon Advisory Pty Ltd [52]</b>	Hasta 4 millones de dólares para la primera demostración en Australia de un proyecto de captura directa de aire (DAC) y almacenamiento para secuestrar geológicamente el CO <sub>2</sub> en un pozo de inyección existente en Moomba, Australia del Sur.
<b>Boral Limited [52]</b>	Hasta 2,4 millones de dólares para un proyecto piloto de captura y uso de carbono para mejorar la calidad de los agregados de hormigón, mampostería y escoria de acero reciclados en New Berrima, Nueva Gales del Sur.

### 3.2.1 Reformado de metano con vapor

El reformado de metano con vapor (SMR: *Steam Methane Reforming*) es la tecnología más extendida y consolidada, disponible comercialmente para la producción de hidrógeno a partir de gas natural a gran escala. En comparación con otros combustibles fósiles (por ejemplo, hidrocarburos ligeros, carbón, etc.), el gas natural, que contiene principalmente metano, es una materia prima rentable para fabricar hidrógeno. Esto se debe a que el metano tiene una elevada relación hidrógeno-carbono (H/C = 4), lo que significa que el rendimiento del hidrógeno es mayor. En la actualidad, casi la mitad del hidrógeno mundial se produce con esta tecnología. En este proceso, el hidrógeno se produce según las dos reacciones siguientes:

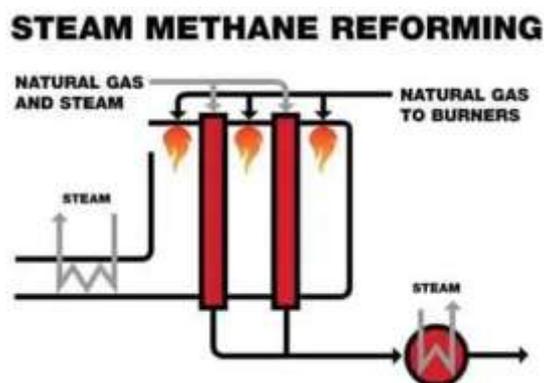


Figura 8 Esquema del reformador de metano con vapor [67].

Como se muestra en la Figura 8, en el SMR el metano reacciona con el vapor en presencia de un catalizador (por ejemplo, catalizadores a base de níquel) a temperaturas (700 - 1000 °C) y presión (3 - 25 bar) para producir principalmente una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (también conocido como syngas). A continuación, el rendimiento de hidrógeno se incrementa aún más al reaccionar el monóxido de carbono con vapor, lo que se conoce como la reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS: *Water-Gas Shift*) (Ecuación 17). Por último, el hidrógeno se separa y purifica mediante un proceso como la absorción por oscilación de presión (PSA: *Pressure Swing Absorption*), la depuración húmeda o la separación por membranas para lograr una alta pureza (por ejemplo, el

99,999%). Si se combina con la tecnología de captura y almacenamiento de carbono (CCS: *Carbon Capture and Storage*), se puede minimizar la emisión de CO<sub>2</sub> generada por el proceso de separación/purificación, lo que conduce a una producción más limpia de hidrógeno, concretamente de hidrógeno azul.

El SMR es actualmente el método de producción de hidrógeno más rentable en cuanto a su coste de capital, con una alta eficiencia del 65 - 75 %. Además, el proceso es económicamente viable para su explotación a gran escala. Según un informe de la AIE [68] publicado en 2020, el coste nivelado de la producción de hidrógeno en 2019 era de 0,7 - 1,6 dólares/kg sin CCS. Con CCS, se estimó en 1,2 - 2,1 US\$/kg-H<sub>2</sub>, lo que se prevé que no cambie significativamente en las próximas décadas (en 2050). Si se compara con el rango de costes de 2019 estimado para el electrolizador (3,2 - 7,7 dólares/kg), la rentabilidad del SMR es evidente. Sin embargo, el coste de producción del reformador puede verse afectado negativamente por el precio del gas natural, así como por la escala del proceso de reformado. En general, el precio del gas natural representa entre el 52 - 68% y el 40% del coste total de las plantas SMR grandes y pequeñas, respectivamente. Por lo tanto, especialmente en regiones como Oriente Medio, el norte de África, Rusia y EE.UU., el coste de producción probablemente siga siendo bajo debido a la disponibilidad de gas natural doméstico de bajo coste, así como al emplazamiento de la CCS [68]. En cuanto a la escala, cuanto más pequeña es la escala, más alto es el coste. Por ejemplo, cuando la escala aumenta unas 10.000 veces (por ejemplo, de 5 kg/h a 50.000 kg/h), el coste aumenta unas 10 veces [69].

Este proceso es bien conocido y se ha establecido a escala industrial, lo que permite una producción importante de hidrógeno en la actualidad. Además, es el método más viable económicamente para la producción de hidrógeno, mucho más rentable en comparación con la tecnología verde emergente, como el electrolizador.

**Tabla 19 Resumen de la tecnología reformado de metano con vapor**

<b>TECNOLOGÍA: REFORMADO DE METANO CON VAPOR</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El reformado de metano con vapor (SMR) es la tecnología más extendida y consolidada, disponible comercialmente, para la producción de hidrógeno a partir de gas natural a gran escala. En comparación con otros combustibles fósiles (por ejemplo, hidrocarburos ligeros, carbón, etc.), el gas natural, que contiene principalmente metano, es una materia prima rentable para fabricar hidrógeno.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Actualmente el coste más bajo para la producción de hidrógeno a gran escala.</li> <li>• Tecnología bien establecida y probada disponible en el ámbito comercial.</li> <li>• Elevada relación H<sub>2</sub>/CO en el gas de síntesis, adecuada para la producción de H<sub>2</sub> en comparación con otros reformados, como el reformado autotérmico y la oxidación parcial.</li> <li>• Requiere menos limpieza que las opciones de pirólisis.</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Emisiones de CO<sub>2</sub> elevadas (requiere CSS o manipulación adicional)</li> <li>• Alto uso de agua por kilogramo de hidrógeno producido para no sólo maximizar la producción vía WGS sino también minimizar la coquización del catalizador</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reactores</li> <li>• Intercambiadores de calor</li> <li>• Calderas</li> <li>• Compresores</li> <li>• Bombas</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Reformado de vapor - Agua, calor, gas natural, catalizador.</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub> (resultante de la etapa de purificación para aumentar la producción de hidrógeno)</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: 700-1000 °C</li> <li>• Presión de funcionamiento: 3-25 bar</li> <li>• Eficiencia energética: 65-75%</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar y demostrar la tecnología CCUS para minimizar las emisiones de CO<sub>2</sub></li> <li>• Desarrollo de un nuevo reactor</li> <li>• Mejorar el diseño de los aparatos y de las instalaciones para conseguir una mayor flexibilidad en el aumento y la reducción de la potencia.</li> <li>• Integrar las fuentes de energía renovables. Por ejemplo, la energía solar térmica o la electrificación con electricidad renovable.</li> <li>• Establecer un tratamiento ambientalmente adecuado de los subproductos de los residuos</li> <li>• Desarrollar sistemas de separación de hidrógeno baratos y eficaces para obtener adecuadamente un hidrógeno de gran pureza para aplicaciones específicas (por ejemplo, pilas de combustible)</li> <li>• Mejorar el diseño de los reactores para dar cabida a reacciones altamente exotérmicas o endotérmicas (por ejemplo, introducción escalonada de reactivos, superficies de transferencia de calor mejor diseñadas, intensificación del proceso, materiales avanzados, monitorización/control de la reacción, pretratamiento de los flujos de residuos).</li> <li>• Desarrollar catalizadores con una mayor tolerancia a las impurezas y a la coquización, así como un alto rendimiento a una temperatura más baja (&lt; 600 °C). Esto último reduce el coste del material de construcción.</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> TRL: 9

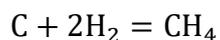
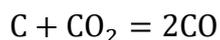
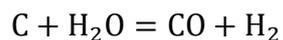
### 3.2.2 Gasificación del carbón

La gasificación es un método para convertir un combustible sólido carbonoso (por ejemplo, el carbón) en gas combustible (por ejemplo, el gas de síntesis), y es un proceso maduro que se ha utilizado comercialmente para la producción de hidrógeno. La química de la gasificación es bastante compleja e implica varias reacciones diferentes, como la combustión, la gasificación y las reacciones en fase gaseosa:

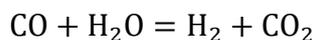
#### Reacciones de combustión:

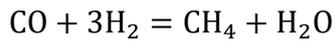


#### Reacciones de gasificación:



#### Reacciones en fase gaseosa:





El gas de salida del gasificador suele contener syngas con una relación H<sub>2</sub>/CO de aproximadamente 2, así como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>. Además, en el gas de producto también hay gases que contienen azufre y nitrógeno, como H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub> y HNC. Para producir un hidrógeno de alta pureza, el gas de producto debe purificarse mediante múltiples procesos de purificación que suelen incluir la eliminación del azufre y el nitrógeno, el desplazamiento del gas de agua y, a continuación, la separación del CO<sub>2</sub> (por ejemplo, PSA – *pressure swing adsorption*).

El hidrógeno producido mediante la gasificación del carbón ha sido utilizado durante muchas décadas por las industrias química y de fertilizantes para la producción de amoníaco. La AIE informó que hay 130 plantas de gasificación de carbón en funcionamiento a nivel mundial, y más del 80% de ellas están en China [68]. Los principales proveedores de gasificadores en el mundo son:

- British Gas: Gasificador Lurgi basado en el diseño de lecho fijo (móvil)
- CB&I (antes ConocoPhillips): Gasificador E-Gas basado en el diseño de flujo de arrastre
- GE Energy: Gasificador Chevron Texaco basado en el diseño de flujo de arrastre
- KBR: Gasificador de transporte basado en un diseño de lecho fluidizado
- Lurgi: Gasificador de ceniza seca basado en el diseño de lecho fijo (móvil)
- Shell: Gasificador de cáscara basado en el diseño de flujo de arrastre
- Siemens: Gasificador Siemens basado en el diseño de flujo de arrastre

Según la AIE [68], el coste del hidrógeno producido a partir de la gasificación del carbón se estima en 1,9 - 2,5 dólares/kg-H<sub>2</sub> sin CCS, que aumenta a 2,1 - 2,6 dólares/kg-H<sub>2</sub> con CCS. Aunque el coste del carbón es en general mucho más barato que el del gas natural, estas cifras son más elevadas en comparación con las del SMR (0,7 - 1,6 US\$/kg-H<sub>2</sub> y 1,2 - 2,1 US\$/kg, respectivamente). Esto se debe a la mayor inversión de capital necesaria para la gasificación del carbón. El carbón es una opción económicamente viable para fabricar hidrógeno a gran escala cuando la demanda de hidrógeno es lo suficientemente grande como para soportar una gran red de distribución y los costes de establecimiento asociados. Por lo tanto, se ve que la gasificación del carbón sería más competitiva que la SMR con un aumento del precio del gas natural [70]. En comparación con la electrólisis (3,2 - 7,7 dólares/kg-H<sub>2</sub>), la gasificación es mucho más económica incluso con la opción de la CCS, y sigue siendo complementaria incluso en 2050, cuando se prevé que el coste de la electrólisis disminuya a 1,3 - 3,3 dólares/kg-H<sub>2</sub>, mientras que la gasificación con CCS se sitúa en 2,2 - 2,5/kg-H<sub>2</sub> [68].

Este proceso se conoce bien y está establecido a escala industrial. En la actualidad, es el segundo método más rentable para producir hidrógeno, seguido del SMR con gas natural, que se prevé que sea similar en 2050. Por lo tanto, esta tecnología desempeñará un papel clave para apoyar la producción mundial de hidrógeno para satisfacer su creciente demanda en todo el mundo. Además, el proceso de gasificación produce el segundo mayor volumen de hidrógeno, seguido de la SMR con gas natural.

Tabla 20 Resumen de la tecnología gasificación del carbón

TECNOLOGÍA: GASIFICACIÓN DEL CARBÓN
-------------------------------------

Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La gasificación es un método para convertir un combustible sólido carbonoso (por ejemplo, el carbón) en gas combustible (por ejemplo, el gas de síntesis), y es un proceso maduro que se ha utilizado comercialmente para la producción de hidrógeno.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso industrial establecido a gran escala;</li> <li>• Carbón es una materia prima económica, más barata que el gas natural;</li> <li>• Gran reserva de recursos de carbón en todo el mundo</li> <li>• Otras sustancias químicas generadas pueden ser útiles como subproductos</li> <li>• Mayor producción de hidrógeno por unidad de carbón en comparación con la pirólisis de carbón</li> <li>• Producto de hidrógeno más limpio que el obtenido por pirólisis de carbón</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Las impurezas del gas de síntesis requieren una mayor limpieza y separación del gas</li> <li>• Baja eficiencia térmica</li> <li>• Produce alquitrán en el gas del producto, lo que provoca un problema de funcionamiento</li> <li>• Requiere CCUS para lograr bajas emisiones de carbono</li> <li>• Emisión intensiva con 20 t-CO<sub>2</sub>/t-H<sub>2</sub>, siendo superior a 9 t-CO<sub>2</sub>/t-H<sub>2</sub> para el SMR [11]</li> <li>• Alto consumo de agua por kilo de hidrógeno producido</li> <li>• Fuerte iniciativa contra el uso del carbón, lo que hace menos atractiva la inversión</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gasificadores de carbón</li> <li>• Cámaras de combustión</li> <li>• Calderas</li> <li>• Catalizadores</li> <li>• Filtros</li> <li>• Ventiladores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Carbón, aire/oxígeno, agua, calor, catalizador</li> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub>, carbón, CH<sub>4</sub>, otros hidrocarburos (depende de la temperatura), H<sub>2</sub>S, COS, NCH, NH<sub>3</sub>, cenizas</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: &gt;700°C</li> <li>• Eficiencia energética: ~63%.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar y demostrar medios eficaces para integrar la captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS) con el fin de lograr emisiones de carbono de cero a bajas.</li> <li>• Desarrollar alternativas al proceso criogénico utilizado para separar la materia prima oxígeno del aire</li> <li>• Mejorar el diseño de los aparatos y de las instalaciones para conseguir una mayor flexibilidad en el aumento y la reducción de la potencia.</li> <li>• Integrar fuentes de energía renovables. Por ejemplo, la energía solar concentrada puede actuar como fuente de energía térmica para el proceso</li> <li>• Establecer un tratamiento ambientalmente adecuado de los subproductos de los residuos</li> <li>• Desarrollar sistemas de separación de hidrógeno baratos y eficaces para obtener un hidrógeno adecuadamente puro para aplicaciones específicas</li> <li>• Mejorar el diseño del reactor para acomodar los productos altamente exotérmicos o reacciones endotérmicas (por ejemplo, introducción escalonada de reactivos, superficies de transferencia de calor mejor diseñadas, intensificación del proceso, materiales avanzados, supervisión/control de la reacción, tratamiento previo de los flujos de residuos)</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> TRL: 9

### 3.2.3 Oxidación parcial (térmica o catalítica)

La oxidación parcial (POX: Partial Oxidation) es una ruta alternativa a la SMR para la producción de hidrógeno. El proceso funciona con una amplia gama de materias primas, desde el combustible gaseoso como el metano hasta el petróleo pesado, así como el combustible sólido carbonoso como el carbón. Cuando se utiliza carbón como materia prima, el proceso también se conoce como gasificación, que se introdujo en la sección 3.2.2. La POX funciona con o sin catalizador, a diferencia de la SMR, en la que el catalizador es obligatorio, y transforma el combustible en syngas, como se muestra en la Figura 9.

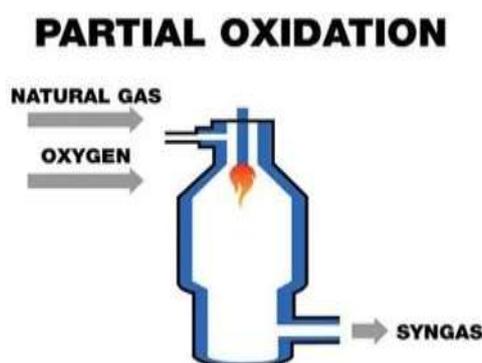


Figura 9 Esquema de la oxidación parcial [67]

Sin catalizador, la reacción se realiza a temperaturas de 1300 - 1500°C y a una presión de 30-80 bares. Con la adición del catalizador (CPOX), se reduce el rango de temperatura de funcionamiento a 700 -1000 °C. La reacción es ligeramente exotérmica, lo que significa que se requiere menos energía que la SMR. Además, el gas de síntesis es producido con una relación H<sub>2</sub>/CO de 2, la cual es adecuada como alimentación para varios procesos de producción química, como la síntesis de metanol para la producción de metanol y la síntesis Fischer-Tropsch para la producción de combustible líquido sintético. Al igual que en el caso de la SMR, el rendimiento y la pureza del hidrógeno pueden aumentarse aún más mediante la reacción WGS y un proceso de purificación posterior (por ejemplo, PSA). Por otro lado, la POX requiere el uso de oxígeno de alta pureza que requiere electricidad como entrada de energía. Debido al uso del oxígeno puro, sufre un alto riesgo de seguridad. Además, cuando se utiliza un catalizador, la eliminación del azufre de la corriente de alimentación es esencial, ya que envenena al catalizador, y afecta a la operatividad de la planta, así como al OPEX. Por otro lado, debido a la naturaleza exotérmica, el control de la temperatura en el lecho del catalizador resulta difícil debido a la formación de coque y puntos calientes.

La eficiencia del POX se sitúa entre el 66 y el 76% [71]. Mirabal [70] estimó el coste del hidrógeno en 12,43 \$/GJ para una planta de 2,83 millones de Nm<sup>3</sup>/día, que es superior al producido a partir de SMR. Sin embargo, cuando se utiliza una materia prima de bajo coste, como el gas de coque o el aceite residual (ambos con un precio inferior al del gas natural), Pardro et al. [72] estimaron que el precio se sitúa en el rango de 6,94 - 9,83 \$/GJ para grandes instalaciones (escala de 1,34 - 2,80 millones de Nm<sup>3</sup>/día) y de 10,73 \$/GJ para una instalación pequeña (escala de 0,27 millones de Nm<sup>3</sup>/día). Al igual que en el caso del SMR, la economía parece más favorable para las operaciones a gran escala.

La POX es relevante al ser un proceso industrial establecido con un tiempo de puesta en marcha rápido y que produce una proporción de gas de síntesis ideal para la síntesis química posterior, como la síntesis de Fisher-Tropsche. El proceso también es capaz de producir hidrógeno si se combina con un proceso de purificación posterior, como el WGS, y con la separación de CO<sub>2</sub>. Además, este proceso podría utilizar una mayor variedad de materias primas de hidrocarburos (incluidas las de bajo coste), a diferencia del SMR.

Tabla 21 Resumen de la tecnología oxidación parcial (térmica o catalítica)

<b>TECNOLOGÍA: OXIDACIÓN PARCIAL (TÉRMICA O CATALÍTICA)</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La oxidación parcial (POX) es una ruta alternativa a la SMR para la producción de hidrógeno. El proceso funciona con una amplia gama de materias primas, desde el combustible gaseoso como el metano hasta el petróleo pesado, así como el combustible sólido carbonoso como el carbón.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se requiere menos limpieza del gas del producto en el vapor, en comparación con la gasificación</li> <li>• La reacción exotérmica, por tanto, no requiere un intercambiador de calor y es más compacta</li> <li>• Rápida puesta en marcha</li> <li>• Produce una proporción ideal de gas de síntesis para la posterior síntesis química, por ejemplo, la producción de metanol, la producción de combustible líquido</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La ración de gas de síntesis ideal para la posterior síntesis química se produce a expensas de menores cantidades de hidrógeno</li> <li>• La manipulación del hollín añade complejidad al proceso</li> <li>• Exotermicidad de la reacción provoca un punto caliente y, por tanto, dificultad el control de la temperatura</li> <li>• Seguridad debida al uso de oxígeno puro</li> <li>• Requiere oxígeno puro, lo que requiere electricidad como entrada de energía adicional</li> <li>• Requiere CCUS para lograr bajas emisiones de carbono</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reformadores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: oxígeno puro, calor (sólo se requiere inicialmente en el caso del sistema catalítico), combustible carbonoso como hidrocarburo líquido, gas natural, etc.</li> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub></li> <li>• Temperatura de funcionamiento: 1300 - 1500 °C para POX y 700 - 1000 °C para CPOX</li> <li>• Presión de funcionamiento: 30- 80bar</li> <li>• Eficiencia energética: 66-76%.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar y demostrar medios eficaces para integrar la captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS) con el fin de lograr emisiones de carbono de cero a bajas.</li> <li>• Mejorar el diseño de los aparatos y de las instalaciones para conseguir una mayor flexibilidad en el aumento y la reducción de la potencia.</li> <li>• Integrar fuentes de energía renovable, como la electricidad renovable procedente de la energía solar y/o eólica.</li> <li>• Establecer un tratamiento ambientalmente adecuado de los subproductos de los residuos</li> <li>• Desarrollar sistemas de separación de hidrógeno baratos y eficaces para obtener un hidrógeno adecuadamente puro para aplicaciones específicas.</li> <li>• Mejorar el diseño de los reactores para dar cabida a reacciones altamente exotérmicas o endotérmicas (por ejemplo, introducción escalonada de reactivos, superficies de transferencia de calor mejor diseñadas, intensificación del proceso, materiales avanzados, monitorización/control de la reacción, pretratamiento de los flujos de residuos).</li> <li>• Catalizador que posee una elevada actividad de reformado y resistencia a la coquización</li> </ul>

<i>Technology readiness level</i>	<b>Tecnología TRL</b> <b>TRL: 4-5 y 9</b> El TRL para la oxidación parcial térmica es 9. La tecnología de oxidación parcial catalítica es mucho menos madura, con un TRL de 4-5.
-----------------------------------	--

### 3.2.4 Reformado autotérmico

El reformado autotérmico (ATR: *AutoThermal Reforming*) es otra ruta alternativa a la SMR para la producción de hidrógeno. Este proceso es una combinación de SMR y CPOX en la que se utiliza vapor y oxígeno como agente reformador de un combustible carbonoso, como se muestra en la Figura 10. La exotermicidad dada por el COPX proporciona la energía necesaria para las reacciones endotérmicas de reformado con vapor, lo que permite auto-sostener el proceso sin necesidad de calor externo. Esta es la ventaja más significativa del ATR sobre el SMR. Normalmente, el ATR funciona a una temperatura de 950 - 1050°C y a una presión de 30 - 50 bares. El rendimiento térmico se sitúa en un rango de 60- 75%, similar al POX pero inferior al SMR.

## AUTOTHERMAL REFORMING

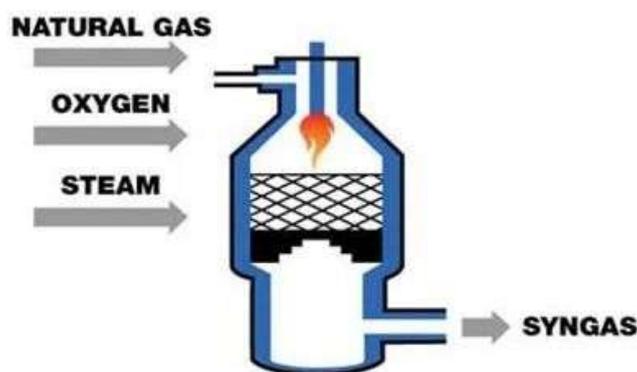


Figura 10 Esquema del reformador autotérmico [67]

Al igual que el POX/COPX, el ATR puede apagarse y ponerse en marcha rápidamente, lo que constituye otra ventaja significativa respecto al SMR. Además, en comparación con POX/CPOX, puede producir una mayor cantidad de hidrógeno, hasta un 65% de contenido de hidrógeno en el gas de síntesis producido.

En términos de coste, el ATR es más rentable comparado con el SMR, especialmente para la producción de hidrógeno azul acoplado a la CCS [73]. De hecho, requiere oxígeno puro y, por tanto, una unidad de separación de aire que requiere electricidad como entrada de energía, al igual que el proceso POX. Sin embargo, su coste relativo disminuye al aumentar la capacidad de producción. Por lo tanto, la ventaja de costes del ATR sobre el SMR aumenta con la escala. El proceso de hidrógeno basado en el ATR sería económicamente viable cuando la escala supere la capacidad de producción de hidrógeno de 200.000 Nm<sup>3</sup>/h [74]. El ATR está disponible comercialmente, y la tecnología la proporcionan Haldor Topsøe, Air Liquid, KBR, Udhe y Johnson Matthey.

El ATR también está disponible comercialmente a gran escala para producir hidrógeno. Actualmente, se está desarrollando el ATR con CCS para el hidrógeno azul, lo que supone un paso importante en la reducción de emisiones. El ATR-CCS es una ruta más rentable y atractiva, en comparación con el SMR-CCS.

Tabla 22 Resumen de la tecnología reformado autotérmico

<b>TECNOLOGÍA: REFORMADO AUTOTÉRMICO</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El reformado autotérmico (ATR) es otra ruta alternativa a la SMR para la producción de hidrógeno. Este proceso es una combinación de SMR y CPOX en la que se utiliza vapor y oxígeno como agente reformador de un combustible carbonoso.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• El calor de la combustión de los combustibles se utiliza para complementar el componente SMR, lo que supone una menor carga de calor parásito</li> <li>• Alta selectividad para el gas de síntesis</li> <li>• Relación flexible H<sub>2</sub>/CO para la producción de gas de síntesis, para la posterior producción de combustibles sintéticos</li> <li>• Mayor cantidad de hidrógeno en el gas de síntesis producido, en comparación con POX/COPX</li> <li>• Temperatura de proceso inferior a la de la oxidación parcial</li> <li>• El SMR y los componentes de combustión están integrados en una sola unidad</li> <li>• Baja en formación carbono/hollín que minimiza la caída de presión y reduce el OPEX</li> <li>• Diseño compacto, ocupa poco espacio en comparación con otros métodos de conversión de combustibles fósiles</li> <li>• Apagado y puesta en marcha rápidos</li> <li>• Más rentable cuando se acopla con la CCS para la producción de hidrógeno azul, en comparación con la SMR</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se requiere un amplio sistema de control</li> <li>• Requiere una unidad de separación de aire para el suministro de oxígeno que requiere electricidad como entrada de energía</li> <li>• Requiere que el CCUS logre bajas emisiones de carbono</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reformadores autotérmicos</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Entradas: Hidrocarburos, oxígeno, vapor, calor</li> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub></li> <li>• Temperatura de operación: &gt;500°C</li> <li>• Eficiencia energética: 60-75%.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar el diseño de los aparatos y de las instalaciones para conseguir una mayor flexibilidad en el aumento y la reducción de la potencia.</li> <li>• Desarrollar y demostrar medios eficaces para integrar la captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS) con el fin de lograr emisiones de carbono de cero a bajas.</li> <li>• Desarrollar sistemas de separación de hidrógeno baratos y eficaces para obtener un hidrógeno adecuadamente puro para aplicaciones específicas</li> <li>• Integrar fuentes de energía renovable, como la electricidad renovable procedente de la energía solar y/o eólica.</li> <li>• Desarrollar diseños de quemadores para una mezcla óptima y catalizadores para hacer frente a graves condiciones de funcionamiento</li> <li>• Catalizador que posee una elevada actividad de reformado y resistencia a la coquización</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> <b>TRL: 9</b>

### 3.3 Producción de hidrógeno a partir de biomasa y residuos

La producción de hidrógeno a partir de la biomasa comienza con el procesamiento de los materiales orgánicos a altas temperaturas, pero sin combustión. Cuando se combina con oxígeno y vapor, la reacción da lugar a monóxido de carbono, dióxido de carbono y gas hidrógeno. Este proceso de gasificación puede tomar el monóxido de carbono que se produce y combinarlo con vapor adicional para producir más hidrógeno y dióxido de carbono, que se recicla a través del ciclo natural de respiración de las plantas y genera más biomasa. Las opciones alternativas pueden incluir agentes biológicos, como las bacterias anaeróbicas o la fermentación, o la pirólisis, que utiliza el mismo proceso de gasificación, pero sin la presencia de oxígeno. Cada uno de estos métodos proporciona gas hidrógeno limpio que puede utilizarse para el almacenamiento de energía o directamente en celdas de combustible.

#### 3.3.1 Reformado de biogás

El biogás se mezcla con vapor en presencia de un catalizador a altas temperaturas (~750°C) y presión moderada para producir syngas. El biogás se obtiene a través de la digestión anaeróbica de la biomasa; por lo tanto, este método se considera un compuesto de producción de hidrógeno biológico y conversión de biomasa.

La biomasa es abundante, se regenera y elimina el dióxido de carbono de la atmósfera, lo que hace que este proceso sea neutro en carbono. El acoplamiento del proceso con el CCUS tiene el potencial de convertirlo en carbono negativo.

Tabla 23 Resumen de la tecnología reformado de biogás

<b>TECNOLOGÍA: REFORMADO DE BIOGÁS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El biogás se mezcla con vapor en presencia de un catalizador a altas temperaturas (~750°C) y presión moderada para producir syngas. El biogás se obtiene a través de la digestión anaeróbica de la biomasa; por lo tanto, este método se considera un compuesto de producción de hidrógeno biológico y conversión de biomasa.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aprovecha el biogás obtenido de la biomasa</li> <li>• Utiliza un proceso de reformado similar al del reformado de metano con vapor</li> <li>• Emisiones de carbono entre cero y bajas</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• El funcionamiento de los sistemas de reformado de metano por vapor para reformar el biogás es ineficiente a pequeña escala</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Quemadores</li> <li>• Sistemas de captura de carbono</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Agua, calor, biogás</li> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub></li> <li>• Temperatura de funcionamiento: ~750°C</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar tecnologías CCUS</li> <li>• Mejorar el proceso de digestión anaeróbica</li> <li>• Desarrollar tecnologías de separación de metano/CO<sub>2</sub></li> <li>• Optimizar los parámetros de funcionamiento, como las características del catalizador, la</li> </ul>

	<p>temperatura, el rendimiento y la concentración</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar el diseño del reactor y del proceso para lograr una mayor eficiencia energética</li> <li>• Integrar las fuentes de energía renovables. Por ejemplo, la energía solar concentrada puede actuar como fuente de energía térmica para el proceso</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL:</b> 8-9</p> <p>*El TRL de este método varía en función del proceso.</p>

### 3.3.2 Gasificación de biomasa y residuos

La gasificación de la biomasa para la producción de hidrógeno implica la conversión termoquímica de la biomasa (como los residuos agrícolas y forestales) con una cantidad controlada de vapor y oxígeno, en gas de síntesis a temperaturas superiores a ~700°C. A continuación, se produce la reacción de cambio de gas a agua para aumentar el rendimiento y la concentración de hidrógeno.

La biomasa es abundante, se regenera y elimina el dióxido de carbono de la atmósfera, lo que hace que este proceso sea neutro en carbono. El acoplamiento del proceso con el CCUS tiene el potencial de convertirlo en carbono negativo. También es posible el tratamiento simultáneo de los residuos municipales.

Tabla 24 Resumen de la tecnología gasificación de biomasa y residuos

<b>TECNOLOGÍA: GASIFICACIÓN DE BIOMASA Y RESIDUOS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La gasificación de la biomasa para la producción de hidrógeno implica la conversión termoquímica de la biomasa (como los residuos agrícolas y forestales) con una cantidad controlada de vapor y oxígeno, en gas de síntesis a temperaturas superiores a ~700°C. A continuación, se produce la reacción de cambio de gas a agua para aumentar el rendimiento y la concentración de hidrógeno.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso industrial establecido</li> <li>• Utiliza los residuos agrícolas y forestales</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La acumulación de escoria y alquitrán exige la integración de maquinaria adicional en los procesos de gasificación convencionales</li> <li>• Libera dióxido de carbono (se podría emplear la CAC o una manipulación posterior para que el proceso sea negativo en cuanto a las emisiones de carbono) - por lo demás, es neutro en cuanto a las emisiones de carbono</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Quemadores</li> <li>• Sistemas de captura de carbono</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Biomasa, aire, oxígeno y/o vapor</li> <li>• Subproductos: Dióxido de carbono</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: 500 a 1400 °C</li> <li>• Eficiencia energética: ~52%.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Abordar los retos que plantea la comprensión de las características de las diferentes materias primas de la biomasa y la manipulación del proceso (debido a las altas temperaturas requeridas)</li> <li>• Optimizar los sistemas para diferentes materias primas de biomasa</li> <li>• Mejorar la depuración de los gases</li> <li>• Intensificar el proceso (reducir el número de pasos)</li> <li>• Integrar fuentes de energía renovables. Por ejemplo, la energía solar concentrada puede actuar como fuente de energía térmica para el proceso</li> </ul>

Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> <b>TRL: 6-7 y 9</b> El TRL de esta tecnología varía en función de la materia prima: TRL 9 para la biomasa leñosa y TRL 6-7 para los residuos sólidos urbanos.
----------------------------	---

### 3.3.3 Pirólisis de biomasa y residuos

La pirólisis de la biomasa es la descomposición térmica de la biomasa en un entorno no oxidante para producir predominantemente biocarbón, líquido de pirólisis y gas de síntesis. La composición depende de las condiciones de funcionamiento y del tipo de materia prima. La elección del catalizador altera el rendimiento de hidrógeno en el componente gaseoso a diferentes temperaturas. Cuando se emplea el reformado de líquidos derivados de la biomasa, la adición de vapor o la oxidación da lugar a un reformado de vapor y produce una corriente de gas de síntesis.

La biomasa es abundante, se regenera y elimina el dióxido de carbono de la atmósfera, lo que hace que este proceso sea neutro en carbono. El acoplamiento del proceso con el CCUS tiene el potencial de convertirlo en carbono negativo. También es posible el tratamiento simultáneo de los residuos municipales.

Tabla 25 Resumen de la tecnología pirólisis de biomasa y residuos

<b>TECNOLOGÍA: PIRÓLISIS DE BIOMASA Y RESIDUOS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La pirólisis de la biomasa es la descomposición térmica de la biomasa en un entorno no oxidante para producir predominantemente biocarbón, líquido de pirólisis y gas de síntesis. La composición depende de las condiciones de funcionamiento y del tipo de materia prima. La elección del catalizador altera el rendimiento de hidrógeno en el componente gaseoso a diferentes temperaturas.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Con la mejora y la estabilización, el líquido de pirólisis puede utilizarse como sustituto de los combustibles fósiles, o utilizarse para el reformado de líquidos derivados de la biomasa</li> <li>• Requisitos de temperatura más bajos</li> <li>• El biocarbón puede utilizarse en la gasificación de la biomasa o para fertilizar el suelo agrícola</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja eficiencia térmica debido al alto contenido de humedad de la biomasa que debe ser secada</li> <li>• Produce una cantidad significativa de alquitrán en el gas del producto</li> <li>• Importantes necesidades de recursos para recoger y transportar la biomasa a la planta para su pirólisis.</li> <li>• Produce dióxido de carbono (requiere CCUS)</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalizadores</li> <li>• Calentadores</li> <li>• Sistemas de Captura de Carbono</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Biomasa, agua</li> <li>• Subproductos: dióxido de carbono, carbón vegetal sólido (biochar)</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: &gt;500°C</li> <li>• Eficiencia energética: 35-50%.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la modelización y las simulaciones de los efectos del calor, la masa y el momento junto con la cinética</li> <li>• Minimizar la formación de aceite de pirólisis y mejorar la producción de H<sub>2</sub></li> <li>• Miniaturización y movilización del proceso (desarrollo de unidades portátiles)</li> </ul>

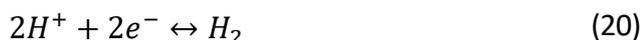
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Integrar fuentes de energía renovables. Por ejemplo, la energía solar concentrada puede actuar como fuente de energía térmica para el proceso</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> ~ TRL*: 5-8 *El TRL de esta tecnología varía en función de la materia prima: TRL 7-8 para la biomasa leñosa y TRL 5-7 para los residuos sólidos urbanos.

### 3.4 Producción biotecnológica de hidrógeno

Varios microorganismos pueden generar hidrógeno a través de sus vías metabólicas. Algunos organismos fotosintéticos, como las cianobacterias y las algas verdes, producen H<sub>2</sub> o indirectamente a partir del agua, mientras que las bacterias foto y oscuras fermentadoras producen H<sub>2</sub> mediante la oxidación de sustratos orgánicos. La producción biológica de hidrógeno es el resultado de la eliminación de reductores catalizada por dos familias de enzimas, las hidrogenasas y las nitrogenasas [75-77]. El complejo de la nitrogenasa cataliza la reducción del gas N<sub>2</sub> a amoníaco (ecuación 19) [76, 78]:



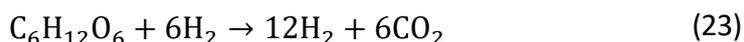
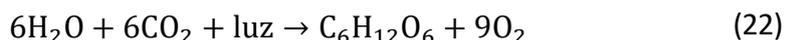
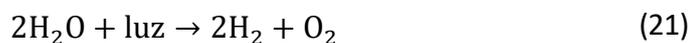
En ausencia de N<sub>2</sub>, el flujo de electrones se dirige a la generación de hidrógeno. Las hidrogenasas catalizan la formación de hidrógeno molecular (ecuación 20) [75]:



Se trata de una reacción reversible (ecuación 20). Las hidrogenasas de absorción consumen H<sub>2</sub> en presencia de aceptores de electrones, algunas hidrogenasas producen H<sub>2</sub> en presencia de donantes de electrones de bajo potencial redox, y las hidrogenasas bidireccionales pueden catalizar ambas reacciones dependiendo de las condiciones ambientales [76]. La mayoría de las hidrogenasas descritas son proteínas hierro-azufre con dos átomos de metal (NiFe o FeFe) en sus sitios activos [75].

#### 3.4.1 Biofotólisis directa e indirecta

Algunas cianobacterias y algas verdes pueden producir H<sub>2</sub> a partir del agua mediante biofotólisis directa (ecuación 21) o indirecta (ecuación 22 y 23) [79].



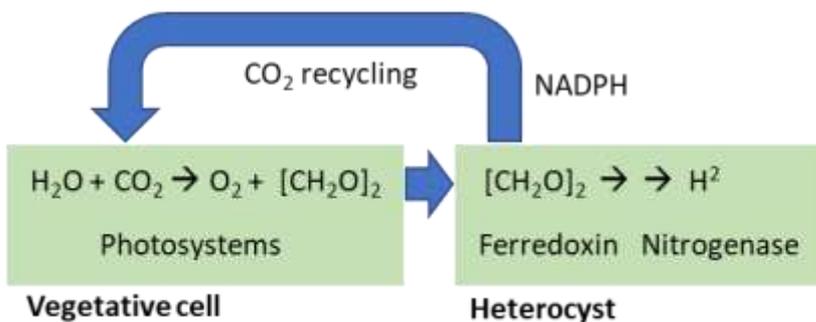
La generación de H<sub>2</sub> a través de la biofotólisis es discontinua porque el subproducto O<sub>2</sub> inhibe la actividad de la hidrogenasa. Por lo tanto, las reacciones de producción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> deben estar separadas espacial o temporalmente. En la fotólisis indirecta de las cianobacterias heteróclitas (como Anabaena), la producción de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> ocurre en las células vegetativas y la producción de H<sub>2</sub> ocurre en heteróclitos espacialmente separados por la actividad de la nitrogenasa bajo inanición de

N<sub>2</sub> [79-81]. Algunas cianobacterias no heterocíticas logran la separación temporal mediante ciclos día-noche. En algunas algas verdes (por ejemplo, *Chlamydomonas reinhardtii*), la privación de azufre resulta en la producción temporal de H<sub>2</sub> en la luz a través de la inhibición de la fotosíntesis oxigénica. Se ha informado de la producción continua de H<sub>2</sub> en un fotobiorreactor de dos etapas, que combinaba una fase aeróbica limitada por el azufre y una fase anaeróbica de producción de H<sub>2</sub> [82].

**A) Direct biophotolysis**



**B) Indirect biophotolysis in heterocystous nitrogen fixing cyanobacteria**



**C) Indirect biophotolysis in non-heterocystous nitrogen fixing cyanobacteria**

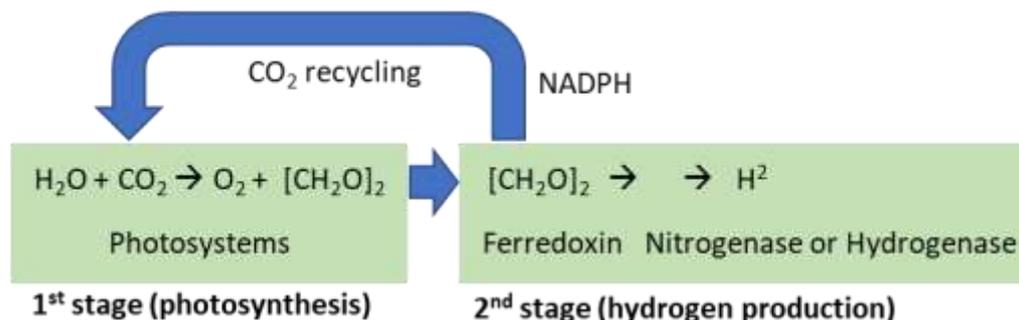


Figura 11 Biofotólisis directa (A), biofotólisis indirecta en cianobacterias heterocísticas (B) y no heterocísticas (C) fijadoras de nitrógeno (Adaptado de [79]).

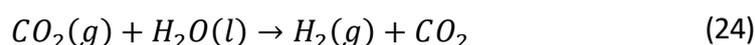
Tabla 26 Resumen de la tecnología biofotólisis directa e indirecta

TECNOLOGÍA: BIOFOTÓLISIS DIRECTA E INDIRECTA	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El hidrógeno es producido por algunas cianobacterias y algas verdes por biofotólisis. Este proceso es discontinuo, porque el subproducto O <sub>2</sub> inhibe la actividad de la hidrogenasa. En la fotólisis indirecta de las cianobacterias heterocíticas (como <i>Anabaena</i> ), la producción de C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ocurre en las células vegetativas y la producción de H <sub>2</sub> ocurre en heterocitos espacialmente separados por la actividad de la nitrogenasa bajo inanición de N <sub>2</sub> [79-81].

Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de H<sub>2</sub> a partir del agua</li> <li>• No necesita donantes de electrones orgánicos (sólo CO<sub>2</sub>)</li> <li>• Mayor eficiencia de conversión de la luz solar que con las plantas</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso discontinuo</li> <li>• Bajos índices de producción</li> <li>• Inhibición del producto final por el O<sub>2</sub></li> <li>• O<sub>2</sub> en el gas del producto puede causar peligro de incendio</li> <li>• Competencia con otras vías</li> <li>• Regulación del transporte de electrones por la no disipación del gradiente de protones Las células microbianas da sombra a otras células</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocatalizadores</li> <li>• Fotobiorreactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Realizado por cianobacterias y algas</li> <li>• Insumos: agua, luz solar</li> <li>• Subproductos: O<sub>2</sub></li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar fotobiorreactores baratos</li> <li>• Mejora de la cepa mediante ingeniería metabólica</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL: 1-2</b></p>

### 3.4.2 Reacción de desplazamiento de agua-gas

Algunas bacterias y arqueas fotoheterótrofas generan H<sub>2</sub> a través de la vía de reacción de cambio de gas a agua, utilizando el CO como única fuente de energía para la generación de ATP con la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> (Ecuación 24) [86, 88].



La reacción es termodinámicamente muy favorable [86] y puede ocurrir tanto en la luz como en la oscuridad. Sin embargo, el H<sub>2</sub> no se acumula en la luz debido a la oxidación del H<sub>2</sub> por las hidrogenasas de captación para apoyar la fijación del CO<sub>2</sub> [89]. La reacción de cambio de gas a agua podría utilizarse potencialmente para tratar el gas de síntesis (CO+H<sub>2</sub>) derivado, por ejemplo, de la gasificación de la biomasa o para eliminar el CO de las corrientes de gas antes de su uso en las pilas de combustible [88-90].

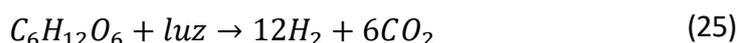
Tabla 27 Resumen de la tecnología reacción de desplazamiento agua-gas

<b>TECNOLOGÍA: REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO AGUA-GAS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Algunas bacterias y arqueas fotoheterótrofas generan H <sub>2</sub> a través de la vía de reacción de cambio de gas a agua, utilizando el CO como única fuente de energía para la generación de ATP con la producción de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> .
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas,	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede eliminar el CO (por ejemplo, de las corrientes de gas)</li> <li>• Tasas de producción relativamente altas</li> <li>• No se necesita luz</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p>

otros	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CO<sub>2</sub> presente en el gas del producto</li> <li>• Baja transferencia de masa</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biorreactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Realizado por algunas bacterias y arqueas fotoheterótrofas</li> <li>• Entradas: CO<sub>2</sub> y agua</li> <li>• Subproductos: Dióxido de carbono</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la transferencia de masa</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL: 9</b></p>

### 3.4.3 Fotofermentación

En la fotofermentación, los microorganismos oxidan los compuestos orgánicos con la energía de la luz a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (Ecuación 25) [77, 85-87, 81].



A diferencia de la fermentación oscura, la fotofermentación permite la oxidación completa de los carbohidratos a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, ya que los microorganismos utilizan la luz para superar las restricciones termodinámicas a las que se enfrenta la fermentación oscura. Por lo tanto, la fotofermentación tiene un mayor rendimiento teórico de H<sub>2</sub> que la fermentación en la oscuridad, pero las tasas de producción de H<sub>2</sub> suelen ser menores [87].

La fotofermentación es llevada a cabo por bacterias fotoheterótrofas y bacterias púrpuras no azufradas. La fotofermentación por parte de algunas bacterias púrpuras no azufradas se produce en condiciones de deficiencia de nitrógeno facilitada por las nitrogenasas [86, 92, 93]. Las tasas de fotofermentación están influenciadas por la intensidad y la longitud de onda de la luz, la concentración y la relación C/N de los sustratos orgánicos, las especies microbianas, el pH y la temperatura [81, 94]. La fotofermentación podría utilizarse para producir hidrógeno a partir de aguas residuales u otros residuos orgánicos con la luz solar como fuente de energía.

Tabla 28 Resumen de la tecnología fotofermentación

<b>TECNOLOGÍA: FOTOFERMENTACIÓN</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	En la fotofermentación, los microorganismos oxidan los compuestos orgánicos con la energía de la luz a H <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> .

<p>Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros</p>	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Podría utilizarse en aguas residuales o en aguas que no pueden utilizarse para beber o para la agricultura</li> <li>• Producción de H<sub>2</sub> a partir de diversos hidratos de carbono y residuos orgánicos</li> <li>• Puede oxidar los ácidos orgánicos</li> <li>• Conversión casi completa del sustrato en biohidrógeno</li> <li>• Puede extraer hidrógeno adicional de los efluentes de la fermentación oscura</li> <li>• Alto rendimiento de H<sub>2</sub>, tasas de producción relativamente altas</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• CO<sub>2</sub> y trazas de H<sub>2</sub>S presentes en el gas del producto</li> <li>• Luz necesaria</li> <li>• Discontinuo si no está iluminado</li> <li>• Se necesitan grandes superficies</li> <li>• El oxígeno inhibe la producción de hidrógeno</li> <li>• Variabilidad de funcionamiento en función del suministro de irradiación solar</li> <li>• Normalmente es necesario convertir los sustratos complejos en una mezcla de ácidos carboxílicos y alcoholes antes de la producción de H<sub>2</sub> por fotofermentación</li> <li>• Tratamiento de efluentes necesario</li> <li>• Baja eficiencia de conversión de la energía luminosa</li> <li>• Las células microbianas dan sombra a otras células</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocatalizadores</li> <li>• Fotobiorreactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Entradas: Materia orgánica (hidrocarburos), agua, luz solar</li> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente</li> <li>• Eficiencia energética: &lt;10%.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar fotobiorreactores baratos</li> <li>• Mejora de la cepa mediante ingeniería metabólica</li> <li>• Investigar la sustitución de la nitrogenasa por la enzima hidrogenasa</li> <li>• Superar la baja tasa de producción de hidrógeno</li> <li>• Superar la baja eficiencia de la conversión solar en hidrógeno</li> </ul>
<p>Technology readiness level</p>	<p><u>Tecnología TRL</u> TRL: 4-6</p>

### 3.4.4 Fermentación oscura

En la fermentación oscura, microorganismos como las bacterias oxidan la materia orgánica para producir gas hidrógeno en ausencia de luz (ecuación 26) [79, 86, 87, 91, 95, 96].



La fermentación oscura da lugar a una oxidación incompleta debido a las restricciones termodinámicas y, por tanto, los rendimientos de H<sub>2</sub> resultantes son relativamente bajos. Sin embargo, las tasas de producción de H<sub>2</sub> pueden ser altas [87]. Las bacterias pueden ser modificadas para aumentar su actividad metabólica y conseguir una mayor tasa de producción de hidrógeno. Sin embargo, el uso de microorganismos modificados genéticamente (OMG) requeriría un sistema cerrado en los países en los que el uso de OMG en sistemas abiertos no está permitido.

La fermentación oscura da lugar a una oxidación incompleta debido a las restricciones termodinámicas y, por tanto, los rendimientos de H<sub>2</sub> resultantes son relativamente bajos. Sin embargo, las tasas de producción de H<sub>2</sub> pueden ser altas [87]. Las bacterias pueden ser modificadas para aumentar su actividad metabólica y conseguir una mayor tasa de producción de hidrógeno. Sin embargo, el uso de microorganismos modificados genéticamente (OMG) requeriría un sistema cerrado en los países en los que el uso de OMG en sistemas abiertos no está permitido.

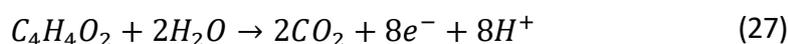
La fermentación oscura permite la producción de hidrógeno utilizando biomasa (por ejemplo, residuos orgánicos) como materia prima, sin necesidad de exponerse a la luz solar. Los biorreactores de fermentación oscura podrían transportarse para la generación de hidrógeno in situ.

Tabla 29 Resumen de la tecnología fermentación oscura

<b>TECNOLOGÍA: FERMENTACIÓN OSCURA</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	En la fermentación oscura, microorganismos como las bacterias oxidan la materia orgánica para producir gas hidrógeno en ausencia de luz.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor huella que los métodos dependientes de la luz</li> <li>• Puede utilizar una variedad de recursos de residuos</li> <li>• No se necesita luz para que se produzca el proceso</li> <li>• Diseño sencillo del reactor</li> <li>• Funciona sin requerir condiciones anaeróbicas estrictas</li> <li>• Los biocatalizadores son baratos y biodegradables.</li> <li>• El proceso se produce a temperatura y presión ambiente</li> <li>• Sistemas de transporte para la generación de hidrógeno in situ</li> <li>• Altas tasas de producción de H<sub>2</sub></li> <li>• Se puede producir H<sub>2</sub> junto con compuestos de alto valor (por ejemplo, ácido glucogénico y 1,3-propanediol)</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Las bacterias deben mantenerse en condiciones de supervivencia</li> <li>• El aumento del rendimiento requiere una presión parcial de H<sub>2</sub> muy baja para superar las restricciones termodinámicas</li> <li>• Los microbios que consumen H<sub>2</sub> deben ser suprimidos de forma efectiva para asegurar que se pueda obtener un rendimiento de H<sub>2</sub> cosechable</li> <li>• Oxidación incompleta de los materiales orgánicos a H<sub>2</sub> bajo rendimiento de H<sub>2</sub></li> <li>• CO<sub>2</sub> y trazas de H<sub>2</sub>S presentes en el gas del producto</li> <li>• Tratamiento de efluentes necesario</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocatalizadores</li> <li>• Biorreactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Realizado por microorganismos heterótrofos como las bacterias</li> <li>• Insumos: Agua, materia orgánica (biomasa)</li> <li>• Subproductos: Dióxido de carbono, H<sub>2</sub>S</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar el rendimiento del hidrógeno</li> <li>• Mejorar la tasa de producción</li> <li>• Ingeniería metabólica de bacterias para mejorar el rendimiento o suprimir la actividad de las bacterias consumidoras de hidrógeno</li> <li>• Optimización de las condiciones y pruebas de solidez</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> TRL: 5-7

### 3.4.5 Celdas de combustible microbianas asistidas electroquímicamente

Las celdas de combustible microbianas (MFC, por sus siglas en inglés Microbial Fuel Cell) utilizan microorganismos como catalizadores para generar corriente eléctrica mientras oxidan donantes de electrones orgánicos o inorgánicos. En las celdas de combustible microbianas, los electrones liberados por los donantes de electrones se canalizan hacia los ánodos, que actúan como aceptores de electrones (Figura 12). Desde los ánodos, los electrones pasan a través de un circuito eléctrico externo hasta el cátodo, produciendo así corriente eléctrica. Una modificación de una MFC, denominada MFC asistida electroquímicamente (es decir, EAMFC: Electrochemically Assisted Microbial Fuel Cells) facilita la oxidación de los compuestos orgánicos en la cámara anódica (ecuación 27) y produce hidrógeno en el cátodo (ecuación 28) [97-100].



El voltaje aplicado requerido para la EAMFC es sustancialmente menor (~300 - 410 mV con acetato como donante de electrones) que el requerido para la electrólisis del agua (1800 - 2000 mV). El voltaje aplicado ayuda a superar la barrera energética de la producción de H<sub>2</sub> a partir de ácidos orgánicos [100]. Las EAMFC pueden utilizarse potencialmente para tratar el efluente de los biorreactores de fermentación oscura [98-102].

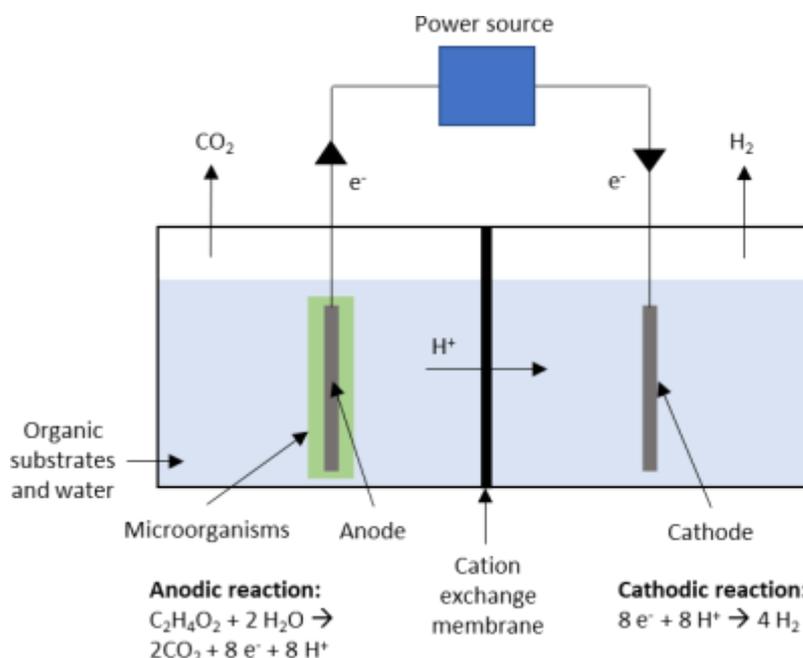


Figura 12 Un esquema simplificado de una celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente (EAMFC) que produce H<sub>2</sub> a partir de donantes de electrones orgánicos (con acetato como ejemplo) (Adaptado de [99]).

Tabla 30 Resumen de la tecnología celdas de combustible microbianas asistidas electroquímicamente

Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Las celdas de combustible microbianas (MFC) utilizan microorganismos como catalizadores para generar corriente eléctrica mientras oxidan donantes de electrones orgánicos o inorgánicos.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede utilizar ácidos orgánicos</li> <li>• Maximiza el rendimiento de hidrógeno a partir de la materia prima (alto rendimiento de H<sub>2</sub>)</li> <li>• Utiliza efluentes de fermentación oscura no tratados (que de otro modo requerirían una mayor manipulación o supondrían un peligro para el medio ambiente)</li> <li>• Los biocatalizadores son baratos y biodegradables</li> <li>• Podría utilizar residuos orgánicos como sustrato</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los productos orgánicos complejos deben ser hidrolizados antes de ser utilizados en la EAMFC</li> <li>• CO<sub>2</sub> presente en el gas del producto</li> <li>• Baja eficiencia</li> <li>• Bajos índices de producción de H<sub>2</sub></li> <li>• Retos de la ampliación</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocatalizadores</li> <li>• Biorreactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conducido por microorganismos anodófilos</li> <li>• Insumos: Materia orgánica (biomasa), agua, electricidad</li> <li>• Subproductos: Dióxido de carbono</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar los índices de producción de H<sub>2</sub></li> <li>• Mejorar el diseño de la EAMFC</li> <li>• Aumento de la escala</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL: 2-4</b></p>

### 3.4.6 Fermentación oscura seguida de fotofermentación

Debido a la oxidación incompleta de los donantes de electrones orgánicos durante la fermentación oscura, el proceso unitario se combina a menudo con otros procesos biológicos unitarios para producir hidrógeno adicional u otros productos de valor añadido a partir de los ácidos orgánicos producidos durante la fermentación oscura. Una opción para un proceso híbrido es el uso de procesos de fermentación oscura y fotofermentación de forma secuencial en una serie de reactores (Figura 13). El híbrido de la fermentación oscura y la fotofermentación permite la extracción de hidrógeno adicional a partir de los efluentes del proceso típico de fermentación oscura y, por tanto, un mayor rendimiento de H<sub>2</sub>.

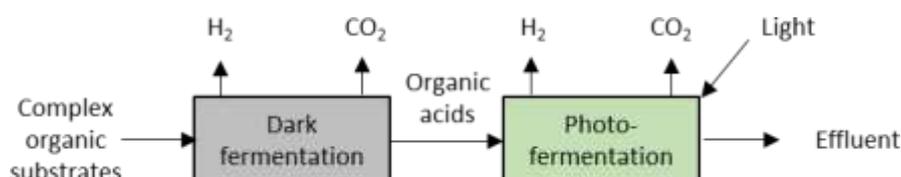


Figura 13 Diagrama esquemático del sistema híbrido para la fermentación oscura seguida de la fotofermentación.

Tabla 31 Resumen de la tecnología fermentación oscura seguida de fotofermentación

<b>TECNOLOGÍA: FERMENTACIÓN OSCURA SEGUIDA DE FOTOFERMENTACIÓN</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El híbrido de la fermentación oscura y la fotofermentación permite la extracción de hidrógeno adicional a partir de los efluentes del proceso típico de fermentación oscura y, por tanto, un mayor rendimiento de H <sub>2</sub> .
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Maximiza el rendimiento del hidrógeno a partir del material de partida</li> <li>• Utiliza efluentes de fermentación oscura no tratados (que de otro modo requerirían una mayor manipulación o supondrían un peligro para el medio ambiente)</li> <li>• Los biocatalizadores son baratos y biodegradables</li> <li>• Podría utilizar residuos orgánicos como sustrato</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gran superficie necesaria para la fotofermentación</li> <li>• Variabilidad del funcionamiento en función del suministro de irradiación solar para la etapa de fotofermentación</li> <li>• CO<sub>2</sub> presente en el gas del producto</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocatalizadores</li> <li>• Biorreactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Materia orgánica (biomasa), agua, luz para la etapa de fotofermentación</li> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub></li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la eficiencia de la conversión del sustrato</li> <li>• Mejorar el diseño del reactor</li> </ul>
Partes o proveedores de esta tecnología en desarrollo (países)	<u>Tecnología TRL</u> ~ TRL: 4-6

### 3.4.7 Fermentación oscura seguida de celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente

Otro proceso híbrido se basa en el uso de la fermentación oscura seguida de una celda de combustible microbiano asistida electroquímicamente (EAMFC) (Figura 13). La EAMCF puede generar más H<sub>2</sub> a partir de los ácidos orgánicos producidos durante la fermentación oscura y así aumentar el rendimiento de H<sub>2</sub>.

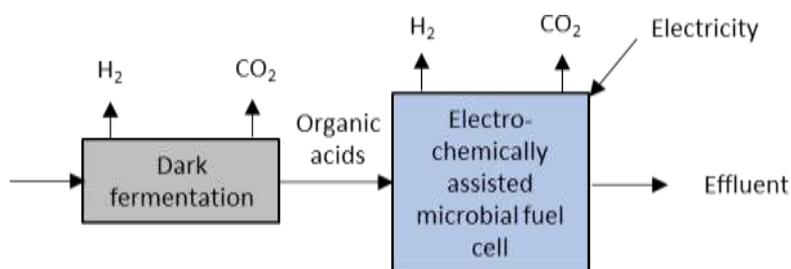


Figura 14 Diagrama esquemático de un sistema híbrido de fermentación oscura seguida de una celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente (EAMFC).

Tabla 32 Resumen de la tecnología fermentación oscura seguida de celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente

TECNOLOGÍA: FERMENTACIÓN OSCURA SEGUIDA DE CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA ASISTIDA ELECTROQUÍMICAMENTE	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Otro proceso híbrido se basa en el uso de la fermentación oscura seguida de una celda de combustible microbiana asistida electroquímicamente (EAMFC). La EAMCF puede generar más H <sub>2</sub> a partir de los ácidos orgánicos producidos durante la fermentación oscura y así aumentar el rendimiento de H <sub>2</sub> .
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Maximiza el rendimiento del hidrógeno a partir del material de partida</li> <li>• Utiliza efluentes de fermentación oscura no tratados (que de otro modo requerirían una mayor manipulación o supondrían un peligro para el medio ambiente)</li> <li>• Los biocatalizadores son baratos y biodegradables</li> <li>• Podría utilizar residuos orgánicos como sustrato</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• CO<sub>2</sub> presente en el gas del producto</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocatalizadores</li> <li>• Biorreactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conducido por microorganismos heterótrofos anodófilos</li> <li>• Insumos: Materia orgánica, agua, electricidad</li> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub></li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la eficiencia de la conversión del sustrato</li> <li>• Mejorar la tasa de producción de H<sub>2</sub></li> <li>• Mejorar el diseño del reactor y de la EAMFC</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> TRL: 2-5

### 3.4.8 Fermentación oscura seguida de digestión anaeróbica

Una tercera opción de hidridación es utilizar la fermentación oscura seguida de la digestión anaeróbica (Figura 15; Tabla 33). La digestión anaeróbica puede convertir los ácidos orgánicos en metano, que luego puede ser procesado para producir más hidrógeno, si es necesario, a través de procesos como el reformado o la pirólisis. Por lo tanto, la digestión anaeróbica ofrece la oportunidad de producir metano adicional (y con procesos unitarios adicionales, hidrógeno) a partir de la biomasa tras la fermentación oscura.

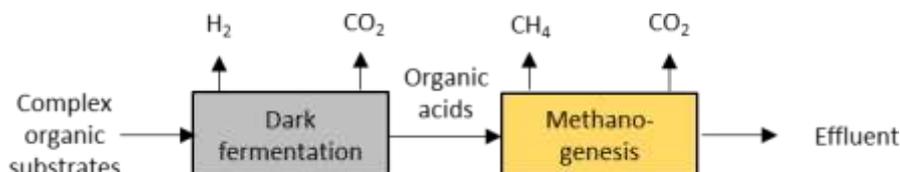


Figura 15 Diagrama esquemático de un sistema híbrido para la fermentación oscura seguida de metanogénesis.

Tabla 33 Resumen de la tecnología fermentación oscura seguida de digestión anaeróbica

<b>TECNOLOGÍA: FERMENTACIÓN OSCURA SEGUIDA DE DIGESTIÓN ANAERÓBICA</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La digestión anaeróbica puede convertir los ácidos orgánicos en metano, que luego puede ser procesado para producir más hidrógeno, si es necesario, a través de procesos como el reformado o la pirólisis. Por lo tanto, la digestión anaeróbica ofrece la oportunidad de producir metano adicional (y con procesos unitarios adicionales, hidrógeno) a partir de la biomasa tras la fermentación oscura.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede llevarse a cabo con altas tasas de carga orgánica</li> <li>• Se puede conseguir un mayor rendimiento energético teórico en comparación con la fermentación oscura de una etapa</li> <li>• Más eficaz para el tratamiento de los purines que la pirólisis</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los microorganismos deben mantenerse en condiciones adecuadas</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocatalizadores</li> <li>• Biorreactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Sustrato orgánico, agua</li> <li>• Subproductos: Metano, dióxido de carbono</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente, o elevada a aproximadamente 50 a 70°C si se utilizan microbios termófilos</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilizar el biocarbón de la biomasa para mejorar el rendimiento. El biocarbón puede actuar como tampón para mantener las condiciones óptimas de pH, y suministrar carbono, nutrientes y minerales que favorezcan un alto crecimiento bacteriano</li> <li>• Optimizar la temperatura de funcionamiento y el pH del sistema</li> <li>• Optimizar el pretratamiento de la biomasa</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> ~ TRL: 4-5

## 3.5 Producción de hidrógeno a partir de la división solar térmica del agua

### 3.5.1 División solar termoquímica del agua

La luz solar concentrada se utiliza para calentar el agua lo suficiente como para que reaccione con un producto intermedio reciclable, como un óxido metálico (por ejemplo, óxido de zinc o de cerio) o un compuesto de azufre, liberando oxígeno. A continuación, el compuesto intermedio reacciona con el agua para producir hidrógeno y el ciclo se repite. Se han propuesto numerosas opciones de proceso; los sistemas más complejos requieren temperaturas inferiores a 600°C y los más sencillos, más de 1200°C. Una combinación de cuestiones de eficiencia y practicidad sugiere que los procesos de tres pasos que operan alrededor de 800-850°C tienen mayor viabilidad debido al potencial de vinculación con las nuevas tecnologías de almacenamiento térmico solar, como los sistemas de partículas calentadas directamente.

Este proceso es importante porque logra producir hidrógeno utilizando sólo agua y luz solar, y tiene el potencial de ser de bajo coste debido a la simplicidad del sistema.

Tabla 34 Resumen de la tecnología división solar termoquímica del agua

<b>TECNOLOGÍA: DIVISIÓN SOLAR TERMOQUÍMICA DEL AGUA</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La luz solar concentrada se utiliza para calentar el agua, buscando producir una reacción con un producto intermedio reciclable, produciendo oxígeno. A continuación, el producto intermedio reciclable vuelve a reaccionar con agua, produciendo hidrógeno.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Menos complejo y con menos pasos que la división termoquímica del agua híbrida</li> <li>• No requiere un paso de electrólisis (por lo tanto, no hay entrada de electricidad)</li> <li>• Cero emisiones de CO<sub>2</sub> directas</li> <li>• Aprovechar la luz solar concentrada como fuente de calor</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La experiencia experimental es a muy pequeña escala y a menudo se utilizan temperaturas de funcionamiento muy altas o compuestos muy corrosivos</li> <li>• Depende de la irradiación solar, por lo que requiere un almacenamiento térmico a alta temperatura para un funcionamiento estable</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Planta solar de concentración térmica, con almacenamiento térmico</li> <li>• Reactores</li> <li>• Intercambiadores de calor</li> <li>• Compresores</li> <li>• Bombas</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Agua y luz solar (y material intermedio reciclable)</li> <li>• Subproductos: Oxígeno</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: 580 a 1.500°C</li> <li>• Eficiencia energética: Teóricamente superior al 30%. Demostrado aproximadamente 5%.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar las tecnologías de los reactores solares térmicos concentrados para permitir escalas más grandes y una mayor eficiencia térmica</li> <li>• Mejorar la estabilidad a largo plazo de los materiales del reactor</li> <li>• Llevar a cabo investigaciones fundamentales sobre los materiales (por ejemplo, comprender el mecanismo de fusión, adherencia y corrosión de los materiales)</li> <li>• Desarrollar conceptos de sistemas globales a gran escala</li> </ul>

Technology readiness level	Tecnología TRL ~ TRL: 4-7
----------------------------	------------------------------

### 3.5.2 Reformado de metano mediante energía solar térmica concentrada

La energía térmica de la luz solar concentrada se utiliza para hacer reaccionar el gas natural con vapor para formar syngas (ver ecuación 16). Este proceso permite utilizar la luz solar para proporcionar el calor necesario para el proceso de reformado. El proceso convencional (reformado de metano con vapor, sección 3.2.1) se conoce bien y está establecido a escala industrial. Los reactores que se calientan directamente con energía solar se han demostrado a distintas escalas, pero las nuevas tecnologías de almacenamiento térmico ofrecen la posibilidad de un funcionamiento estable mediante calentamiento solar indirecto. El uso del calor solar proporciona un gas con alto contenido en hidrógeno que puede purificarse hasta obtenerlo mediante la tecnología convencional de procesamiento de gases, con una reducción de las emisiones de dióxido de carbono que se capturan en el proceso para su eliminación. Alternativamente, el proceso puede vincularse a una instalación de producción de biogás térmicamente mejorada que utilice el calor residual de las operaciones térmicas solares para convertir la biomasa residual (por ejemplo, residuos agrícolas o domésticos) en metano renovable.

Tabla 35 Resumen de la tecnología reformado de metano mediante energía solar térmica concentrada

<b>TECNOLOGÍA: REFORMADO DE METANO MEDIANTE ENERGÍA SOLAR TÉRMICA CONCENTRADA</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La energía térmica de la luz solar concentrada se utiliza para hacer reaccionar el gas natural con vapor para formar syngas, similar al proceso SMR
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bien entendido industrialmente, con una variedad de proveedores de tecnología disponibles para el catalizador, el sistema de reacción y procesos posteriores, incluida la producción de amoníaco</li> <li>• Probado con demostraciones de hasta 600kWt</li> <li>• Temperatura de funcionamiento compatible con algunas tecnologías de almacenamiento térmico, en particular las nuevas tecnologías de partículas de calor directamente solar</li> <li>• Fácilmente hibridable para vincularlo a la producción de biogás o plantas de procesos químicos existentes</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduce las emisiones de dióxido de carbono en sólo un 20-25% respecto a la planta convencional y, aunque éstas se capturan en el proceso, requiere CCUS.</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Planta solar de concentración térmica, con almacenamiento térmico</li> <li>• Reactores</li> <li>• Intercambiadores de calor</li> <li>• Compresores</li> <li>• Bombas</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Reformado con vapor - Agua, luz solar (concentrada para la energía térmica), gas natural (u otros hidrocarburos ligeros adecuados)</li> <li>• Subproductos: CO<sub>2</sub> (resultante de la etapa de purificación para aumentar la producción de hidrógeno)</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: 750 - 850°C</li> </ul>

	<p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar y demostrar la tecnología CCUS para minimizar las emisiones de CO<sub>2</sub></li> <li>• Desarrollar sistemas de separación de hidrógeno baratos y eficaces para obtener hidrógeno adecuadamente puro para aplicaciones específicas</li> <li>• Mejorar el diseño y los materiales de los reactores para acomodar las reacciones altamente endotérmicas y los ciclos térmicos</li> <li>• Integrar el almacenamiento térmico para un funcionamiento continuo</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u> ~ <b>TRL: 7-8</b></p>

## 3.6 Producción de hidrógeno a partir de procesos fotoquímicos y fotocatalíticos

### 3.6.1 Separación fotocatalítica del agua

Utiliza materiales fotocatalizadores, normalmente en forma de partículas individuales o láminas nanoestructuradas, que utilizan la luz solar para dividir el agua y producir hidrógeno y oxígeno gaseoso. Estos tipos de sistemas no tienen ningún cableado externo ni componentes adicionales, y además, no se requiere ninguna membrana o entrada eléctrica para producir hidrógeno.

Tabla 36 Resumen de la tecnología separación fotocatalítica del agua

<b>TECNOLOGÍA: SEPARACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGUA</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Utiliza materiales fotocatalizadores, normalmente en forma de partículas individuales o láminas nanoestructuradas, que utilizan la luz solar para dividir el agua y producir hidrógeno y oxígeno gaseoso. Estos tipos de sistemas no tienen ningún cableado externo ni componentes adicionales.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Técnicamente muy sencillo y, por lo tanto, barato de manejar</li> <li>• No se requiere membrana (dependiendo de la configuración del sistema)</li> <li>• Bajo coste de capital en comparación con los métodos termoquímicos y fotobiológicos</li> <li>• Tamaño flexible del reactor</li> <li>• En algunos casos, podría utilizarse para el tratamiento simultáneo de aguas residuales</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se necesita un esfuerzo adicional para separar el hidrógeno del oxígeno</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reactor fotocatalítico</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos: Agua (en algunos casos podría ser de baja pureza), luz solar</li> <li>• Subproductos: Oxígeno</li> <li>• Temperatura de funcionamiento: Ambiente</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar materiales fotocatalizadores</li> <li>• Desarrollar materiales co- catalizadores (alternativas más baratas)</li> <li>• Desarrollar fotocatalizadores para la excitación en un paso, el esquema Z y la excitación en dos pasos</li> <li>• Mejorar los enfoques de ingeniería de superficie para la carga de cocatalizadores, el control de la morfología de la superficie, la modificación de la superficie y las estrategias de unión de fases de la superficie</li> <li>• Mejorar el diseño del sistema de producción de hidrógeno a gran escala, incluyendo el diseño del reactor y la inmovilización de partículas esquemas</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> ~ TRL: 1-3

### 3.6.2 Separación fotoelectroquímica (PEC) del agua

La luz solar irradia uno o más componentes fotovoltaicos, que pueden generar electricidad. Uno o varios componentes fotovoltaicos pueden integrarse con catalizadores para crear fotoelectrodos o pueden conectarse eléctricamente a electrodos estándar recubiertos de catalizador. El hidrógeno y el oxígeno se producen en diferentes (foto)electrodos, separados por una membrana.

La división fotoelectroquímica del agua utiliza la luz solar para convertir el agua en hidrógeno, con la opción de complementar el proceso con algo de energía eléctrica.

Tabla 37 Resumen de la tecnología separación fotoelectroquímica del agua

<b>TECNOLOGÍA: SEPARACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DEL AGUA</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La luz solar irradia uno o más componentes fotovoltaicos, que pueden generar electricidad. Uno o varios componentes fotovoltaicos pueden integrarse con catalizadores para crear fotoelectrodos o pueden conectarse eléctricamente a electrodos estándar recubiertos de catalizador. El hidrógeno y el oxígeno se producen en diferentes (foto)electrodos, separados por una membrana.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Captura solar y producción de hidrógeno integradas</li> <li>• Utiliza la luz solar como fuente de energía primaria</li> <li>• En algunos diseños, se puede aplicar un aporte adicional de energía eléctrica</li> <li>• Separación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub></li> <li>• Emisiones de carbono entre cero y bajas</li> <li>• Puede aprovechar las tecnologías existentes de células solares y electrocatalizadores</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los fotoelectrodos absorben un rango limitado de luz solar</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotoelectrodos</li> <li>• Catalizadores</li> <li>• Membranas</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Entradas: Agua, luz solar, electricidad (opcional en algunos diseños)</li> <li>• Subproductos: Oxígeno</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Continuar con el desarrollo de materiales</li> <li>• Desarrollar materiales catalizadores y cocatalizadores estables y de bajo coste</li> <li>• Desarrollar materiales fotoelectrodos de bajo coste y alta eficacia</li> <li>• Mejorar la estabilidad a largo plazo de los fotoelectrodos</li> <li>• Mejorar la integración y el diseño del sistema</li> <li>• Mejorar la durabilidad de la membrana y del electrodo</li> <li>• Realizar un análisis tecnoeconómico de Sistemas de hidrógeno solar basados en PEC frente a sistemas de electrólisis fotovoltaica</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> ~ <b>TRL: 2-4</b>

## 4 Lista de bienes y servicios asociados a las mejores tecnologías de acondicionamiento, distribución y reelectrificación de hidrógeno

Debido a la baja densidad del hidrógeno, se requiere la compresión y/o licuefacción para almacenar  $H_2$  a un volumen razonable. Los actuales vehículos eléctricos de celda de combustible (FCEV: Fuel Electric Vehicle) utilizan gas  $H_2$  comprimido a 200-350 bares, y se está trabajando para aumentarlo a 700 bares. El  $H_2$  a alta presión también se utiliza en procesos industriales como el proceso Haber Bosch para la producción de  $NH_3$  y el hidrocrackeo de fracciones pesadas del petróleo.

Un compresor de hidrógeno es un dispositivo que aumenta la presión del hidrógeno, normalmente mediante la reducción de una cámara que almacena temporalmente el hidrógeno (compresión mecánica). Hay varios tipos de compresores de hidrógeno y todos tienen el mismo objetivo de aumentar la presión del gas hidrógeno. Esto puede lograrse por medios mecánicos, mediante máquinas de desplazamiento positivo (también llamadas reciprocantes o alternativas) o turbomáquinas, por medios electroquímicos, como la compresión de hidrógeno a través de una membrana con un voltaje, o por medios químicos/térmicos, como la disolución de hidrógeno en un metal y el posterior calentamiento de ese metal para liberar el hidrógeno a mayor presión.

La mayoría de los compresores utilizados hoy en día para el hidrógeno gaseoso son compresores de desplazamiento positivo o turbomáquinas centrífugas [105].

El Laboratorio Nacional de Energías Renovables (2014) evaluó los costes de la compresión, el almacenamiento y la distribución de  $H_2$  en una estación teórica de reabastecimiento de  $H_2$  [106]. El  $H_2$  se suministraba a la estación a través de una tubería, mediante la generación in situ (SMR de gas natural) o mediante un camión (cilindros comprimidos de 500 bares). La Figura 16 muestra los costes asociados al suministro de  $H_2$  que llega a la estación de repostaje a través de una tubería de suministro de 20 bares (1000 kg de  $H_2$ /día).

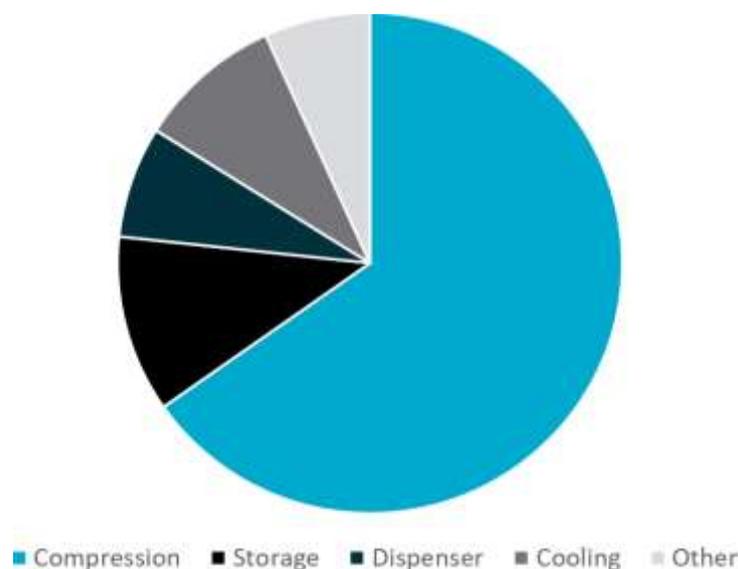


Figura 16 Desglose de los costes de compresión, almacenamiento y distribución del H<sub>2</sub> suministrado a la estación de servicio mediante una tubería de 20 bares (National Renewable Energy Laboratory 2014)

Como se puede ver en la Figura 16, el coste de la compresión domina los costes de suministro de H<sub>2</sub>. Esto fue similar para todos los escenarios evaluados en el estudio, con la compresión contribuyendo entre 50-65% de los costes totales. Esto demuestra claramente que la reducción del coste de la compresión de H<sub>2</sub> tendrá un impacto significativo en la reducción del coste de la distribución de H<sub>2</sub>.

## 4.1 Tecnologías de compresión de hidrógeno

### 4.1.1 Compresores mecánicos

La compresión mecánica es una tecnología probada y madura y se basa en la conversión directa de la energía mecánica en energía del gas. Los compresores mecánicos se clasifican generalmente en dos grandes tipos: compresores de desplazamiento positivo y compresores dinámicos o turbocompresores.

#### Compresores de desplazamiento positivo

Los compresores de desplazamiento positivo funcionan disminuyendo el volumen de un gas en una cavidad o espacio atrapado. Las máquinas de desplazamiento positivo funcionan con una porción seleccionada del fluido cada vez. Su comportamiento mecánico y su velocidad de funcionamiento son diferentes a los de las máquinas dinámicas. Los compresores de desplazamiento positivo suelen incluir compresores alternativos (o reciprocantes, de simple efecto, de doble efecto, híper), compresores rotativos (de tornillo, scroll, de paletas) y compresores de membrana.

- Los compresores alternativos utilizan un motor con un accionamiento lineal para mover un pistón o una membrana de un lado a otro. Este movimiento comprime el hidrógeno reduciendo el volumen que ocupa. Los compresores alternativos son los más utilizados para aplicaciones que requieren una relación de compresión muy alta. Son menos eficientes cuando se requieren caudales elevados. Es necesario seleccionar cuidadosamente los materiales para evitar la fragilidad del H<sub>2</sub>.
- Los compresores rotativos comprimen mediante la rotación de engranajes, lóbulos, tornillos, paletas o rodillos. La compresión de hidrógeno es una aplicación difícil para los compresores de desplazamiento positivo debido a las estrechas tolerancias necesarias para evitar fugas
- Los compresores de diafragma logran la compresión mediante un fluido hidráulico que actúa sobre una fina membrana metálica (diafragma). Tienen un menor consumo de energía y requisitos de refrigeración, lo que los hace eficaces para la compresión de H<sub>2</sub>. Suelen utilizarse cuando se requiere H<sub>2</sub> de alta pureza, ya que se evita el contacto directo entre el gas y el pistón [107].

#### Compresores dinámicos

Los compresores dinámicos funcionan aumentando continuamente el impulso de un gas a medida que éste fluye a través de ellos. Algunos ejemplos de compresores de este tipo son los compresores

centrífugos (también llamados radiales), los compresores axiales y los compresores de flujo mixto. Los compresores centrífugos son los más comunes en la industria para este tipo de máquinas.

- Los compresores centrífugos son el compresor preferido para las aplicaciones de gasoductos debido a su alto rendimiento y su moderada relación de compresión. Los compresores centrífugos hacen girar una turbina a velocidades muy altas para comprimir el gas. Los compresores centrífugos de hidrógeno deben funcionar a velocidades de punta 3 veces más rápidas que las de los compresores de gas natural para lograr la misma relación de compresión, debido al bajo peso molecular del hidrógeno [105].

Los sistemas de compresión mecánica tienen procedimientos de construcción, mantenimiento y reparación relativamente sencillos. Aunque la tecnología de la compresión mecánica está madura, tiene varias características con inherentes desventajas. Los compresores mecánicos están limitados en cuanto a la compresión que pueden alcanzar. Los compresores de pistón están limitados a una relación de compresión de una sola etapa de 4 a 6:1, mientras que los compresores de diafragma pueden alcanzar una relación de 15 a 20:1 [108]. Los compresores mecánicos también son caros, tanto en lo que respecta a los requisitos de gasto de capital inicial como a su funcionamiento y mantenimiento.

El método más establecido para comprimir el hidrógeno es el uso de compresores de pistón alternativos. Un compresor de pistón típico es una unidad de una sola etapa accionada electrohidráulicamente, no lubricada y refrigerada por líquido, que incluye un motor eléctrico, un depósito de aceite hidráulico, un intensificador de alta presión y un mecanismo de cambio del intensificador. La Tabla 38 ofrece una visión general de algunos compresores mecánicos disponibles en el mercado.

Los compresores de hidrógeno aumentan la densidad del hidrógeno, lo que permite almacenar una mayor masa de hidrógeno en un volumen reducido, y se utilizan ampliamente para aplicaciones de proceso en refinerías, plantas petroquímicas y almacenamiento de energía.

Tabla 38 Compresores mecánicos

EMPRESA	Tipo	Rango de presión	Capacidad	Referencia
HydroPac Inc LX series	reciprocante	10-85 MPa	1-170 Nm <sup>3</sup> /h	HydroPac 2022
Baker Hughes	reciprocante		9150 m <sup>3</sup> /h	Baker Hughes 2022
Hitachi	reciprocante	6-100 MPa	300 Nm <sup>3</sup> /h	Sdanghi et al 2019
Hiperbaric	reciprocante	2-95 MPa	13 kg/h	Hiperbaric 2022
		2-50 MPa	25.2 kg/h	
Haskel	reciprocante	2-10 a 4-90 MPa	100-500 m <sup>3</sup> /h	Haskel 2022
Siemens Dresser-Rand	reciprocante			Siemens 2022
Siemens	centrífuga			Siemens 2020
Hitachi	centrífuga	4-35 MPa		Hitachi 2022
Mitsubishi Heavy Industries	centrífuga			
Neuman & Esser group Hofer	Membranas de intercambio	Hasta 400 MPa Hasta 100 MPa		NEA 2022

Tabla 39 Resumen de la tecnología compresores mecánicos

<b>TECNOLOGÍA: COMPRESORES MECANICOS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La compresión mecánica es una tecnología probada y madura y se basa en la conversión directa de la energía mecánica en energía del gas. Los compresores mecánicos se clasifican generalmente en dos grandes tipos: compresores de desplazamiento positivo y compresores dinámicos.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnología madura</li> <li>• Adaptación a una amplia gama de caudales</li> <li>• Altas presiones de descarga</li> <li>• Todos los compresores provocan un aumento de la densidad del hidrógeno que permite almacenar una mayor masa de hidrógeno en un volumen reducido.</li> <li>• La tecnología de compresión mecánica está bien establecida y es un equipo de uso común en la industria del petróleo y el gas. Los compresores alternativos se utilizan para la compresión de hidrógeno a pequeña escala.</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• En el régimen de baja y media presión, los compresores mecánicos pueden no ser muy eficientes</li> <li>• Cuando se requiere un compresor de menor tamaño, el mecánico tiene desventajas en comparación con otras alternativas (por ejemplo, electroquímicas y de hidruros metálicos)</li> <li>• Elevados costes de capital, de funcionamiento y de mantenimiento debido a la presencia de un elevado número de engranajes y válvulas, y al vástago de conexión entre el pistón y el cigüeñal</li> <li>• Presencia de piezas móviles que presentan desgaste, ruido y alto uso de energía</li> <li>• Puede no ser posible una alta pureza debido a la posible contaminación con el fluido hidráulico</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compresores mecánicos</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,0 kWh/kg H<sub>2</sub> para 1 a 20 bar teóricos - en la práctica, se requiere bastante más energía para la compresión mecánica desde condiciones ambientales hasta 20 bar.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conceptos de sistemas potencialmente integrados, nuevos materiales o intercambiadores de calor</li> <li>• Reducción masiva de energía</li> <li>• Reducir la posible fuente de contaminación de los lubricantes o la abrasión de los materiales</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL: 6-8</b></p>

### 4.1.2 Líquido iónico

Los compresores de líquido son especialmente adecuados para la compresión de H<sub>2</sub> [107]. Son dispositivos de desplazamiento positivo que utilizan líquidos para comprimir directamente el gas sin necesidad de sellos mecánicos deslizantes. Algunos ejemplos son los compresores de pistón líquido, de pistón rotativo y de líquido iónico. Los compresores de líquido iónico se desarrollaron específicamente para aumentar la eficiencia de la compresión cuando se utiliza H<sub>2</sub>. Utilizan líquidos iónicos en lugar de un pistón para comprimir el gas hidrógeno. Los compresores iónicos se utilizan

actualmente en varias estaciones de repostaje de hidrógeno para alcanzar las presiones necesarias para los FCEV de hidrógeno.

Compresión potencialmente más económica. Al igual que otros compresores mecánicos, podría ser eficaz para la compresión de hidrógeno a gran escala.

Los líquidos iónicos son sales de bajo punto de fusión que son líquidas a temperatura ambiente. Estos compresores no requieren rodamientos ni juntas, dos de las fuentes habituales de fallos en los compresores alternativos. Los compresores iónicos se utilizan menos, pero hoy en día están disponibles en las capacidades y presiones requeridas en las estaciones de servicio de hidrógeno. También han encontrado aplicación en baterías, celdas de combustible, celdas solares y almacenamiento térmico. Presentan una buena estabilidad térmica y química, una alta conductividad iónica, retardan el fuego, tienen una viscosidad moderada, una alta polaridad, una volatilidad insignificante y no tienen efectos negativos sobre la salud humana, al tiempo que ofrecen una capacidad de lubricación superior, especialmente para las aplicaciones de alta presión [107]. Al no necesitar lubricación, se reduce el riesgo de contaminación del H<sub>2</sub>, lo que es especialmente importante para las aplicaciones de las celdas de combustible. Sin embargo, la corrosión puede ser un problema. Linde ha desarrollado compresores comerciales de líquido iónico. Son capaces de comprimir H<sub>2</sub> desde la atmósfera hasta 90 MPa, con capacidades de hasta 33 kg/h. [109, 110]

Tabla 40 Resumen de la tecnología líquido iónico

<b>TECNOLOGÍA: LÍQUIDO IÓNICO</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Los compresores de líquido son especialmente adecuados para la compresión de H <sub>2</sub> [107]. Son dispositivos de desplazamiento positivo que utilizan líquidos para comprimir directamente el gas sin necesidad de sellos mecánicos deslizantes.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Potencial de ahorro energético del 40% respecto a los compresores mecánicos estándar</li> <li>• No requieren rodamientos ni juntas, que son las fuentes más comunes de fallos en los compresores mecánicos</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja densidad de energía volumétrica</li> <li>• Proceso intensivo en energía</li> <li>• Alto coste de los líquidos iónicos</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compresores iónicos</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: N/A</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Hasta la presión de 1000 bar demostrado</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar líquidos iónicos de bajo coste</li> <li>• Desarrollar líquidos iónicos de alto rendimiento (menor viscosidad, mejor rango de temperatura de funcionamiento)</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> ~ TRL: 9

### 4.1.3 Compresión electroquímica

El compresor electroquímico sigue los mismos principios básicos de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones. Se suministra hidrógeno a baja presión en el ánodo y se conduce a través de una membrana de intercambio de polímeros hasta el cátodo mediante la aplicación de una corriente eléctrica, donde se recoge de forma comprimida en el lado del cátodo, como se muestra en la Figura 17. Al aplicar la corriente, se producen las siguientes reacciones electroquímicas en los electrodos:

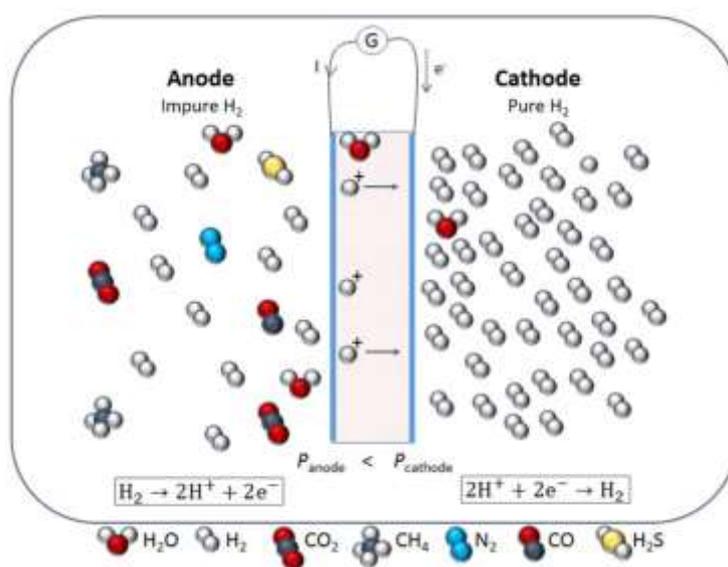


Figura 17 Diagrama esquemático de un compresor de hidrógeno electroquímico [111].

La compresión electroquímica tiene el potencial de desplazar a la compresión mecánica al funcionar con una mayor eficiencia (70-80%), con una huella más pequeña y la ventaja de no tener piezas móviles. Esto puede dar lugar a menores costes de mantenimiento, reducir los costes de la chimenea y un funcionamiento silencioso. Como el compresor sólo permite que el H<sub>2</sub> pase a través de la membrana, también se utiliza para purificar el hidrógeno de las mezclas gaseosas y de los gases residuales, como los productos de la conversión de los combustibles orgánicos, permitiendo así la purificación del hidrógeno.

En un compresor electroquímico, los protones fluyen electroquímicamente a través de un electrolito polimérico sólido, mientras que los electrones fluyen a través de un circuito eléctrico externo. Al llegar al cátodo, los protones y los electrones se recombinan para formar H<sub>2</sub> a una presión mayor. Este proceso continúa siempre que la fuerza motriz, la corriente suministrada al sistema, supere la energía interna del sistema [112] La velocidad a la que el H<sub>2</sub> a baja presión se convierte en protones en el ánodo se rige por la ley de Faraday.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{2F} \quad (32)$$

Donde  $n$  es el flujo de  $H_2$  de entrada (mol),  $F$  es la constante de Faraday e  $I$  es la corriente (amperios). Así, cuanto mayor sea la corriente aplicada, mayor será la tasa de transferencia de protones. El rendimiento de un compresor electroquímico se rige por la ecuación de Nernst:

$$E_{nernst} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_c}{p_a}\right) \quad (33)$$

Donde  $E_0$  es el potencial estándar de la célula,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta,  $F$  es la carga de 1 mol de electrones.  $P_c$  y  $P_a$  son las presiones en el cátodo y el ánodo respectivamente. La presión de descarga depende de la tensión electroquímica suministrada al sistema. Así, el potencial de Nernst indica la cantidad mínima de tensión que debe aplicarse al sistema para lograr la relación de compresión deseada [112]. Sin embargo, al igual que las celdas de combustible PEM, los compresores electroquímicos también se ven afectados por varias pérdidas de tensión (sobrepotenciales de activación, pérdidas óhmicas y resistencia eléctrica), por lo que en la práctica se requieren tensiones más altas que el potencial de Nernst.

Las membranas utilizadas actualmente en los compresores electroquímicos  $H_2$  se basan en polímeros de sulfonato de perfluorocarbono (por ejemplo, Nafion 117). Para que el rendimiento de la compresión sea óptimo, se requiere una buena hidratación. Debido a su elevado coste y a las dificultades de eliminación, se están investigando y desarrollando varias membranas alternativas.

Una de las características importantes de los compresores electroquímicos es la ausencia de piezas móviles, lo que permite una compresión sin vibraciones. Esto los hace adecuados para su uso en criorefrigeradores y aplicaciones aeroespaciales. Actualmente no son adecuados para presiones de descarga muy altas, ya que su eficacia disminuye. Una diferencia de presión elevada en el compresor también puede aumentar la permeabilidad del  $H_2$  desde el cátodo hasta el ánodo. Por lo tanto, para presiones de descarga elevadas, pueden ser necesarias configuraciones multiceldas. Los parámetros del estado del arte de los compresores electroquímicos se resumen en la Tabla 41.

Tabla 41 Parámetros del estado del arte del compresor electroquímico [113, 114].

PARÁMETROS	EN 2020	FOCUS DE LA I+D
Presión de entrada de hidrógeno	0,1-0,5 MPa	Membrana, electrodos
Presión de salida del hidrógeno	70-100 MPa (una etapa) 35-50 MPa (dos etapas)	Membrana, electrodos
Relación de compresión	300:1	Propiedad de barrera de la membrana
Densidad de corriente	500-1000 mA/cm <sup>2</sup>	Conductividad de la membrana
Eficiencia de Faraday	70%-85%	Membranas, catalizadores
Pureza de la salida $H_2$	97%-99%	Membrana
Capacidad de flujo	0.9 - Nm/h1 <sup>3</sup>	Membrana, electrodos
Eficiencia eléctrica (adiabática)	>70%	Catalizadores/membranas
Vida útil (con un 95% de recuperación de hidrógeno)	>10.000 horas	Membrana, catalizadores, PTL
Costes de capital (Capacidad 100 kg/h)	0.5 USD/kg	Célula, pila, escala de producción

La compresión electroquímica del hidrógeno es una tecnología emergente que presenta numerosas ventajas con respecto a las tecnologías clásicas de compresión mecánica utilizadas actualmente. Recientemente se ha propuesto su uso en las estaciones de servicio de hidrógeno para presurizar el gas de hidrógeno para su almacenamiento. El mercado mundial de compresores de hidrógeno se estimó en 1.800 millones de dólares en 2020, y está creciendo a un ritmo constante, hasta alcanzar los 1.800 millones de dólares en 2028 [115] Varias empresas y organizaciones de investigación clave están avanzando en esta tecnología, como HyET Hydrogen, Skyre y Nuveral. En la Tabla 42 se resumen ejemplos de productos comercializados de compresores electroquímicos.

**Tabla 42 Principales empresas y organismos de investigación que están haciendo progresar la tecnología de los compresores electroquímicos.**

FABRICANTE	SERIE	PRESIÓN DE ENTRADA/SALIDA	CAPACIDAD	CAUDAL NORMAL H <sub>2</sub>	CONSUMO ENERGÉTICO NORMAL	REF
HyET Hidrógeno	HCS100	1/41 MPa	2-2000 kg/día	4.65 m/h <sup>3</sup>	8.5 kWh/kg	[116]
Skyre	H2RENEW		1000-10,000 kg/día			[117]
Centro de Investigación de Energía Solar y H <sub>2</sub>		0,1/4,3 MPa	170 kg/día			[118, 119]
Instituto de Energía del Hidrógeno y Tecnología del Plasma		NA/13 MPa	30 kg/día			[120]
Consejo Nacional de Investigación de Canadá		0,1/85,7 MPa				[112, 121]

**Tabla 43 Resumen de la tecnología compresor de hidrógeno electroquímico**

<b>TECNOLOGÍA: COMPRESOR DE HIDRÓGENO ELECTROQUÍMICO</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Los compresores electroquímicos de hidrógeno son dispositivos que comprimen el hidrógeno mediante el principio electroquímico. El hidrógeno a baja presión se suministra en el ánodo y se conduce a través de una membrana de intercambio de polímeros hasta el cátodo mediante la aplicación de una corriente eléctrica, donde se recoge de forma comprimida en el lado del cátodo

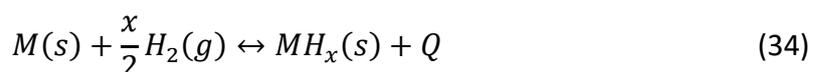
<p>Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros</p>	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Producto de hidrógeno fácilmente extraíble</li> <li>• Membrana de estado sólido</li> <li>• Sin piezas móviles: menos costes de mantenimiento y funcionamiento silencioso</li> <li>• Mayor eficiencia que la compresión mecánica tradicional</li> <li>• Hasta el momento se han alcanzado presiones de salida de hidrógeno comprimido de aproximadamente 1000 bares con esta tecnología.</li> <li>• Puede funcionar a muy baja presión</li> <li>• Extraer selectivamente el hidrógeno de las mezclas de gases</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto coste de capital</li> <li>• Vida útil y sensibilidad a las especies gaseosas reactivas</li> <li>• La permeabilidad inversa hace que el gas hidrógeno vuelva al lado no presurizado del sistema</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Insumos necesarios: Electricidad y agua de alta pureza</li> <li>• Subproducto: Oxígeno</li> <li>• Temperatura de operación: Ambiente a 80°C</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolito: Membranas de intercambio de protones como el Nafion.</li> <li>• Electrodo/catalizador: Metales preciosos como el platino, el rutenio, el iridio y el rodiosoportados sobre negro de humo.</li> <li>• Capa de difusión de gas: Papel de carbono o metal porosos como el titanio.</li> <li>• Campo de flujo/placa bipolar: Placas metálicas con canales de flujo de diversa geometría, como campos de flujo de serpentina simple, de tipo pin y de canales paralelos.</li> <li>• Sistema de gestión térmica: Refrigeración por convección de aire o por líquido. En el caso deceldas individuales y pilas cortas, se pueden utilizar placas finales metálicas como radiadores para disipar el exceso de calor.</li> <li>• Sistema de gestión del agua: Humidificador interno de gas hidrógeno.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejorar la fiabilidad del compresor</li> <li>• Fabricar nuevas membranas</li> <li>• Reducir el arrastre electro-osmótico (EOD)</li> <li>• Mantener los sellos de la chimenea a presiones de funcionamiento más altas</li> <li>• Reducir los costes de apilamiento</li> </ul>
<p>Technology readiness level</p>	<p><u>Tecnología TRL</u> <b>TRL: 1-9</b></p>
<p>Partes o proveedores de esta tecnología (países)</p>	<p><u>Lista de las principales empresas de fabricación de equipos originales que figuran en la tabla 42.</u></p>

#### 4.1.4 Hidruros metálicos (térmico)

En un compresor de hidruros metálicos, el H<sub>2</sub> se absorbe a baja presión y temperatura en una aleación metálica o un compuesto intermetálico que forma un hidruro. La aplicación de calor al sistema provoca entonces la desorción del H<sub>2</sub> a una presión más alta. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será la presión.

Los hidruros metálicos (MH) se han evaluado ampliamente para aplicaciones de almacenamiento de H<sub>2</sub>, pero también pueden utilizarse para la compresión. La compresión de H<sub>2</sub> por MH utiliza una

interacción reversible impulsada por el calor de una aleación metálica o un compuesto intermetálico que forma un hidruro con el gas hidrógeno [122].



Donde M es un metal/aleación, y (s) y (g) se refieren a las fases sólida y gaseosa respectivamente. La absorción de H<sub>2</sub> es un proceso exotérmico, con liberación de calor Q. El proceso inverso, la descomposición endotérmica de los hidruros/desorción de hidrógeno, requiere el suministro de aproximadamente la misma cantidad de calor [122] Los hidruros metálicos pueden absorber grandes cantidades de hidrógeno a una presión constante, es decir, la presión no aumenta con la cantidad de hidrógeno absorbido. Los hidruros formados pueden entonces, bajo ciertas temperaturas y presiones, desorber el hidrógeno almacenado [123] A bajas temperaturas el H<sub>2</sub> será absorbido a presiones más bajas. Si el hidruro metálico se aísla y se calienta, desorberá el H<sub>2</sub> a una presión más alta, logrando la compresión. Las relaciones de compresión superiores a ~10 suelen requerir el uso de 2 o más etapas en serie, con una aleación diferente seleccionada para cada etapa.

A medida que el H<sub>2</sub> es absorbido por el metal, se produce un cambio de fase que da lugar a una meseta en la gráfica de la presión frente al H<sub>2</sub> absorbido. El equilibrio en la región de la meseta se describe mediante la ecuación de van't Hoff.

$$\log\left(\frac{P_p}{P_0}\right) = -\frac{\Delta S_0}{R} + \frac{\Delta H_0}{RT} \quad (35)$$

Donde P<sub>0</sub> = 1 atm, y ΔS<sub>0</sub> y ΔH<sub>0</sub> son la entropía y la entalpía estándar del hidruro, respectivamente. R es la constante de los gases. La ecuación (35) destaca cómo la presión de meseta, P<sub>p</sub>, aumenta exponencialmente con la temperatura. En un sistema real, debido a las presiones de meseta inclinadas y a la histéresis, para un rango de temperatura determinado, se requerirán presiones de succión más altas y presiones de descarga más bajas que los valores correspondientes calculados por la ecuación 35.

Muchos de los hidruros intermetálicos considerados para aplicaciones de compresión de H<sub>2</sub> tienen una cinética intrínseca de hidrogenación-deshidrogenación bastante rápida. Como tal, la tasa de absorción y desorción de H<sub>2</sub> suele estar limitada por la transferencia de calor [122] Los métodos para mejorar las características de transferencia de calor incluyen la adición de aletas al recipiente del compresor o la fabricación de estructuras compuestas que combinen el polvo de aleación metálica con materiales de mayor conductividad térmica, como el grafito natural expandido.

Varias organizaciones se dedican a la I+D de compresores basados en hidruros metálicos. En la Tabla 44 se ofrece un resumen de los proyectos recientes que han desarrollado prototipos o unidades de demostración en los últimos 10 años. CSIRO está desarrollando actualmente un prototipo de compresor de MH destinado a repostar H<sub>2</sub> en casa. Este proyecto es una colaboración con la Universidad de Griffith, y comprimirá 2 kg/d de H<sub>2</sub> de 10 a 350 bares utilizando dos etapas de compresión.

**Tabla 44 Desarrollo de los compresores basados en hidruros metálicos dentro de la última década**

GRUPO/FECHA	HIDRURO METÁLICO (CANTIDAD)	RANGO DE OPERACIÓN	COMENTARIOS	REFERENCIAS
<b>Academia de Ciencias de Rusia</b>	(1) LaNi <sub>5</sub> (6 x 14 kg) (2) La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> Ni <sub>5</sub> (6 x 10 kg)	2-5 a 150-160 bar, 10-15 °C a 150 °C	Refrigeración por agua, calefacción por vapor	[122]
<b>Universidad del Cabo Occidental, Sudáfrica</b>	(1) (La, Ce) Ni <sub>5</sub> (2 x 15 kg) con un porcentaje del 15% de Ce, balance de La (2) (Ti, Zr)(Fe,Mn,Cr,Ni) <sub>2</sub> (2 x kg12) Ti,zr ~ at 90%	10-200 bar, 20-150 °C	Refrigeración por agua. Calentamiento por vapor/agua sobrecalentada. La solución de ingeniería (patente) permite el uso de contenedores de MH bastante grandes (camisa de calefacción y tubo central en intercambiador de tubos. Aletas de Cu). La disposición del compresor también permite la regeneración del calor. Polvo MH fabricado en China. Por seguridad, los contenedores se cargan a <60% de la densidad hidrogenada. Determinado mediante análisis XRD	[124]
<b>Universidad de Shanghaijiaotong, China</b>	(a) La <sub>0,4</sub> Y <sub>0,9</sub> Ni <sub>4,8</sub> Al <sub>0,2</sub> (0,6 kg) (b1) La <sub>0,4</sub> Y <sub>0,9</sub> Ni <sub>4,8</sub> Al <sub>0,2</sub> (0,6 kg) (b2) Mezcla V/LaNi <sub>5</sub> (0,6 kg)	(a) 20-175 °C aceite, 20-350 bar (b1) 20-95 °C agua (b2) Aceite de 80-175 °C, 20-380 bar en general	Siete tubos de acero/acero en disposición de casco y tubo, hidruro en los tubos, deflectores utilizados en el lado del casco. Llenado al 45% del volumen. Se necesitan 6 ciclos (38 minutos) para alcanzar la presión final.	[125]
<b>Universidad de Birmingham, Reino Unido</b>	(1) AB <sub>5</sub> (2) AB <sub>2</sub>	160-600 bar, 50-190 °C	Calefacción de aceite, refrigeración de agua	[122]
<b>General motors, Robert Girdwood Aerotek</b>	Aleación de mischmetal (27 kg en total) de composición general Mm <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,2</sub> La <sub>0,1</sub> (Ni <sub>4,95</sub> Al <sub>0,05</sub> )  El Mm es un misch metal rico en cerio compuesto por un 48,6% de Ce, 23,8% de La, 16,8% de Nd, 8,1% de Pr y 2,7% de otros metales, en base al porcentaje de masa	140-410 bar, ~30-130 °C	Compresor construido en China (Universidad de Zhejiang), evaluado en Estados Unidos. Diseñado para comprimir H <sub>2</sub> de la granja de electrólisis solar. Evaluado utilizando aceite de H <sub>2</sub> . embotellado (Therminol 55) para calentar/enfriar. MH contenido en tubos, situados en una caja exterior cuadrada que contiene aceite. Se utilizó espuma de aluminio para mejorar la transferencia de calor. La capacidad del refrigerador para enfriar el aceite caliente resultó ser limitante. Eficiencia Carnot de aproximadamente el 25%.	[126]
<b>Hystorsys, Noruega</b>	(1) AB <sub>5</sub> (2) AB <sub>2</sub> (3) Sistema comercial	10-30 a 200 bar, 30-120 °C	Calefacción/refrigeración de aceite	[122]
<b>AIST Universidad de Tsukuba</b>	(1a) LaNi <sub>5</sub> (70 kg) (1b) TiFe <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> (50 kg)	0,2 - 0,5 MPa, 25 - 60 °C	Energía solar utilizada para generar agua caliente para la desorción. 19h por ciclo	[127]

<b>Indian Institute of Technology Indore, India</b>	La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> Ni Compresión de una etapa	10 - 35 bar, 10 - 80 °C	Se centra en los métodos para mejorar la transferencia de calor (copos de grafito, malla de cobre). No se proporciona el motivo de la selección de la aleación.	[128]
<b>SKTBE IPCP Academia Rusa de Ciencias, Rusia</b> <b>HySA, Universidad de Western Cape, Sudáfrica</b>	(1) LaNi <sub>5</sub> (30 kg) (2) La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> Ni <sub>5</sub> (24 kg)	2 compresores accionados (1) refrigeración por agua/calefacción por vapor (2) aceite circulante 0.35 - 15 MPa, 20 °C a 150-160 °C	Los compresores prototipo funcionaron durante un 1 año (6.000 h, >10,000 ciclos) y mostraron un rendimiento satisfactorio. Rendimiento limitado por la transferencia de H <sub>2</sub> entre etapas. Se superó aumentando la masa de la etapa 1 en un 20-25% en peso. Disminución de ~20% en la capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub> reversible observada para la etapa LaNi <sub>5</sub> causada por la desproporción de la aleación. Caída de la productividad relacionada con el número de ciclos, más que con el tiempo de funcionamiento.	[129, 130]
<b>Tecnologías Hystore, Universidad Frederick, Chipre DLR, Alemania</b>	Compresión conseguida a lo largo de las 6 etapas. Aleación de tipo AB <sub>5</sub> (La-Ce-Ni) utilizada para la etapa 1. Todas las demás etapas utilizaron aleaciones de tipo AB <sub>2</sub> (Zr- Ti-Mn-Co-Cr-e-V). 6.2 kg de material por etapa.	7-220 bar, 10- 80 °C	Destinado al calor residual de los colectores solares térmicos. Agua utilizada para calefacción/refrigeración. Productividad alcanzada de 67,2 LH <sub>2</sub> /kg.h	[131]
<b>Universidad Aut'onoma de Madrid, España</b>	(1) Ti <sub>0,85</sub> Zr <sub>0,15</sub> Mn <sub>1,41</sub> V <sub>0,31</sub> (2) Ti <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> Mn <sub>1,28</sub> V <sub>0,2</sub> (3) Ti <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> Mn <sub>1,48</sub> V <sub>0,2</sub> ~ 100 g para cada etapa	1,4 - 122 bar, 23- 120 °C	La relación de compresión obtenida experimentalmente es ligeramente mejor que la prevista según el modelo. Valida el método utilizado para seleccionar las aleaciones.  Se utilizaron tubos largos y delgados para alojar el hidruro y mejorar la transferencia de calor. Mantener el experimento hasta alcanzar el equilibrio dio lugar a una larga duración del ciclo (~2 h por ciclo).	[132, 133]
<b>Sandia National Laboratories, Estados Unidos</b>	(1) Hydralloy C5 (25 kg) (2) Ti <sub>0,95</sub> Zr <sub>0,05</sub> Cr <sub>1,2</sub> Mn <sub>0,75</sub> V <sub>0,05</sub> (21,7 kg)	50-100 a 875 bar, 60- 90 °C	El objetivo del proyecto es la demostración de la compresión en dos etapas que produce H <sub>2</sub> de alta pureza a 1 kgH <sub>2</sub> /h.	[134-136]
<b>Universidad Técnica de Kosice, Eslovaquia</b>	Hydralloy C0 Ti <sub>0</sub> Cr <sub>0,55</sub> Fe <sub>0,3</sub> V <sub>0,15</sub>	20 - 200 bar, 15- 65 °C	Centrarse en la compresión del H <sub>2</sub> procedente de la electrólisis y en el aprovechamiento del calor residual.	[137]
<b>Energía renovable Centro de Investigación, Fukushima Japón</b>	V <sub>40</sub> Ti <sub>22</sub> Cr <sub>38</sub> (1,4 kg)	10 - 100 bar, 10- 160 °C	1 h/ciclo. Velocidad de compresión de 0,23 H <sub>2</sub> Nm/h. Tubo de 25,4 mm de diámetro, alimentación central de H <sub>2</sub> , calentamiento/enfriamiento externo con aceite de silicona. Reducción del 16% de la capacidad y del 22% de la histéresis después de 30 ciclos.	[138]

**HYDRIDE4MOBILITY  
proyecto**

Aleaciones de fase AB<sub>2</sub> laves. 1,8 kg utilizados en el primer prototipo.

100 - 500 bar, 20 - 150 °C  
demostrado en el prototipo inicial.

Proyecto en curso

[139]

IFE, Noruega  
UWC, Sudáfrica  
FESB, Croacia  
Hystorsys, Noruega  
HZG, Alemania  
Implats, Sudáfrica  
TED, Sudáfrica  
ITS, Indonesia

Se ha superado el listón700 en el segundo prototipo

El proyecto se centró en abordar cuestiones críticas para la implantación de carretillas elevadoras con motor H<sub>2</sub> que utilizan almacenamiento basado en hidruros metálicos y celdas de combustible PEM.

El elevado peso específico de los hidruros es una ventaja para el contrapeso de las carretillas.

Hasta la fecha, los compresores basados en hidruros metálicos han encontrado aplicaciones en el espacio, en la manipulación de isótopos, en la compresión de H<sub>2</sub> en laboratorios, en la utilización de calor de bajo grado, en los actuadores accionados térmicamente y en las estaciones de repostaje de H<sub>2</sub> [67]. La estación de repostaje de H<sub>2</sub> de HyNor Lillestrom, en Noruega, comprime el H<sub>2</sub> utilizando compresores de H<sub>2</sub> de hidruro metálico y mecánicos (de membrana). El H<sub>2</sub> se dispensa a 700 bar.

Los compresores basados en hidruros metálicos tienen las ventajas de la sencillez de diseño y funcionamiento, la ausencia de piezas móviles, la compacidad, la seguridad y la fiabilidad, y la posibilidad de consumir calor industrial residual en lugar de electricidad [122].

<b>TECNOLOGÍA: HIDRUROS METÁLICOS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	En un compresor de hidruros metálicos, el H <sub>2</sub> se absorbe a baja presión y temperatura en una aleación metálica o un compuesto intermetálico que forma un hidruro. La aplicación de calor al sistema provoca entonces la desorción del H <sub>2</sub> a una presión más alta. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será la presión.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diseño y funcionamiento sencillos</li> <li>• Posibilidad de utilizar el calor residual en lugar de la electricidad para proporcionar compresión</li> <li>• Ausencia de piezas móviles. Se espera que las fugas, el mantenimiento y el ruido sean menores que en los compresores convencionales</li> <li>• Alta densidad de almacenamiento volumétrico, lo que permite un diseño compacto</li> <li>• El H<sub>2</sub> puede almacenarse a presiones y temperaturas ambiente más bajas, lo que supone ventajas de seguridad</li> <li>• Potencial de separación y purificación de H<sub>2</sub></li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere temperaturas elevadas para liberar el hidrógeno del material de hidruro metálico</li> <li>• Baja eficiencia</li> <li>• Alto coste de capital</li> <li>• Su elevado peso puede limitar algunas aplicaciones</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidruros metálicos</li> <li>• Hidruros intermetálicos</li> <li>• Intercambiadores de calor</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: N/A</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Alta presión (s alcanzan presiones de descarga superiores a los 1000 bares), almacenamiento a temperatura y presión ambiente, altas temperaturas requeridas para la liberación de H<sub>2</sub></li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Optimizar las aleaciones formadoras de hidruros. Identificar aleaciones complementarias para cada etapa de compresión.</li> <li>• Permitir un funcionamiento fiable a largo plazo</li> <li>• Mejorar la estabilidad a las impurezas (por ejemplo, agua, O<sub>2</sub>)</li> <li>• Mejorar el diseño del sistema y la gestión térmica</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> <b>TRL: 2-7</b>

## 4.2 Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno

### 4.2.1 Almacenamiento físico

#### 4.2.1.1 Estructuras metal-orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés *metal organic frameworks*)

La fisisorción de hidrógeno implica la adsorción física del hidrógeno en la superficie de una molécula o en los poros. Las estructuras metal-orgánicas están compuestas por grupos de metales inorgánicos y enlaces orgánicos que actúan como redes de poros y canales altamente selectivos que proporcionan una gran superficie.

La fisisorción es impulsada por las fuerzas que actúan entre las moléculas de hidrógeno y la superficie del material adsorbente. Además, presenta una vía ligera, segura y totalmente reversible para el almacenamiento y el transporte de hidrógeno.

Tabla 45 Resumen de la tecnología estructuras metal-orgánicas (MOF)

TECNOLOGÍA: ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS (MOF)	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	La fisisorción de hidrógeno implica la adsorción física del hidrógeno en la superficie de una molécula o en los poros. Las estructuras metal-orgánicas están compuestas por grupos de metales inorgánicos y enlaces orgánicos que actúan como redes de poros y canales altamente selectivos que proporcionan una gran superficie.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiales ligeros</li> <li>• La liberación de hidrógeno es endotérmica, lo que anula el riesgo de ignición</li> <li>• El hidrógeno puede ser adsorbido y liberado rápidamente</li> <li>• Proceso totalmente reversible</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere baja temperatura o alta presión</li> <li>• La débil interacción con H<sub>2</sub> limita la aplicabilidad</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tanques de almacenamiento</li> <li>• Catalizadores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad volumétrica del hidrógeno:</li> <li>• 40-50 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> demostrada</li> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: varía mucho, 2-20% en peso demostrado</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Bajas temperaturas (~-196°C)</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Demostrar prototipos de tanques que puedan funcionar en condiciones reducidas, pero no criogénicas.</li> <li>• Aumentar la energía de unión entre las moléculas de H<sub>2</sub> y los adsorbentes para aumentar la captación de hidrógeno</li> <li>• Investigar los efectos de los dopantes, los catalizadores y la sustitución para mejorar la captación de hidrógeno</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> TRL: 3-4

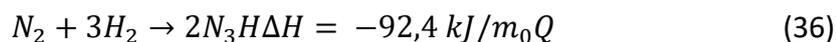
## 4.2.2 Almacenamiento químico

### 4.2.2.1 Amoníaco

El amoníaco se sintetiza a partir del hidrógeno y el nitrógeno mediante uno de los diversos métodos. A continuación, el amoníaco puede ser transportado y el hidrógeno extraído de nuevo en el punto de uso mediante un proceso de descomposición y separación térmica.

El amoníaco es un portador líquido atractivo para el almacenamiento de hidrógeno. Ya es uno de los productos químicos sintéticos más utilizados como materia prima para fertilizantes, con una producción de unos 180 millones de toneladas al año. En comparación con otros métodos de transporte de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> licuado, gas comprimido), el NH<sub>3</sub> tiene una de las mayores densidades gravimétricas (17,7% en peso) y volumétricas de H<sub>2</sub>. El NH<sub>3</sub> puede utilizarse directamente o descomponerse para recuperar el H<sub>2</sub>. Sin embargo, requiere mucha energía tanto para la síntesis como para la descomposición, y la recuperación de H<sub>2</sub> de alta pureza (por ejemplo, para su uso en celdas de combustible) puede ser un reto. El NH<sub>3</sub> también es tóxico y corrosivo, lo que exige un almacenamiento y un transporte cuidadosos y de alta calidad [141].

La producción de NH<sub>3</sub> mediante el proceso Haber-Bosch está bien establecida (ecuación 36). Es un proceso intensivo en energía, siendo uno de los principales componentes energéticos el necesario para producir N<sub>2</sub> altamente puro.



El proceso Haber-Bosch se realiza a alta presión (15-30 Mpa) y temperatura (300-600 °C). La tasa de conversión fraccionada por pasada suele ser del 10-30%, lo que requiere un gran reciclaje de los reactivos no convertidos. También se está desarrollando la producción descentralizada de amoníaco con menores emisiones de CO<sub>2</sub>. Algunos ejemplos son la síntesis electroquímica de amoníaco a partir de vapor de agua y nitrógeno, y la reducción catalítica de N<sub>2</sub> a NH<sub>3</sub> [83].

El NH<sub>3</sub> puede utilizarse directamente como combustible e indirectamente mediante su descomposición y purificación. La utilización directa del NH<sub>3</sub> incluye el combustible líquido para los motores de combustión interna [142, 143] el combustible para la calefacción residencial, la combustión directa para la generación de energía y directamente en las celdas de combustible [144, 145]. Sin embargo, las tecnologías para la recolección de energía a partir del NH<sub>3</sub> están todavía en fase de investigación y desarrollo [141].

El NH<sub>3</sub> también puede descomponerse para recuperar el H<sub>2</sub>, dejando el N<sub>2</sub> como principal subproducto. La liberación de hidrógeno a partir del amoníaco no es una tecnología bien establecida, ya que no constituye una parte significativa de los mercados existentes para el amoníaco. El rutenio es el catalizador más utilizado para la descomposición del NH<sub>3</sub>, pero también se consigue un alto rendimiento utilizando metales más comunes como el hierro, el cobalto y el molibdeno. La temperatura también es un factor para tener en cuenta, ya que incluso los catalizadores más activos a base de rutenio requieren temperaturas relativamente altas (>450 °C) para acercarse al 100% de conversión en hidrógeno. Para conseguir temperaturas de funcionamiento significativamente más bajas es necesario desarrollar nuevos catalizadores. Recientemente, se ha demostrado que los materiales de metal-nitrógeno-hidrógeno (principalmente amidas e imidas de metales ligeros) median eficazmente en la

descomposición del amoníaco, logrando actividades catalíticas comparables a los catalizadores de rutenio soportados [140].

Para las aplicaciones que requieren H<sub>2</sub> de alta pureza (por ejemplo, el uso de celdas de combustible) suele ser necesaria la purificación del H<sub>2</sub> tras la descomposición del NH<sub>3</sub>. Los enfoques para purificar el hidrógeno con el fin de garantizar que los niveles de amoníaco estén por debajo de la norma de 0.1 ppm para aplicaciones móviles incluyen la absorción de amoníaco por haluros metálicos o zeolitas, o el filtrado de flujos de gas de H<sub>2</sub> mediante membranas [140] CSIRO y Fortescue Metals Group están desarrollando actualmente una tecnología de membranas capaz de producir H<sub>2</sub> de alta pureza tras la descomposición del NH<sub>3</sub>. En este caso, el gas mezclado se hace pasar por un lado de la membrana. El H<sub>2</sub> es capaz de disociarse y viajar a través de la membrana, recombinándose como H<sub>2</sub> de alta pureza en el otro lado. Esta tecnología se está ampliando hasta alcanzar los 200 kg de H<sub>2</sub>/día.

Tabla 46 Resumen de la tecnología amoníaco

<b>TECNOLOGÍA: AMONIACO</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El amoníaco se sintetiza a partir del hidrógeno y el nitrógeno mediante uno de los diversos métodos. A continuación, el amoníaco puede ser transportado y el hidrógeno extraído de nuevo en el punto de uso mediante un proceso de descomposición y separación térmica.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• El resquebrajamiento conduce a la formación de gas nitrógeno, que es inocuo y puede ser liberado a la atmósfera</li> <li>• Puede almacenarse a temperatura y presión suaves para su transporte</li> <li>• Puede aprovechar la infraestructura de manipulación y transporte de amoníaco existente</li> <li>• Alta densidad gravimétrica de hidrógeno: 17,8% en masa</li> <li>• Alta densidad volumétrica de hidrógeno – 10,7kg H<sub>2</sub>/100L a 10 bar y 25°C</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere craqueo en el punto de uso para extraer el hidrógeno</li> <li>• Ver las limitaciones de cada método de síntesis</li> <li>• Alta toxicidad de los vapores de amoníaco</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tanques de almacenamiento</li> <li>• Reactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad volumétrica del hidrógeno: Alta (107 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> a 10 bar y 25°C)</li> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: Alta (17,8 % en masa)</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Líquido a temperatura ambiente, 10- 11 bar de presión</li> <li>• Eficiencia energética: Varía en función del método de síntesis. Véase el método de síntesis Haber-Bosch para la síntesis convencional</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar métodos de síntesis de mayor eficacia y menor coste</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL*:</b>1-9</p> <p>*Las diversas tecnologías de amoníaco en desarrollo cubren toda la escala TRL.</p>

#### 4.2.2.2 Éter dimetílico

El DME es el más simple de los éteres y el producto de deshidratación del metanol. Es un gas a temperatura ambiente, tiene propiedades físicas muy similares al GLP y puede comprimirse fácilmente hasta convertirse en líquido. Al igual que el metanol, el DME renovable puede sintetizarse a partir del

gas de síntesis derivado de una fuente renovable o mediante la hidrogenación directa del CO<sub>2</sub>. Al igual que el metanol, el DME puede volver a convertirse en hidrógeno cuando sea necesario o utilizarse directamente en diversas aplicaciones. El DME puede sintetizarse directamente a partir de CO<sub>2</sub> o producido a través del metanol. La síntesis directa de DME es más eficiente que la síntesis de metanol.

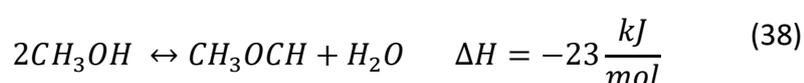
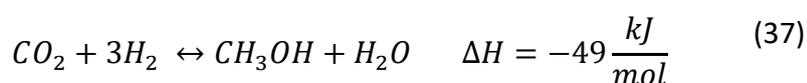
El DME puede mezclarse con el GLP y utilizarse sin cambios en la infraestructura de almacenamiento y transporte o en las tecnologías de uso final cuando se mezcla hasta un 10%. Con pequeñas modificaciones en las juntas y elastómeros, el DME puede sustituir completamente al GLP. El DME es un combustible mejor para los motores de encendido por compresión que el gasóleo, con un mayor índice de cetano y que produce muy pocas emisiones de material particulado y de SO<sub>x</sub> en la combustión. Irónicamente, una importante iniciativa en Japón para desarrollar el DME como sustituto del gasóleo en la década de los 90 fue aparentemente detenida debido al “éxito” del filtro de partículas del gasóleo.

El DME no es tóxico ni cancerígeno. Actualmente se utiliza como propulsor de aerosoles y es el producto químico intermedio para la producción de acetato de metilo y sulfato de dimetilo. En la última década, el DME ha ganado interés como combustible líquido alternativo al gasóleo y al GLP. Entre los retos que presenta el DME se encuentra su menor LHV en comparación con el gasóleo convencional (27,6 frente a 42,5 MJ/kg), lo que significa que es necesario inyectar un mayor volumen de DME en el motor para suministrar la misma energía. La baja viscosidad y la capacidad de disolución también requieren una cuidadosa selección de los materiales de sellado [146].

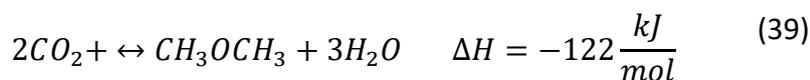
Otra vía para el almacenamiento circular de H<sub>2</sub> es utilizar portadores como el metanol, el metano y el ácido fórmico. El metanol puede producirse por hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre catalizadores basados en Cu/Zn en condiciones de proceso convencionales (30-80 bar, 250-280 °C). De este modo se puede conseguir un almacenamiento de H<sub>2</sub> relativamente alto (12,5 % en peso). El hidrógeno almacenado en el metanol puede liberarse entonces mediante el reformado con vapor a una presión y temperatura adecuadas (250-350 °C) en presencia de un catalizador. El DME se está convirtiendo en un sustituto del metanol en varias aplicaciones. Por lo tanto, el éter dimetílico también puede considerarse un potencial portador circular de H<sub>2</sub>. [146] Las ventajas de utilizar el DME como portador circular de hidrógeno incluyen:

- El DME no es tóxico ni cancerígeno
- Las mismas tecnologías de almacenamiento y transporte que se utilizan para el GLP pueden emplearse para el DME con una modificación mínima
- El DME tiene una gran capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> (13 wt%)
- El gas de síntesis de alta calidad se obtiene del reformado al vapor del DME

En las aplicaciones industriales, el DME suele producirse a partir de la conversión del gas de síntesis en un proceso de dos etapas, que implica primero la producción de metanol en un reactor y luego la deshidrogenación del metanol en un segundo reactor sobre un catalizador ácido (por ejemplo, g-álumina).



Sin embargo, en la última década se ha desarrollado la hidrogenación del CO<sub>2</sub> como método para reciclar el CO<sub>2</sub>, reduciendo así las emisiones [146]. La reutilización del CO<sub>2</sub> y el uso de H<sub>2</sub> renovable para producir DME es un método para incorporar materias primas renovables a la cadena de suministro químico.



Todavía se están desarrollando catalizadores adecuados para la conversión directa de CO<sub>2</sub> en DME. El H<sub>2</sub> puede recuperarse del DME mediante el reformado de metano con vapor. Los catalizadores se utilizan para evitar la formación de subproductos como el coque y el CO.

A mediados de la década de 1990, Amoco, Haldor-Topsoe y Navistar International Corporation demostraron el uso del DME como combustible para motores diésel. En la Universidad Estatal de Pensilvania 2013, Volvo y el Laboratorio Nacional de Oak Ridge completaron las pruebas de campo de un prototipo de camión con DME [147], y descubrieron que funcionaba con una eficiencia comparable a la de un camión diésel estándar.

Tabla 47 Resumen de la tecnología éter dimetilico

<b>TECNOLOGÍA: ÉTER DIMETILICO</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El DME es el más simple de los éteres y el producto de deshidratación del metanol. Es un gas a temperatura ambiente, tiene propiedades físicas muy similares al GLP y puede comprimirse fácilmente hasta convertirse en líquido. El DME puede volver a convertirse en hidrógeno cuando sea necesario o utilizarse directamente en diversas aplicaciones. El DME puede sintetizarse directamente a partir de CO <sub>2</sub> o producido a través del metanol. La síntesis directa de DME es más eficiente que la síntesis de metanol.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy baja toxicidad</li> <li>• No contamina las aguas subterráneas ni el medio marino</li> <li>• Excelente combustible para motores CI o SI</li> <li>• Compatible con la infraestructura de almacenamiento y distribución de GLP existente</li> <li>• Mejor combustible químico/hidrocarburo intermedio que el metanol</li> <li>• Producción más eficiente que el metanol</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aproximadamente la mitad de la densidad energética del gasóleo</li> <li>• Los motores diésel requieren una modificación para su uso (no es un combustible de uso inmediato para los motores de combustión interna)</li> <li>• Se requieren pequeñas modificaciones para su uso en GLP infraestructura si se va a utilizar en alta concentraciones</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Equipos de almacenamiento y transporte</li> <li>• Reactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad volumétrica del hidrógeno: ~95 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (líquido a -25°C)</li> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: ~13% en masa</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Líquido a temperatura ambiente y presión de 4 bar.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar la síntesis directa a partir del CO<sub>2</sub>: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Desarrollo del proceso</li> <li>○ Desarrollo de catalizadores</li> <li>○ Desarrollo del reactor</li> </ul> </li> <li>• Desarrollar un proceso de reformado para producir H<sub>2</sub> a partir de DME</li> <li>• Desarrollar el motor de encendido por compresión DME</li> <li>• Modificar el motor de encendido por compresión para</li> <li>• Uso del DME</li> </ul>

Partes o proveedores de esta tecnología en desarrollo (países)	<u>Tecnología TRL</u> <b>TRL*:3-6 y 8-9</b> *El TRL del DME depende de la materia prima empleada para su síntesis. Para el gas natural, el carbón o la biomasa el TRL es muy alta (8-9), mientras que a partir del CO <sub>2</sub> es algo menor (5-6). La síntesis directa de DME a partir de CO <sub>2</sub> (no a través de metanol) es de nuevo más baja (3-4).
--	---

#### 4.2.2.3 Portador de hidrógeno orgánico líquido (LOHC)

Los LOHC (por sus siglas en inglés Liquid Organic Hydrogen Carrier) han cobrado un gran interés en la última década como medio alternativo de almacenamiento y transporte de hidrógeno. Los principales actores en este ámbito, en base a sus patentes, son Hydrogenious Technologies GmbH en Alemania (en asociación con la Universidad de Erlangen) y Chiyoda Corporation en Japón. Los compuestos de LOHC tienen muchas similitudes fisicoquímicas con el gasóleo y podrían permitir una transición gradual y menos costosa de los sistemas de combustibles fósiles al suministro de energía sin emisiones de CO<sub>2</sub> por medio de combustibles alternativos de LOHC, aprovechando la confianza pública existente en el trato con los portadores de energía líquida [148].

Los sistemas LOHC se componen de pares de compuestos orgánicos magros en hidrógeno (H<sub>0</sub>-LOHC) y ricos en hidrógeno (H<sub>x</sub>-LOHC) que almacenan y liberan hidrógeno mediante repetidos ciclos catalíticos de hidrogenación y deshidrogenación (Figura 18). Este proceso es reversible y permite una rápida hidrogenación y deshidrogenación sin consumo de los compuestos que forman el sistema LOHC, y sólo se libera hidrógeno.

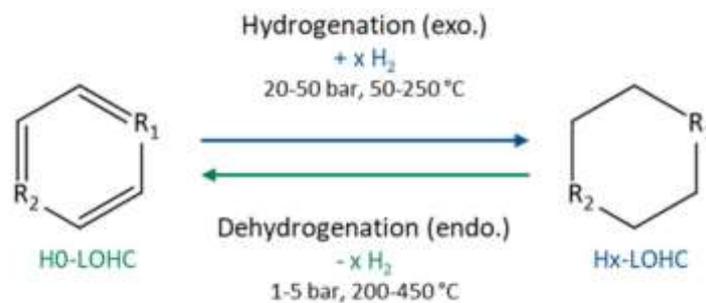


Figura 18 Ciclo de hidrogenación y deshidrogenación de LOHC [149].

En comparación con otras tecnologías de transporte y almacenamiento de hidrógeno, como el hidrógeno comprimido (CH<sub>2</sub>), el hidrógeno líquido (LH<sub>2</sub>), los hidruros metálicos o el almacenamiento de líquidos (amoníaco, metanol, ácido fórmico o combustibles Fischer-Tropsch), los LOHC presentan algunas de las siguientes ventajas:

- Tienen una alta densidad de hidrógeno, con una capacidad de almacenamiento de 5-8 wt% de hidrógeno
- El proceso de hidrogenación/deshidrogenación es reversible (cíclico)
  - Alta recuperación del material inicial
  - No hay liberación de otras sustancias a la atmósfera

- La pureza del hidrógeno liberado por la deshidrogenación de LOHC es alta (tras la condensación/separación adecuada), adecuada para las celdas de combustible
- Pueden almacenarse en condiciones ambientales en forma líquida durante largos periodos de tiempo sin ninguna pérdida de energía, ya que las propiedades de los LOHC suelen ser similares a las de los derivados del petróleo crudo (por ejemplo, el gasóleo y la gasolina) Pueden utilizar la infraestructura energética existente, tanto para el almacenamiento como para el transporte (por ejemplo, buques cisterna, tanques de almacenamiento o estaciones de servicio)
  - Bajos riesgos e inversiones de capital
  - Bajos costes de transporte, en largas distancias

Sin embargo, el principal inconveniente de las LOHC es la elevada energía necesaria para la etapa de deshidrogenación para recuperar el hidrógeno. La reacción es fuertemente endotérmica y, para lograr una alta producción de hidrógeno, se lleva a cabo en reactores en fase gaseosa a temperaturas del orden de 150-350 °C. Sin la integración del calor, se necesita el 27% del calor de combustión del H<sub>2</sub> de la LOHC para liberar completamente todo el H<sub>2</sub>. A pesar de las ventajas técnicas, medioambientales y económicas de las LOHC, el concepto todavía no está ampliamente desarrollado comercialmente [149].

Los cicloalcanos son los LOHC más utilizados, como el ciclohexano/benceno, el metilciclohexano/tolueno, la decalina/naftaleno o el dibeniltolueno. El principal atractivo de estos compuestos reside en su bajo precio y su gran volumen de producción, ya que muchos de ellos se producen a partir del petróleo y se utilizan ampliamente como productos químicos industriales. Su capacidad de almacenamiento de hidrógeno es del orden del 6-8% en peso (60-62 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>), pero presentan un calor de hidrogenación/deshidrogenación, entre 64 y 70 kJ/mol H<sub>2</sub>, requiriendo una alta temperatura para la liberación del hidrógeno. La hidrogenación de la mayoría de los compuestos aromáticos es un proceso comercial relativamente fácil y bien conocido, con catalizadores de metales nobles que muestran un excelente rendimiento. En cambio, los respectivos procesos de deshidrogenación no son tan comunes porque los aromáticos pueden extraerse fácilmente del petróleo crudo [149].

La deshidrogenación de los cicloalcanos se ha investigado ampliamente, existiendo un gran número de publicaciones centradas en la catálisis [150-153] Los catalizadores de metales nobles, en particular los basados en Pt, han sido bien estudiados, así como los catalizadores de menor coste basados en Ni y Mo. Sin embargo, la deshidrogenación de hidrocarburos cíclicos suele requerir una temperatura relativamente alta (250-350 °C), y puede formarse un depósito carbonoso sobre el catalizador, a través de la escisión del enlace C-C del anillo aromático en los sitios ácidos de la superficie del catalizador. La desactivación de estos catalizadores altamente activos debido a la coquización es, por tanto, el principal problema que hay que superar. La adición de un segundo metal (como W, Ir, Re, Rh y Pd, etc.) y/o un promotor (como Ca) y la selección de un soporte adecuado (por ejemplo, nanofibras de carbono (CNF) o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son eficaces contra la coquización [149].

### **Metilciclohexano (MCH)**

El hidrógeno reacciona con el tolueno para formar metilciclohexano (MCH), un compuesto que puede transportarse a temperatura y presión ambiente. El hidrógeno puede extraerse después del transporte mediante la aplicación de calor o catálisis.

El tolueno hidrogenado puede transportar hidrógeno en forma líquida a temperatura y presión ambiente. También permite el almacenamiento de H<sub>2</sub> a largo plazo con bajos requerimientos de energía.

Tanto el tolueno como el MCH pueden almacenarse y transportarse utilizando las normativas e infraestructuras existentes. Gracias a su gran estabilidad y a su amplio rango de temperaturas en la fase líquida en condiciones atmosféricas, el MCH es adecuado para el transporte y el almacenamiento a larga distancia [141]. Sin embargo, su contenido de H<sub>2</sub> es menor en comparación con otros métodos de transporte de H<sub>2</sub> (por ejemplo, H<sub>2</sub> Líquido y NH<sub>3</sub>).

El sistema MCH/tolueno LOHC tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 6,1 % en masa (1,55 kWh/L) y muestra un calor de deshidrogenación comparativamente alto de 68 kJ/mol H<sub>2</sub>. Esto conduce a condiciones duras en la deshidrogenación, donde se requieren temperaturas superiores a 300°C para la conversión completa en tolueno. En estas condiciones tan duras, suele observarse la formación de productos secundarios por desalquilación o coquización cuando se utilizan sistemas catalizadores heterogéneos de Pt o Ni. Tanto en condiciones de hidrogenación como de deshidrogenación, todos los reactivos del sistema MCH/tolueno son gaseosos (pb: 101°C y 111°C respectivamente). Debido a estos puntos de ebullición relativamente bajos, se requieren amplios pasos de condensación y purificación para aislar el hidrógeno puro de la corriente de producto. Otra característica problemática del sistema es su bajo punto de inflamación (fp: -3°C y 6°C respectivamente) que está por debajo de la temperatura de deshidrogenación.

El ciclo de tolueno-MCH se probó inicialmente en el proyecto Euro-Quebec Hydro-Hydrogen en los años 80 [141]. Más recientemente, la empresa japonesa Chiyoda Corporation ha desarrollado este sistema hasta convertirlo en una tecnología demostrada, denominada SPERA Hydrogen (Figura 18), [154-156] y ha anunciado recientemente su aplicación a gran escala para la logística del hidrógeno y la energía [149].

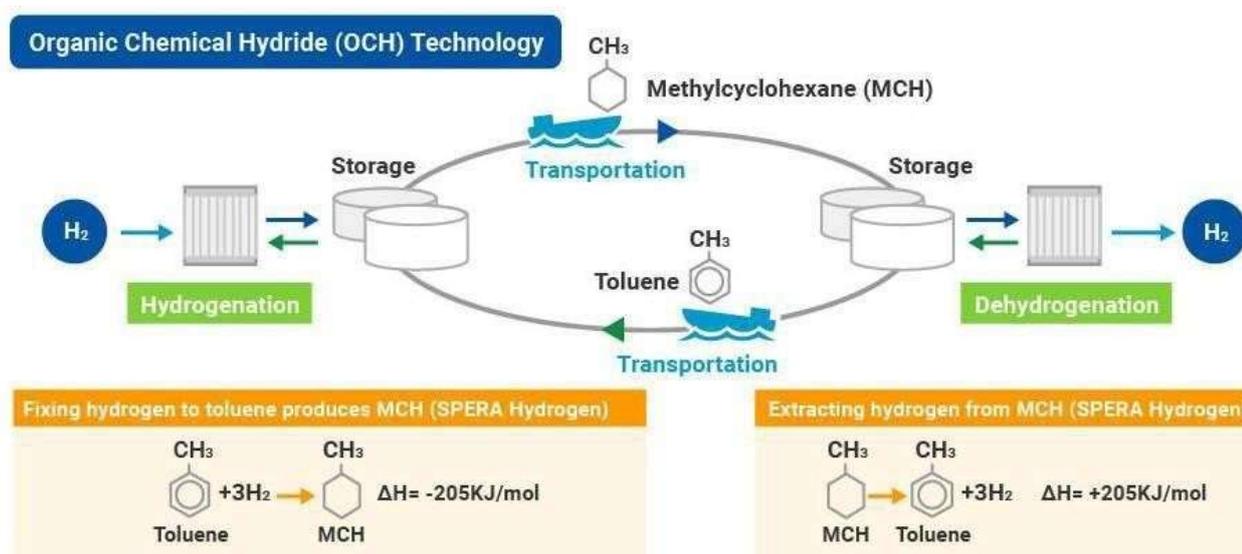


Figura 19 Proceso de hidrógeno SPERA de Chiyoda (Chiyoda Corporation, 2017).

Chiyoda ha desarrollado un catalizador propio de deshidrogenación basado en Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para el MCH y ha realizado demostraciones tecnológicas para su uso práctico. El catalizador, un metal de alta dispersión uniforme sobre un soporte sulfurado (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ha demostrado una excelente actividad, selectividad y durabilidad. A una temperatura de 345-351 °C (0,3 MPa, 2 h<sup>-1</sup> LHSV), han demostrado la

estabilidad y eficiencia del catalizador con una conversión de MCH superior al 95% y un rendimiento de H<sub>2</sub> superior al 98%, y sin apenas pérdida de actividad a lo largo de 10.000 h. También han desarrollado una instalación de hidrogenación-hidrogenación de tipo compacto para estaciones de combustible de FCV, con una capacidad de almacenamiento y generación de H<sub>2</sub> de 50 Nm<sup>3</sup>/h<sup>3</sup>. Con SPERA Hydrogen®, Chiyoda Corporation está llevando a cabo el primer proyecto de demostración de la cadena global de suministro de hidrógeno, para el suministro de 210 toneladas de hidrógeno gaseoso al 2020 (equivalente a llenar 40.000 FCV). El hidrógeno se producirá por reformado de vapor a partir del gas procesado derivado de la planta de licuefacción de gas natural de Brunei LNG Sdn. Bhd. para la central térmica de la refinería de Keihin en Kawasaki (Japón). También están desarrollando un proyecto de demostración para producir hidrógeno mediante energía renovable variable (eólica), y una instalación de deshidrogenación de tipo compacto que se adaptará a las estaciones de combustible de los FCV.

### **Perhidro-dibenciltolueno/dibenciltolueno**

El dibenziltolueno (DBT), así como el benciltolueno (BT), han ganado atractivo en los últimos años como valiosos LOHC potenciales. Se trata de fluidos de transferencia de calor conocidos comúnmente con los nombres comerciales de Marlotherm® SH y Marlotherm® LH respectivamente, con precios relativamente bajos (\$4-5 kg<sup>-1</sup>). En comparación con los compuestos de ciclohexano, estos compuestos tienen las ventajas de una toxicología favorable (no tóxicos, no mutagénicos, no cancerígenos, no etiquetados como mercancías peligrosas en el transporte, no explosivos), una alta estabilidad térmica y excelentes propiedades físico-químicas para muchas aplicaciones de LOHC, como líquido a presión ambiente en un amplio rango de temperaturas (-30 a 360°C), una densidad de almacenamiento teórica de 6.2 wt% (correspondiente a un contenido energético de 2,05 kWh.kg<sup>-1</sup> para el DBT), y una entalpía de deshidrogenación más baja de 63,5 kJ/mol H<sub>2</sub> (BT) y 65,4 kJ/mol H<sub>2</sub> (DBT). Ambos compuestos se venden como mezclas isoméricas formadas por diferentes estereoisómeros. Debido a los diferentes isómeros posibles del DBT como material de partida, las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación dan lugar a una mezcla aún más compleja.

Recientemente, la empresa alemana Hydrogenious Technologies GmbH introdujo comercialmente el DBT como LOHC,[157] centrándose en la comercialización de sistemas de almacenamiento y liberación de hidrógeno para aplicaciones industriales y móviles [157, 158] Hydrogenious Technologies es el principal pionero europeo de la tecnología LOHC. Es una empresa derivada de la Universidad Friedrich-Alexander de Erlangen-Nuremberg, donde se llevó a cabo gran parte de la investigación básica sobre LOHC. Han desplegado una unidad de liberación de H<sub>2</sub>, que funciona desde junio en 2016 en el Instituto Fraunhofer de Ingeniería Industrial de Stuttgart (Alemania). La unidad funciona con H18-DBT que se suministra desde un 250 kilómetros de distancia (Erlangen), mediante transporte por carretera. El material se carga en Erlangen mediante energía solar, un electrolizador PEM (Siemens) y una unidad de hidrogenación LOHC (Hydrogenious). La unidad de deshidrogenación proporciona 30 kW de potencia y puede suministrar hidrógeno de calidad para celdas de combustible (a 33 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h) para cargar vehículos eléctricos. Han desplegado contenedores similares en EE.UU. y tienen previsto hacerlo en China, y ahora también se centran, junto con sus socios, en un proyecto de logística H<sub>2</sub> descentralizada y en el despliegue de estaciones de repostaje de hidrógeno basadas en LOHC en toda Alemania (Proyecto Power-to-X Kopernikus) [159].

Los cicloalcanos, como el dibenziltolueno y el tolueno, se encuentran entre los materiales más prometedores para aplicaciones de transporte y almacenamiento a gran escala, debido a su alta disponibilidad y estabilidad, y a su fácil manipulación. Ambos materiales cuentan con sistemas de conversión y liberación tecnológicamente maduros (TRL de aproximadamente 8-9) y, de hecho, han

sido demostrados para posibles aplicaciones industriales. Alemania prefiere el DBT por su baja toxicidad y su alto punto de ebullición (Hydrogenious Technologies GmbH), mientras que Japón prefiere el tolueno por su menor precio (Chiyoda Corporation). Sin embargo, adolecen de una elevada demanda de energía, con una alta entalpía de deshidrogenación, y de temperatura, lo que dificulta su viabilidad económica y práctica. Sin embargo, este problema podría mitigarse mediante la integración del calor y el uso del calor residual del proceso de hidrogenación, por ejemplo, y se requiere un mayor desarrollo. Es de esperar que los costes se reduzcan en el futuro gracias a la realización de estos sistemas a gran escala.

Tabla 48 Resumen de la tecnología portador de hidrógeno orgánico líquido (LOHC)

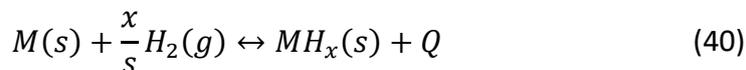
<b>TECNOLOGÍA: PORTADOR DE HIDRÓGENO ORGÁNICO LÍQUIDO (LOHC)</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Los sistemas LOHC se componen de pares de compuestos orgánicos magros en hidrógeno (H0-LOHC) y ricos en hidrógeno (Hx-LOHC) que almacenan y liberan hidrógeno mediante repetidos ciclos catalíticos de hidrogenación y deshidrogenación. Este proceso es reversible y permite una rápida hidrogenación y deshidrogenación sin consumo de los compuestos que forman el sistema LOHC, y sólo se libera hidrógeno.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se mantiene en estado líquido a temperatura y presión ambiente</li> <li>• Pérdida menor durante el almacenamiento y el transporte a largo plazo</li> <li>• Puede utilizar la infraestructura petrolera y química existente para el almacenamiento y el transporte</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tanto el tolueno como el MCH son sustancias tóxicas</li> <li>• Requisitos de depuración</li> <li>• Necesidad de devolver al transportista si se exporta</li> <li>• Alta temperatura requerida tanto para la hidrogenación como para la deshidrogenación</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalizadores</li> <li>• Reactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad volumétrica del hidrógeno: 47 kg h<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></li> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: 6,1 % en masa</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Almacenamiento a temperatura ambiente, debe mantenerse por debajo de 30°C. El contenedor debe ser cuidadosamente sellado para evitar la exposición a la luz solar, el calor y la humedad</li> <li>• Eficiencia energética ida y vuelta: &lt;50%</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugerida y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducir la temperatura y la presión de hidrogenación y deshidrogenación</li> <li>• Desarrollar catalizadores con elementos baratos y de mayor eficacia</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> TRL: 7

#### 4.2.2.4 Hidruros cetálicos

Los metales, como el magnesio, se enlazan químicamente con el gas hidrógeno para ser transportados como un hidruro metálico. Cuando se necesita el hidrógeno, se aplica calor para liberarlo del metal. Los hidruros intermetálicos son una variante en la que están presentes los metales de transición en lugar de los metales del grupo principal.

Los hidruros metálicos ofrecen un almacenamiento a presión moderada, una recuperación a temperaturas seguras y una densidad de almacenamiento de hidrógeno superior a la del hidrógeno presurizado o licuado.

Los hidruros metálicos se forman mediante la iteración reversible de un metal/aleación formadora de hidruros o de compuestos intermetálicos con gas H<sub>2</sub>:



Donde M es un metal/aleación, y (s) y (g) se refieren a las fases sólida y gaseosa respectivamente. De este modo, se consigue almacenar el H<sub>2</sub> en estado sólido a temperaturas y presiones moderadas. Esto proporciona una ventaja de seguridad inherente sobre los métodos de almacenamiento de gas y líquido.

Los hidruros metálicos tienen una mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno (6,5 átomos de H/cm<sup>3</sup> para MgH<sub>2</sub>) que el hidrógeno gaseoso (0,99 átomos de H/cm<sup>3</sup>) o el hidrógeno líquido (4,2 átomos de H/cm<sup>3</sup>) [160] Cuando la presión parcial de hidrógeno se incrementa por primera vez, el hidrógeno se disuelve en el metal o la aleación, y luego comienza a unirse al metal formando una fase a. A medida que se absorbe más H<sub>2</sub>, se produce una transición de fase formando una fase b y dando lugar a una presión de equilibrio o meseta que permanece constante hasta que se alcanza aproximadamente el 90% de la capacidad de almacenamiento. El calor liberado durante la formación del hidruro debe ser eliminado continuamente para evitar que el hidruro se caliente. Si se permite que la temperatura aumente, la presión de equilibrio aumentará hasta que no se produzca más unión. Por el contrario, cuando se recupera el H<sub>2</sub>, hay que añadir calor para romper los enlaces entre el hidrógeno y el metal. Cuando sólo queda un 10% del hidrógeno, la presión de equilibrio disminuye. Este último trozo de hidrógeno disuelto en la matriz metálica es difícil de eliminar y representa el hidrógeno fuertemente enlazado que no puede recuperarse en el ciclo normal de carga/descarga. Los metales difieren en la capacidad de disociar el hidrógeno, siendo esta capacidad dependiente de la estructura de la superficie, la morfología y la pureza [160] Un material óptimo de almacenamiento de hidruros metálicos debe tener las siguientes propiedades:

- Alta capacidad gravimétrica H<sub>2</sub> y volumétrica
- Baja temperatura de disociación
- Presión de disociación moderada
- Bajo calor de formación y disipación
- Reversibilidad y cinética rápida
- Estabilidad y larga vida útil
- Bajo coste

Los metales ligeros, como el Li, el Be, el Na, el Mg, el B y el Al, forman una gran variedad de compuestos metal-hidrógeno. Son especialmente interesantes para aplicaciones de almacenamiento de H<sub>2</sub> debido a su peso ligero y al número de átomos de hidrógeno por átomo de metal. Sin embargo, los inconvenientes pueden ser las altas temperaturas de trabajo (por ejemplo, el MgH<sub>2</sub>) y la difícil síntesis (por ejemplo, el AlH<sub>3</sub>). Los esfuerzos recientes de investigación y desarrollo se han centrado en:

- Aumento de la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> reversible mediante la modificación de la composición de materiales conocidos y el estudio de nuevas aleaciones.
- Mejora de la cinética de absorción y desorción de hidrógeno y adopción de condiciones más convenientes para el funcionamiento de los sistemas de energía H<sub>2</sub>.
- Adaptar las propiedades de los sistemas de metal-hidrógeno haciéndolos más adecuados para el almacenamiento eficiente de H<sub>2</sub>, para aplicaciones electroquímicas como ánodos de baterías de hidruro metálico, como materiales para el almacenamiento de calor y para su uso en la compresión de gas H<sub>2</sub>. [140]

### **Hidruro Metálicos en base de Mg**

Se ha investigado mucho sobre el Mg y sus aleaciones para aplicaciones de almacenamiento de H<sub>2</sub> debido a su gran capacidad de almacenamiento gravimétrico (hasta 7,6% en peso) y su bajo coste. Las principales desventajas del MgH<sub>2</sub> para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno son la alta temperatura de descarga del hidrógeno (300 °C a 1 bar), la lenta cinética de desorción y una alta reactividad hacia el aire y el oxígeno. El O<sub>2</sub> puede reaccionar con el Mg, reduciendo la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub>. El Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> ha despertado el interés por las aplicaciones de almacenamiento de H<sub>2</sub> debido a su capacidad relativamente alta, su bajo coste, su peso ligero, su baja toxicidad y sus inusuales propiedades estructurales y de enlace [160].

Se están realizando esfuerzos para disminuir la temperatura de desorción y mejorar la cinética y el ciclo de vida de los hidruros basados en Mg. Se ha demostrado que la adición de catalizadores y la molienda de bolas mejoran la cinética; sin embargo, los materiales más avanzados aún están lejos de cumplir los objetivos actuales para las aplicaciones de transporte [160].

### **Hidruros Complejos**

Los hidruros metálicos complejos son una clase de materiales que contienen un anión en el que el hidrógeno está unido covalentemente a un metal o a un no metal. Los hidruros complejos se conocen como sistemas de almacenamiento de hidrógeno de "un solo paso", lo que significa que el H<sub>2</sub> evoluciona al entrar en contacto con el agua. Uso de los hidruros complejos para el hidrógeno. Los esfuerzos de investigación en las dos últimas décadas se han centrado cada vez más en los sólidos con los complejos de elementos ligeros de boro, aluminio y nitrógeno, es decir, [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [AlH<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> o [NH]<sup>2-</sup> coordinados a uno o más metales [140].

Los alanatos de sodio son hidruros complejos de aluminio y sodio. Algunos ejemplos son el tetrahidroaluminato de sodio (NaAlH<sub>4</sub>) y el hexahidroaluminato de trisodio (Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>). Aunque tienen una buena capacidad de almacenamiento de hidrógeno, los hidruros de aluminio complejos tienen una reversibilidad y una cinética pobres, y se descomponen en dos o más pasos de reacción. Por ejemplo, el NaAlH<sub>4</sub> se descompone primero evolucionando H<sub>2</sub> para formar Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> y Al metálico (temperaturas de funcionamiento entre 185-230°C). Esta fase intermedia se descompone después en NaH (260 °C). El NaH puede seguir descomponiéndose para liberar más H<sub>2</sub>, pero la temperatura de funcionamiento (425 °C) se considera demasiado alta para los sistemas de almacenamiento prácticos [160].

Algunos ejemplos de alanatos de litio son el LiAlH<sub>4</sub> y el Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, que tienen capacidades de almacenamiento de H<sub>2</sub> de 10,5 y 11,2% en peso, respectivamente. Lamentablemente, el LiAlH<sub>4</sub> tiene una presión de equilibrio de H<sub>2</sub> extremadamente alta, incluso a temperatura ambiente. Al igual que los alanatos, la descomposición se produce en una serie de pasos de reacción. La descomposición final del

LiH a menudo no se consigue debido a la alta temperatura de desorción (680°C). La comercialización se ve obstaculizada por la lentitud de la cinética y las altas temperaturas de funcionamiento [160].

El  $\text{LiBH}_4$  ha sido evaluado para aplicaciones de almacenamiento de  $\text{H}_2$  debido a su alta densidad gravimétrica de  $\text{H}_2$  (18% en peso). A pesar de su alto potencial de almacenamiento, la síntesis es un reto y es un compuesto caro.

### **Compuestos Intermetálicos**

La evaluación de los compuestos intermetálicos para aplicaciones de almacenamiento de  $\text{H}_2$  se ha llevado a cabo desde los años 60 [140]. Sin embargo, a menudo se ven penalizados por su peso y por sus capacidades de almacenamiento de  $\text{H}_2$  comparativamente bajas (normalmente <2wt%). Los componentes M típicos (Ecuación 1) incluyen metales individuales (por ejemplo, tierras raras como La, Ce, Nd o Pr, y elementos como Zr, Ti, Mg, Ca y V) e IMC, que pueden incluir compuestos  $\text{AB}_5$  (por ejemplo,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{CaNi}_5$ ),  $\text{AB}_2$  (por ejemplo,  $\text{ZrMn}_2$ ,  $\text{ZrV}_2$ ,  $\text{ZrCr}_2$ ) y  $\text{A}_2\text{B}$  (por ejemplo,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Fe}$ ). Para un CMI binario, A es típicamente un elemento formador de hidruros, mientras que B es un metal/elemento de transición o de no transición que no forma un hidruro estable en condiciones normales [140]. En general, los compuestos de tipo  $\text{AB}_2$  parecen ser más sensibles a las impurezas gaseosas que los compuestos de tipo  $\text{AB}_5$ . Se ha informado de que las nuevas aleaciones de solución sólida BCC absorben más hidrógeno que los compuestos intermetálicos convencionales. En los últimos años, se han estudiado las aleaciones de fase BCC basadas en el Ti debido a sus notables capacidades de hidrógeno. Sin embargo, el elevado coste es uno de los inconvenientes críticos que limitan el éxito de sus aplicaciones prácticas [160].

### **Recipientes de Almacenamiento de Hidrógeno basado en Hidruros**

Como se ha mencionado anteriormente, la transferencia de calor dentro y fuera del recipiente de almacenamiento de hidruros metálicos es importante durante la absorción exotérmica de  $\text{H}_2$  y la desorción endotérmica. Por lo tanto, el recipiente de almacenamiento debe contener un área de intercambio de calor suficiente para permitir una rápida transferencia de calor durante la carga y la descarga del hidruro. Hasta la fecha, se han desarrollado con éxito varios tanques de hidruro metálico a escala piloto e incluso a escala real y se han demostrado en diversas aplicaciones en todo el mundo. Las aplicaciones pueden clasificarse en dos grupos: estacionarias y móviles. Tienen diferentes requisitos en cuanto al suministro de hidrógeno y, por tanto, algunos hidruros son más adecuados para una u otra aplicación. La técnica de transferencia de calor también puede variar.

En la mayoría de los casos, las aplicaciones estacionarias están situadas en el suelo, por lo que el peso de estos sistemas sólo está limitado por la cantidad de hidrógeno que requieren las características del depósito y del hidruro metálico. Además, el depósito de hidruros metálicos suele estar cerca de una planta de producción de hidrógeno, a la que se puede suministrar una gran cantidad de hidrógeno si lo requiere el depósito de hidruros metálicos. En muchas aplicaciones estacionarias, como el repostaje doméstico, la recarga del depósito de hidruros metálicos puede realizarse en varias horas cuando se dispone de luz solar para hacer funcionar los electrolizadores de funcionamiento renovable para la producción de hidrógeno. Por lo tanto, los hidruros metálicos con una cinética más lenta pueden tener cabida. Además, debido a los requisitos relativamente poco exigentes en cuanto a peso y volumen, el calor puede gestionarse fácilmente empleando intercambiadores de calor convencionales y agentes de transferencia de calor líquidos. Los tanques de hidruros metálicos existentes a escala piloto/grande que se desarrollan para aplicaciones estacionarias se resumen en la Tabla 49.

Las aplicaciones móviles presentan requisitos técnicos diferentes a las estacionarias. El peso y/o el volumen del depósito de hidruros metálicos pueden tener una importancia crítica, dependiendo del modo de transporte. Además, la cinética es muy importante, ya que la recarga suele realizarse a propósito en una estación de servicio, que debe ser lo más breve posible. Debido a la naturaleza de los hidruros metálicos, esto impone requisitos más estrictos a los sistemas de intercambio de calor para disipar el calor liberado por el hidruro durante la carga. Esto resulta más difícil en algunas aplicaciones en las que el espacio es escaso, como las aplicaciones ferroviarias y de automoción. Los intercambiadores de calor convencionales que requieren un gran espacio pueden dejar de ser adecuados. A pesar de ello, se han desarrollado varios depósitos de hidruros metálicos a escala piloto/grande para aplicaciones móviles, como se resume en la Tabla 50.

Tabla 49 Principales características de los depósitos de hidrógeno a escala piloto para aplicaciones estacionarias

		Depósito de MgH <sub>2</sub>		LaNiAl <sub>4,80,2</sub> tanque	Depósito de MmNi <sub>5</sub>	Depósito ovalado	MmNiMnCo <sub>4,40,10,5</sub> tanque
<b>Referencia</b>	[161]	[162]	[163]	[164]	[165, 166]	[167]	[168]
<b>Organización/fabricante</b>	Instituto NEEL y CRETA	Instituto NEEL y CRETA	McPhy Energy	Universidad de Turín	Instituto de Investigación para la Conservación de la Energía	Laboratorios Nacionales Sandia	La Acería de Japón
<b>Ubicación</b>	Francia	Francia	Francia	Italia	Japón	EE.UU.	Japón
<b>Materiales</b>							
<b>Hidruro metálico</b>	95 wt% MgH <sub>2</sub>	90 wt% MgH <sub>2</sub>	90 wt% MgH <sub>2</sub>	LaNi <sub>4,8</sub> Al <sub>0,2</sub>	MmNi <sub>5</sub> <sup>d</sup>	OV679 (tipo AB2) <sup>e</sup>	96,5 wt% MmNi <sub>4,4</sub> Mn <sub>0,1</sub> C <sub>0,5</sub>
<b>Soporte inerte</b>	5 wt% ENG <sup>a</sup>	10 wt% ENG	10 wt% ENG	--	--		3.5 resina en peso
<b>Otras adiciones</b>	Aleación Ti-V-Cr <sup>b</sup>	Aleación Ti-V-Cr	Aleación Ti-V-Cr	--	--		
<b>Forma de los materiales</b>	Disco compacto	Disco compacto	Disco compacto	Polvo	Polvo	Polvo	Hoja rectangular
<b>Dimensiones, mm</b>	Φ100 x 10	Φ138 x 10	Φ300 x 10				38x46,5x10
<b>Cantidad de hidruro metálico, kg</b>	1.8	10	83 <sup>c</sup>	29	50	50	190
<b>Diseño y características del tanque único</b>							
<b>Materiales</b>	316 SS	316 SS		Aluminio + SS	SS	Aluminio + envoltura de CF	304 SS
<b>Volumen interno, L</b>	2	14		1.17	19	86.9 <sup>f</sup>	81.9 <sup>f</sup>
<b>Dimensión, mm</b>	Φ100x324	Φ138x900		Φ50x810	Φ165.2x1000	Φ330x1016	Φ242x1780
<b>Peso del depósito, kg</b>	11.7	55			85	190	
<b>Capacidad de almacenamiento de hidrógeno, en kg</b>	0.105	0.6	4-5	0.41	0.452	3	2.63
<b>Capacidad gravimétrica del depósito, en peso %</b>	0.8	1.09			0.53	1.58	
<b>Capacidad volumétrica del tanque, g/L</b>	42					34.5	
<b>Condiciones de funcionamiento</b>							
<b>Temperatura de carga, °C</b>	90-290	240			32	85	25-35

<b>Presión de carga, bar</b>	6-10	11		6-9.7	55	2-3
<b>Duración de la carga, min</b>	35-40	35		12 horas	3-8 horas <sup>g</sup>	195 horas
<b>Temperatura de descarga, °C</b>	375	345	60	12	50	25-35
<b>Presión de descarga, bar</b>	1-3	1	1.5	1.3-2	20.7	2-3
<b>Duración de la descarga, min</b>	45	140-225	>220	12 horas	>58 horas	>98 horas

**Nota:**

a: Gráfico natural expandido

b: No se informa la cantidad

c: Estimación basada en el tanque de 10 kg de MgH<sub>2</sub>

d: Mm es una mezcla de tierras raras más barata llamada mischmetal que consiste en La, Ce, Pr y Nd

e: La composición química de la aleación OV679 no se ha comunicado, pero se trata de una aleación de tipo AB<sub>2</sub> basada en metales de transición. A=Ti, Zr y B=V, Cr, Mn, Fe, Al. La densidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno es g/L110, la capacidad gravimétrica es 2,1 wt%.

f: Estimación basada en las dimensiones del depósito

g: Sin refrigeración externa

Tabla 50 Principales características de los depósitos de hidrógeno a escala piloto para aplicaciones móviles

	Depósito de aleación C-15	Depósito de $Ti_{0,65}Zr_{0,35}(Fe,Cr,Mn,Ni)_2$			Depósito de $NaAlH_4$	
<b>Referencia</b>	[114]	[115]	[116, 117]	[118]	[119]	[120]
<b>Organización/fabricante</b>	Vehicle Project LLC y Sandia National Laboratories	Centro de Competencia de Sistemas HySA, Universidad de Western Cape	Centro Helmholtz de Geesthacht	Centro Helmholtz de Geesthacht	Instituto de Tecnología Energética y Medioambiental e. V	Laboratorios Nacionales Sandia
<b>Ubicación</b>	EE.UU.	Sudáfrica	Alemania	Alemania	Alemania	EE.UU.
<b>Material</b>						
<b>Hidruro metálico</b>	Aleación C-15 <sup>a</sup>	$Ti_{0,65}Zr_{0,35}(Fe,Cr,Mn,Ni)_2$	$NaAlH_4$	$NaAlH_4$	$NaAlH_4$	$NaAlH_4$
<b>Soporte inerte</b>				ENG		ENG
<b>Otras adiciones</b>			$TiCl_3$ , $AlCl_3$	$TiCl_3$ , 1/3 $AlCl_3$	4 wt% $TiCl_3$	$TiCl_3$
<b>Forma de los materiales</b>	Polvo		Polvo	Pellet	Polvo	Polvo
<b>Dimensiones, mm</b>				Φ77x15		
<b>Cantidad de hidrurometálico, kg</b>	213	64	8	4.4	2.68	86 <sup>h</sup>
<b>Diseño y características del tanque único</b>						
<b>Material</b>		SS	Acero austenítico	Aleación 2 de grado Ti	Acero austenítico	316 SS
<b>Volumen interno, L</b>		1.65 <sup>b</sup>		4.9	5.1	2.32
<b>Dimensión, mm</b>		Φ51.3x800	Φ60x900	Φ80x975 <sup>f</sup>	Φ114x500	Φ57x910
<b>Peso del depósito, kg</b>		5.7	30 <sup>d</sup>	12.8	32.68	
<b>Capacidad de almacenamiento de hidrógeno, en kg</b>	3	0.0515	0.24 <sup>e</sup>	0.202	0.09	0.083
<b>Capacidad gravimétrica del depósito, en peso</b>		1.4	0.8	1.58	0.28	0.85 <sup>i</sup>
<b>Capacidad volumétrica del tanque, g/L</b>		31.2		31.2	17.6	10.5 <sup>i</sup>
<b>Condiciones de funcionamiento del sistema</b>						
<b>Temperatura de carga, °C</b>	40-50	19-52	125	120	135	140

<b>Presión de carga, bar</b>	7	13-146	<100	<100	100	55-138
<b>Duración de la carga, min</b>	60	6-15	40	120	300	50
<b>Temperatura de descarga, °C</b>		45-55	160-175	170	120-180	160-215
<b>Presión de descarga, bar</b>	2-3	60-110	>1.2-11	90-100	1	3.4
<b>Duración de la descarga, min</b>	8 horas	7 horas <sup>c</sup>	350-1000	92 <sup>g</sup>	150	70

**Nota:**

a: La aleación C-15 es una aleación de Mn, Ti, Zr, Fe y otros componentes de GfE en Alemania b: Estimado a partir de las dimensiones del tanque

c: Esto es para el funcionamiento ligero

d: Estimación basada en la capacidad gravimétrica del sistema e: Estimado en base a la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del material f: La longitud del tanque se estimó en base a su volumen

g: Esta duración es para el tiempo de presión constante cuando la temperatura de funcionamiento ha alcanzado h: Es el peso total de los hidruros metálicos cargados en cuatro módulos

i: basado en el sistema de demostración compuesto por cuatro módulos

Tabla 51 Resumen de la tecnología hidruros metálicos

<b>TECNOLOGÍA: HIDRUROS METÁLICOS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Los metales, como el magnesio, se enlazan químicamente con el gas hidrógeno para ser transportados como un hidruro metálico. Cuando se necesita el hidrógeno, se aplica calor para liberarlo del metal. Los hidruros intermetálicos son una variante en la que están presentes los metales de transición en lugar de los metales del grupo principal.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La liberación de hidrógeno es endotérmica y autorregulada, lo que reduce el riesgo de explosión accidental</li> <li>• Presiones más bajas que el gas presurizado y temperaturas más moderadas que el hidrógeno licuado, lo que aumenta la seguridad</li> <li>• Mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno que el hidrógeno presurizado o licuado</li> <li>• Los hidruros de baja temperatura tienen una presión y una temperatura de funcionamiento cercanas a las del ambiente</li> <li>• Para los hidruros a temperatura ambiente, vida útil extremadamente larga, hasta 20.000 ciclos en algunos casos</li> <li>• Autodescarga insignificante</li> <li>• 90% de eficiencia de ida y vuelta para los hidruros a temperatura ambiente</li> <li>• Puede ampliarse fácilmente a capacidades muy grandes para el almacenamiento en red</li> <li>• Adecuado para el transporte de hidrógeno a las estaciones de servicio</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• En el caso de los hidruros de alta temperatura, la hidrogenación y la liberación de hidrógeno se producen a temperaturas elevadas, que oscilan entre ~100 y 500°C. Los hidruros simples de metales ligeros requieren altas temperaturas para la liberación rápida de hidrógeno</li> <li>• Los hidruros de alta temperatura requieren temperaturas de funcionamiento más altas y no son reversibles en algunos casos</li> <li>• Los hidruros metálicos a baja temperatura no son reversibles en algunos casos</li> <li>• Baja densidad gravimétrica de hidrógeno para la generación actual de hidruros metálicos de baja temperatura. Muchos intermetálicos con una termodinámica favorable tienen una baja capacidad gravimétrica y/o una escasa capacidad de ciclado</li> <li>• Sensible al aire y a la humedad</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tanques de almacenamiento</li> <li>• Reactores</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad volumétrica del hidrógeno: &gt;100 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></li> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: Moderada a alta (7 a 10 % en masa)</li> <li>• Condiciones de hidrogenación y extracción: ~100 a 500°C, o más para lograr la reversibilidad del hidrógeno</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: La reversibilidad en algunos casos se produce sólo en condiciones de alta temperatura y presión. Por ejemplo, Mg/MgH<sub>2</sub> es 20 bar y 300°C pero AlH<sub>3</sub> es &gt;100 °C y &gt; 1000 bar de presión H<sub>2</sub></li> <li>• Eficiencia energética de la hidrogenación/deshidrogenación: 80%.</li> </ul> <p><b>Hidruros a baja temperatura:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad volumétrica del hidrógeno: &gt;100 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></li> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: Baja (en masa)</li> <li>• Condiciones de hidrogenación y extracción: - 10 a 50°C</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: Reversible a temperatura ambiente y en condiciones razonables de presión de hidrógeno (por ejemplo, TiFe y LaNi<sub>5</sub> pueden absorber hidrógeno a 30 bares y 25°C)</li> <li>• Eficiencia energética de la hidrogenación/deshidrogenación: 90%.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Para los hidruros de alta temperatura, mejorar la cinética de sorción de hidrógeno para una disociación rápida y eficaz de las moléculas de hidrógeno</li> <li>• Mejorar la densidad de energía, la duración del ciclo y la temperatura de funcionamiento</li> <li>• Mejorar la densidad gravimétrica del hidrógeno</li> </ul>

Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> <b>TRL*: 5-8</b> *Los hidruros de muy alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (por ejemplo, el hidruro de aluminio, AlH <sub>3</sub> ) son de baja TRL ya que no son reversibles para el almacenamiento de hidrógeno. Los hidruros a temperatura ambiente con menor capacidad de almacenamiento de hidrógeno (< 2 wt% H <sub>2</sub> ) son de alta TRL.
----------------------------	---

### 4.2.3 Almacenamiento subterráneo de hidrógeno

La producción de grandes volúmenes de hidrógeno requerirá una capacidad equivalente para almacenar grandes cantidades de hidrógeno en ubicaciones únicas, en cantidades de al menos miles de toneladas. Esto será así tanto para usos domésticos como para la exportación. El análogo más cercano es el sistema de suministro de gas natural, en el que, además de la producción de los yacimientos de gas y de los gasoductos para el transporte, muchos países tienen instalaciones de almacenamiento subterráneo de gas para suavizar las variaciones estacionales de la demanda. El almacenamiento subterráneo es preferible al de superficie por razones de coste y seguridad.

Existen cuatro opciones clave para el almacenamiento subterráneo de hidrógeno (UHS: Underground Hydrogen Storage): cavernas de sal, yacimientos de gas agotados, acuíferos salinos y cavernas de roca dura diseñadas. Estas opciones abarcan toda una gama de niveles de calidad técnica y, sobre todo, la disponibilidad en una región determinada está totalmente determinada por la geología del subsuelo. Así, las opciones de UHS más maduras pueden no estar disponibles cerca de una instalación de producción de hidrógeno concreta, por lo que la viabilidad de cualquier opción de UHS dependería de los costes de transporte.

#### 4.2.3.1 Almacenamiento en cavernas de sal

Las cavernas de sal se crean en gruesos depósitos de sal perforando un pozo, haciendo circular agua dulce y eliminando la salmuera resultante. Estas cavernas pueden utilizarse para almacenar gas hidrógeno a presión.

Este almacenamiento en cavernas de sal es la única opción actual de UHS a escala comercial. Se utilizan en Estados Unidos, el Reino Unido y Europa para el almacenamiento de hidrógeno, normalmente en cantidades de unos pocos miles de toneladas de hidrógeno por caverna. Esta tecnología permite un rápido ritmo de inyección y producción, adecuado para el almacenamiento a más corto plazo, y se utiliza actualmente junto con las refinerías que producen hidrógeno mediante el reformado de metano con vapor.

Tabla 52 Resumen de la tecnología almacenamiento en cavernas de sal

<b>TECNOLOGÍA: ALMACENAMIENTO EN CAVERNAS DE SAL</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Las cavernas de sal se crean en gruesos depósitos de sal perforando un pozo, haciendo circular agua dulce y eliminando la salmuera resultante. Estas cavernas pueden utilizarse para almacenar gas hidrógeno a presión.

<p>Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros</p>	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Experiencia comercial en la creación y explotación de cavernas de sal</li> <li>• Altas tasas de inyección y retirada</li> <li>• Mantiene la pureza del hidrógeno almacenado</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La ubicación depende de la disponibilidad de depósitos de sal profundos y gruesos (de al menos varios cientos de metros de espesor)</li> <li>• El suministro de agua dulce y la eliminación de la salmuera pueden tener impactos ambientales.</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Perforadoras de pozo</li> <li>• Bombas de agua</li> <li>• Compresores de hidrógeno</li> <li>• Tuberías/ductos</li> <li>• Instrumentación de monitoreo y control</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Las cavernas individuales están limitadas en tamaño por la estabilidad geomecánica, y pueden almacenar hasta unos pocos miles de toneladas de hidrógeno</li> <li>• Se pueden crear múltiples cavernas en un depósito de sal, pero deben estar espaciadas debido a los requisitos de estabilidad.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilidad geomecánica de las cavernas debido a la fluencia de la sal</li> <li>• Posibles efectos geoquímicos en el hidrógeno almacenado</li> </ul>
<p>Technology readiness level</p>	<p><u>Tecnología TRL</u> TRL: 8-9</p>

#### 4.2.3.2 Yacimientos de gas agotados

Los yacimientos de gas natural que se han producido previamente pueden reutilizarse para el almacenamiento de gas natural (como se hace habitualmente en la actualidad), pero también tienen potencial para el almacenamiento subterráneo de hidrógeno. Están ampliamente disponibles en muchas cuencas sedimentarias, y ya cuentan con infraestructuras (por ejemplo, pozos, gasoductos) que en algunos casos pueden reutilizarse para el almacenamiento de hidrógeno. Por lo general, existen buenos datos geológicos sobre el depósito de almacenamiento, así como importantes datos operativos de la fase de producción original. La capacidad de almacenamiento potencial de los yacimientos de gas puede ser muy grande (hasta cientos de miles de toneladas de hidrógeno).

<b>TECNOLOGÍA: YACIMIENTOS DE GAS AGOTADOS</b>	
<p>Breve descripción de la tecnología (principios físicos)</p>	<p>Los yacimientos de gas natural que se han producido previamente pueden reutilizarse para el almacenamiento de gas natural (como se hace habitualmente en la actualidad), pero también tienen potencial para el almacenamiento subterráneo de hidrógeno.</p>

<p>Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros</p>	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alguna experiencia previa con el almacenamiento de gas rico en hidrógeno ("gas ciudad")</li> <li>• Los lugares de almacenamiento se conocen bien y tienen infraestructura</li> <li>• Gran capacidad prospectiva</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sólo disponible en cuencas sedimentarias, y puede no estar cerca de la producción</li> <li>• Los emplazamientos en tierra son mucho más fáciles de desarrollar y explotar que los emplazamientos en el mar</li> <li>• La posibilidad de que el hidrógeno se mezcle con el gas residual puede reducir la pureza y requerir un tratamiento al retirarse.</li> <li>• Potencial de usos competitivos - por ejemplo, almacenamiento subterráneo de gas, CAC</li> <li>• Una parte del hidrógeno almacenado (30-50%) se necesita para mantener la presión y no puede ser retirado, lo que supone un importante gasto de capital</li> <li>• Existe la posibilidad de que se produzcan reacciones biogeoquímicas que podrían consumir hidrógeno, reducir la pureza y dar lugar a contaminantes indeseables como el sulfuro de hidrógeno.</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compresores de hidrógeno</li> <li>• Tuberías/ductos</li> <li>• Instrumentación de monitoreo y control</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Adecuado para almacenar energía durante periodos más largos (de semanas a meses)</li> <li>• Tasas de inyección y extracción más bajas que las cavernas de sal</li> <li>• Almacenamiento de gran volumen (podrían ser decenas o cientos de miles de toneladas de hidrógeno)</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezcla del hidrógeno inyectado con el gas natural residual al retirarse</li> <li>• Efecto de los procesos geoquímicos y microbiológicos en la pureza del hidrógeno</li> </ul>
<p>Technology readiness level</p>	<p><u>Tecnología TRL</u> TRL: 6-7</p>

### 4.2.3.3 Acuíferos salinos

Los acuíferos salinos situados bajo formaciones de sellado adecuadas pueden utilizarse para almacenar fluidos flotantes, y se utilizan habitualmente para el almacenamiento de gas natural, pero también tienen potencial para el almacenamiento subterráneo de hidrógeno.

Los acuíferos salinos adecuados están muy extendidos en las cuencas sedimentarias y es probable que estén presentes cuando las cavernas salinas y los yacimientos de gas agotados no lo están. La capacidad de almacenamiento potencial puede ser muy grande, por lo que los acuíferos salinos pueden funcionar como almacenamiento de hidrógeno a largo plazo.

<b>TECNOLOGÍA: ACUÍFEROS SALINOS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Los acuíferos salinos situados bajo formaciones de sellado adecuadas pueden utilizarse para almacenar fluidos flotantes, y se utilizan habitualmente para el almacenamiento de gas natural, pero también tienen potencial para el almacenamiento subterráneo de hidrógeno.

<p>Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros</p>	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alguna experiencia previa en el almacenamiento de gas rico en hidrógeno ("gas ciudad") y en el almacenamiento de gas natural</li> <li>• Más disponible en las cuencas sedimentarias que en las cavernas salinas o en los yacimientos de gas agotados</li> <li>• Gran capacidad prospectiva</li> <li>• No hay hidrocarburos residuales, por lo que no hay problemas de mezcla.</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sólo disponible en cuencas sedimentarias, y puede no estar cerca de la producción</li> <li>• Los emplazamientos en tierra son mucho más fáciles de desarrollar y explotar que los emplazamientos en el mar</li> <li>• A diferencia de los yacimientos de gas agotados, se necesitan esfuerzos importantes para explorar y caracterizar las formaciones adecuadas.</li> <li>• Una parte del hidrógeno almacenado (en torno al 50%) se necesita para mantener la presión y no puede retirarse, lo que supone un importante gasto de capital.</li> <li>• Potencial de reacciones biogeoquímicas que podrían consumir hidrógeno, reducir la pureza y dar lugar a contaminantes indeseables como el sulfuro de hidrógeno.</li> <li>• Potencial de usos competitivos de los acuíferos salinos, por ejemplo, la CAC.</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compresores de hidrógeno</li> <li>• Tuberías/ductos</li> <li>• Instrumentación de monitoreo y control</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Adecuado para almacenar energía durante periodos más largos (de semanas a meses)</li> <li>• Tasas de inyección y extracción más bajas que las cavernas de sal</li> <li>• Almacenamiento de gran volumen (podrían ser decenas de miles de toneladas de hidrógeno)</li> <li>• El hidrógeno necesitaba deshidratarse al retirarse.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Efecto de los procesos geoquímicos y microbiológicos en la pureza del hidrógeno</li> <li>• Optimización del funcionamiento del almacenamiento en acuíferos salinos, incluida la cantidad de gas colchón necesaria.</li> </ul>
<p>Technology readiness level</p>	<p><u>Tecnología TRL</u> TRL: 5-6</p>

#### 4.2.3.4 Cavernas de roca dura de ingeniería

Las cavernas de roca dura construidas a propósito se utilizan habitualmente para almacenar líquidos de petróleo con baja presión de vapor y podrían utilizarse para almacenar gases comprimidos como el hidrógeno. Las cavidades mineras existentes en roca duran también tienen potencial para ser reutilizadas para UHS.

Existen minas abandonadas y una geología adecuada para la construcción de cavernas lejos de las cuencas sedimentarias, en lugares donde las cavernas de sal, los yacimientos de gas agotados y los acuíferos salinos pueden no estar disponibles. Estas cavernas permitirían altas tasas de inyección y extracción.

<b>TECNOLOGÍA: CAVERNAS DE ROCA DURA DE INGENIERÍA</b>	
<p>Breve descripción de la tecnología (principios físicos)</p>	<p>Las cavernas de roca dura construidas a propósito se utilizan habitualmente para almacenar líquidos de petróleo con baja presión de vapor y podrían utilizarse para almacenar gases comprimidos como el hidrógeno. Las cavidades mineras existentes en roca duran también tienen potencial para ser reutilizadas para UHS.</p>
<p>Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura,</p>	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Disponible fuera de las cuencas sedimentarias</li> <li>• Altas tasas de inyección y producción</li> <li>• No hay problemas con la pureza del hidrógeno</li> <li>• Análogos en el almacenamiento de aire comprimido en cavernas de roca dura</li> </ul>

presiones, entradas, otros	<p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Es necesario establecer la estabilidad geomecánica de determinadas cavidades de roca dura bajo presión</li> <li>• Las cavidades mineras abandonadas no fueron creadas para la UHS, y es poco probable que tengan las características adecuadas para la estabilidad geomecánica y el sellado.</li> <li>• La contención del hidrógeno almacenado requiere materiales de revestimiento en las cavernas, y potencialmente la inyección de agua por encima de la caverna de almacenamiento.</li> <li>• Posibilidad de fugas alrededor de los pozos y puntos de acceso</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compresores de hidrógeno</li> <li>• Tuberías/ductos</li> <li>• Instrumentación de monitoreo y control</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Adecuado para el almacenamiento a corto plazo</li> <li>• Mayores tasas de inyección y retirada que los medios porosos</li> <li>• Almacenamiento de menor volumen</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilidad geomecánica de las cavernas artificiales</li> <li>• Material para el revestimiento de cavernas</li> <li>• Contención del hidrógeno almacenado</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p>TRL: 2-4</p>

## 4.2.4 Hidrógeno líquido

### 4.2.4.1 Almacenamiento líquido de hidrógeno

El hidrógeno líquido es el estado líquido del elemento hidrógeno. Para que exista en estado totalmente líquido a la presión atmosférica, el H<sub>2</sub> debe enfriarse a 20,3K. Una comparación de los combustibles de movilidad existentes muestra que uno de los principales problemas del hidrógeno como fuente de energía es su bajo contenido energético en volumen. La densidad del hidrógeno líquido (H<sub>2</sub>L) es de 70,8 kg/m<sup>3</sup> (frente a los 39 kg/m del H<sub>2</sub> comprimido a 700 bar), por lo que resulta especialmente atractivo para alcanzar mayores densidades de almacenamiento.

Existen varias tecnologías desarrolladas para la licuefacción del hidrógeno, que se diferencian entre sí por el ciclo termodinámico, el proceso de refrigeración y el medio de trabajo utilizado. La escala de las licuadoras de hidrógeno suele dictar cómo se realiza la licuefacción.

El esquema de licuefacción más fundamental es el ciclo simple de Linde-Hampson de una sola presión. En este ciclo, el medio de trabajo se comprime isotérmicamente desde la baja presión hasta la alta presión a temperatura constante y luego se enfría a lo largo de una isobara en un intercambiador de calor de contracorriente. La expansión Joule-Thomson (J-T) se utiliza como procedimiento de refrigeración. Después de la válvula J-T, se extrae parte del líquido, mientras que el gas restante se calienta hasta la temperatura ambiente a lo largo de la isobara en un intercambiador de calor de contracorriente con el fluido entrante. Dado que la temperatura de inversión más alta para el hidrógeno es de 205 K, se requiere un preenfriamiento para la licuefacción del H<sub>2</sub>. Sin embargo, a pesar de su simplicidad, sólo se han construido unas pocas plantas de licuefacción de hidrógeno con el proceso

Linder-Hampson pre-enfriado en dos etapas, y la razón principal es que la válvula J-T utilizada exclusivamente en el proceso Linde-Hampson puede causar una pérdida irreversible de exergía.

El rendimiento de la licuefacción puede incrementarse significativamente mediante la adopción de una máquina expansora que utilice trabajo externo. El proceso de expansión de un expansor ideal es isentrópico, y la caída de temperatura es sustancial y supera con creces la caída de temperatura conseguida por la expansión J-T. Un ciclo Brayton de helio utiliza helio como fluido de trabajo y el frío se produce por expansión isentrópica del helio en la máquina expansora. Los costes de inversión de una planta basada en el ciclo Brayton de helio son bajos en general, sin embargo, adolece de una menor eficiencia y, por lo tanto, de un elevado consumo de energía en el rango de 12,3 a 13,4 kWh.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>. Por lo tanto, se utiliza principalmente como base para el desarrollo de plantas de H<sub>2</sub>L a pequeña escala.

El ciclo Claude clásico es una combinación del ciclo J-T y del ciclo Brayton, durante el cual una corriente de refrigerante se expande en expansores mientras que una segunda corriente parcial se enfría y se expande en una válvula de mariposa para producir una corriente bifásica. Los ciclos Claude tienen diversas modificaciones, por ejemplo, el ciclo Heylandt, el ciclo Kapitza y el ciclo Collins. La variación de estos procesos Claude de doble presión como procedimiento de licuefacción a gran escala ha demostrado ser la solución óptima. Se pueden alcanzar valores de consumo energético de 10,8 a 12,7 kWh.kg<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>, aunque los costes de inversión suelen ser elevados.

Por otra parte, las pruebas experimentales demuestran la existencia del orto-hidrógeno, cuyos dos espines nucleares de los protones están en la misma dirección, y del para-hidrógeno, cuyo espín está en la dirección opuesta. La conversión espontánea del orto-hidrógeno en para-hidrógeno se produce siempre a alcanzar la concentración de equilibrio con el calor liberado. En el punto de ebullición normal del hidrógeno (unos 20K), la conversión de orto a para-hidrógeno libera unos 525 kJ.kg<sup>-1</sup> de calor. Por otro lado, el calor latente de vaporización del H<sub>2</sub>L a esa temperatura es de 476 kJ.kg<sup>-1</sup>. Como resultado, un tanque bien aislado térmicamente de H<sub>2</sub>L preparado sin conversión al paraestado se evaporará. Por lo tanto, para evitar la pérdida de H<sub>2</sub>L durante el transporte y el almacenamiento a largo plazo, se convierte intencionadamente en para-hidrógeno como parte del proceso de licuefacción del hidrógeno, durante el cual se requieren tareas de refrigeración adicionales.

A una presión de gas de alimentación de hidrógeno de 0,1 MPa, el trabajo mínimo teórico para la licuefacción de hidrógeno (incluida la conversión de orto a para-hidrógeno) es de 3,92 kWh.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>. Sin embargo, el trabajo real de licuefacción es mayor que los trabajos mínimos de licuefacción debido a la pérdida de energía y al calor de entrada externo. El consumo de energía comunicado para las actuales plantas de licuefacción de hidrógeno se resume en la Tabla 53. La tecnología de licuefacción de hidrógeno más avanzada tiene un consumo de energía de unos 12 kWh.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>, lo que equivale al 36% de la energía utilizable contenida en 1 kg de hidrógeno (es decir, 33,3 kWh.kg<sup>-1</sup>).

Tabla 53 Resumen del consumo específico de energía (SEC) y de la eficiencia exergética ( $\gamma_x$ ) de los licuadores de hidrógeno industriales

PLANTA DE LICUEFACCIÓN	SEC (kWh.kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> L)	$\gamma_x$ (%)
Planta de Praxair	12,5-15	19,3-23,1
Ingolstadt	13,58	21,2
Ingolstadt	13	22,2
Ingolstadt	15	19,3

Es más viable desde el punto de vista económico cuando se requiere un almacenamiento de hidrógeno de alta densidad en un espacio limitado, o cuando se trata de una distancia de ida y vuelta mayor.

<b>TECNOLOGÍA: ALMACENAMIENTO LÍQUIDO DE HIDRÓGENO</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	Para que el hidrógeno exista en estado totalmente líquido a la presión atmosférica, el H <sub>2</sub> debe enfriarse a 20,3K. La densidad del hidrógeno líquido (H <sub>2</sub> L) es de 70,8 kg/m <sup>3</sup> (frente a los 39 kg/m del H <sub>2</sub> comprimido a 700 bar), por lo que resulta especialmente atractivo para alcanzar mayores densidades de almacenamiento.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor capacidad de almacenamiento volumétrico que el H<sub>2</sub> gaseoso comprimido</li> <li>• Menos pérdidas por evaporación que los mecanismos típicos de compresión</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La licuefacción requiere una planta técnica compleja con un elevado consumo de energía (para licuar se necesita hasta un 40% del contenido energético del hidrógeno)</li> <li>• El hidrógeno licuado tiene pérdidas por ebullición</li> <li>• Requiere material de almacenamiento avanzado y más caro</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compresor de H<sub>2</sub></li> <li>• Válvula expansora para gas de H<sub>2</sub></li> <li>• Intercambiadores de calor</li> <li>• Refrigerante</li> <li>• Tuberías/ductos</li> <li>• Estanques para H<sub>2</sub> líquido</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad volumétrica del hidrógeno: 70,85 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> a 1 bar</li> <li>• Condiciones de almacenamiento: 2 – 10 bar, 20K</li> <li>• Rango de eficiencia del pozo al tanque: 20- 25%. La energía necesaria para licuar el hidrógeno es de 6-8 kW/kg H<sub>2</sub></li> <li>• La eficiencia del pozo a la cisterna incluye desde el stock de alimentación natural consumido hasta el bajo poder calorífico del H<sub>2</sub> entregado a la cisterna.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollar un nuevo ciclo termodinámico, por ejemplo, un refrigerante multicomponente (MR) para la refrigeración previa.</li> <li>• Desarrollo de intercambiadores de calor continuos de orto- para-conversión con la máxima eficacia</li> <li>• Mejorar la tecnología de compresión de hidrógeno</li> <li>• Desarrollo de turbinas de expansión a gran escala con recuperación de trabajo.</li> <li>• Reducir los índices de ebullición (es decir, de vaporización) en el tanque de almacenamiento de H<sub>2</sub>L</li> <li>• Mejorar la construcción del material aislante técnicas para conseguir tanques de mayor escala y mejor aislados</li> <li>• Estudiar y analizar los efectos de los diseños de la forma del recipiente, la estratificación y el sobrellenado térmico</li> <li>• Llevar a cabo un análisis térmico-dinámico de los efectos del flashing durante el transporte de hidrógeno líquido desde el almacenamiento a granel hasta el almacenamiento atmosférico in situ</li> <li>• Desarrollar catalizadores de bajo coste para mejorar la conversión de orto-para, y la capacidad de medición de la proporción de orto-para, para reducir la tasa de ebullición</li> <li>• Realizar estudios de congelación de impurezas en la producción de H<sub>2</sub></li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> TRL: 9

#### 4.2.4.2 Almacenamiento de hidrógeno por criocompresión

El almacenamiento de hidrógeno criocomprimido se refiere al almacenamiento de H<sub>2</sub> a temperatura criogénica en un recipiente que puede presurizarse (normalmente hasta 250-350 atm), en contraposición al actual recipiente de H<sub>2</sub>L criogénico que almacena H<sub>2</sub>L a una presión casi ambiental.

Los tanques criocomprimidos pueden utilizarse para almacenar hidrógeno líquido, hidrógeno criogénico supercrítico o hidrógeno en la región de dos fases líquida y vapor.

En comparación con los depósitos criogénicos de H<sub>2</sub>L, el almacenamiento de hidrógeno líquido en recipientes a presión aislados supera muchas de las deficiencias del depósito de H<sub>2</sub>L. La densidad de almacenamiento es mayor para el H<sub>2</sub>L a alta presión, por ejemplo, la densidad del líquido es de 87 Kg/m<sup>3</sup> a 240 bar en comparación con 70 Kg/m<sup>3</sup> a 1 bar.

La otra ventaja es que la latencia del almacenamiento de hidrógeno por criocompresión se prolonga en gran medida debido a las siguientes razones: 1) mayor presión permitida que el tanque de H<sub>2</sub>L (> 200 bar frente a la atmósfera), 2) mayor receptividad térmica ya que el H<sub>2</sub> se ventila a mayor temperatura, 3) mayor capacidad térmica del recipiente debido a la presencia de la envoltura de fibra de carbono añadida, y 4) calor absorbido por la conversión de para-hidrógeno a orto-hidrógeno. En este caso, un vehículo equipado con un recipiente a presión aislado no puede quedarse varado debido a las pérdidas por evaporación, ya que la ventilación se detiene cuando el depósito alcanza la temperatura ambiente a la presión permitida (>250 atm.), momento en el que la densidad del H<sub>2</sub> sigue siendo el 30% de la densidad inicial del líquido.

El almacenamiento de hidrógeno criocomprimido aplicado a las aplicaciones de automoción tiene el potencial de cumplir el objetivo final de capacidad gravimétrica del sistema, el objetivo a medio plazo de capacidad volumétrica del sistema y el objetivo de pérdida de hidrógeno durante la inactividad bajo ciertas condiciones de conducción diaria mínima.

Es más viable desde el punto de vista económico cuando se requiere un almacenamiento de hidrógeno de alta densidad en un espacio limitado, o cuando se trata de una distancia de ida y vuelta mayor.

Tabla 54 Resumen de la tecnología almacenamiento de hidrógeno por compresión

<b>TECNOLOGÍA: ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO POR CRIOCOMPRESIÓN</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El almacenamiento de hidrógeno criocomprimido se refiere al almacenamiento de H <sub>2</sub> a temperatura criogénica en un recipiente que puede presurizarse (normalmente hasta 250-350 atm), en contraposición al recipiente actual de H <sub>2</sub> L criogénico que almacena H <sub>2</sub> L a una presión casi ambiental. Los tanques criocomprimidos pueden utilizarse para almacenar hidrógeno líquido, hidrógeno criogénico supercrítico o hidrógeno en la región de dos fases líquida y vapor.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor capacidad de almacenamiento volumétrico que el gas comprimido</li> <li>• Menos pérdidas por evaporación (pérdidas por ebullición) que en los mecanismos típicos de compresión o en el hidrógeno líquido</li> <li>• El criocomprimido puede ser más denso que el hidrógeno líquido: el hidrógeno criocomprimido puede estar en estado líquido o gaseoso.</li> <li>• La latencia se prolonga en gran medida a medida que aumenta la presión admisible en el interior del recipiente</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere material de almacenamiento avanzado y más caro</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compresor de H<sub>2</sub></li> <li>• Válvula expansora para gas de H<sub>2</sub></li> <li>• Intercambiadores de calor</li> <li>• Refrigerante</li> <li>• Tuberías/ductos</li> <li>• Estanques para H<sub>2</sub> líquido</li> <li>• Bombas de H<sub>2</sub></li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad volumétrica del hidrógeno: 49,6 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> a 700 bar, 50,9 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> a 350 bar</li> <li>• Densidad gravimétrica del hidrógeno: 7,0% a 700 bar, 10,0% a 350 bar</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condiciones de almacenamiento: Comúnmente 250 a 350 bares, 23 a 35K. También se registran 78K a 700 bares, 66K a 350 bares</li> <li>• Rango de eficiencia del pozo al tanque: 40-45%. La energía necesaria para licuar el hidrógeno es de 6-8 kW/kg H<sub>2</sub>.</li> <li>• La eficiencia del pozo al tanque incluye desde el gas natural consumido hasta el bajo poder calorífico del H<sub>2</sub> entregado al tanque.</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducir los índices de ebullición (es decir, de vaporización)</li> <li>• Mejorar la ingeniería, el aislamiento, los intercambiadores de calor y los refrigerantes</li> <li>• Crear tanques de almacenamiento más grandes y mejor aislados</li> <li>• Aumentar el tiempo de latencia sin pérdidas (tiempo antes de que el hidrógeno tenga que ser ventilado del depósito)</li> <li>• Reduce los costes de material y mejora la durabilidad para aumentar la vida útil</li> </ul>
Technology readiness level	<p><u>Tecnología TRL</u></p> <p><b>TRL: 5-6</b></p>

### 4.3 Tecnologías de transporte de hidrógeno

Los costes de transporte y almacenamiento desempeñarán un papel importante en la competitividad del hidrógeno. Si el hidrógeno puede utilizarse cerca del lugar donde se fabrica, estos costes podrían ser casi nulos. Sin embargo, si el hidrógeno tiene que recorrer un largo camino antes de poder ser utilizado, los costes de transmisión y distribución podrían ser tres veces mayores que el coste de producción del hidrógeno. El hidrógeno puede transportarse por camión, barco, ferrocarril y tubería. En la Tabla 55 se resumen los posibles emparejamientos de los mecanismos de transporte y almacenamiento, así como los umbrales de distancia probables.

Tabla 55 Métodos de transporte de hidrógeno

VEHÍCULO	TIPO DE ALMACENAMIENTO	DISTANCIAS INDICATIVAS	DESCRIPCIÓN/USO
<b>Camión (tuberías virtuales)</b>	Compresión, licuefacción, amoníaco	<1000 km [176]	El transporte de hidrógeno licuado y comprimido, así como de amoníaco, está disponible comercialmente. El amoníaco es menos probable como portador de hidrógeno en este caso, dados los requisitos de escala y la necesidad de volver a convertirlo en hidrógeno para su uso.
<b>Ferrocarril</b>	Compresión, licuefacción, amoníaco	>800-1100 km [177]	Camiones Asper para mayores distancias
<b>Tubería</b>	Compresión	1000-4000 km	Es más probable que se utilice para la distribución simultánea a varios puntos o para la transmisión interurbana
<b>Nave</b>	Amoníaco, licuefacción	>4000 km	Es poco probable que utilice el almacenamiento por compresión para el transporte, dado el coste de la operación, la distancia y la menor densidad hídrica.

Los costes de cada uno de los modos de transporte: camión, ferrocarril y transporte marítimo se presentan en la Tabla 56. Sin embargo, el transporte de hidrógeno por tubería es más complejo y se examina con más detalle en la siguiente subsección.

Tabla 56 Costes de transporte

MÉTODO	MÉTODO COMPRESIÓN (\$/tkm H <sub>2</sub> ) 430 BAR	LIQUIFICACIÓN (\$/tkm H <sub>2</sub> )	AMONIA (\$/tkm NH <sub>3</sub> )
<b>Camión</b>	2.33	0.92	0.33
<b>Ferrocarril</b>	0.55	0.28	0.04
<b>Envío</b>	0.52	0.09[180]	0.03

#### 4.3.1 Transporte de hidrógeno por tuberías

El hidrógeno se transporta por tuberías desde la década de 1930. La distribución de hidrógeno por tuberías se adopta principalmente cuando el hidrógeno se produce en grandes instalaciones industriales a partir de combustibles fósiles, por ejemplo, mediante el reformado de vapor del gas natural. La instalación de tuberías de hidrógeno requiere un coste de capital muy elevado. Además, la distribución de hidrógeno a través de las tuberías es sin duda menos eficiente que la distribución de metano. Para compensar las pérdidas de presión, el gas distribuido a través de las tuberías debe comprimirse a intervalos regulares. Así, la energía necesaria para comprimir el gas sólo depende de su volumen y de la presión que debe alcanzarse. Sin embargo, la energía recuperada durante el uso

posterior del gas es diferente. En efecto, 1 m<sup>3</sup> de metano tiene un contenido energético de 9,89 kWh, mientras que el mismo volumen de hidrógeno tiene 3 kWh. Esto significa que la energía que hay que gastar en la distribución de hidrógeno a través de las tuberías es tres veces mayor que la que se gasta en metano, para una cantidad deseada de energía recuperada. El hidrógeno de alta pureza se transporta desde hace mucho tiempo. El desarrollo de aplicaciones, como los vehículos de celda de combustible, ha servido para estimular la innovación para superar los obstáculos percibidos. La transición a una economía basada en el hidrógeno requerirá el transporte a granel: esto no está exento de dificultades, pero ninguna de ellas parece insuperable, y puede aprovechar significativamente la costumbre y la práctica de las industrias del gas natural.

Existen dos posibles escenarios para el transporte de hidrógeno por tuberías:

**Enriquecimiento de metano:** Inyección de hidrógeno en las tuberías de gas natural existentes hasta concentraciones específicas.

La mezcla de hidrógeno en las redes de gasoductos existentes proporcionaría un impulso a las tecnologías de suministro de hidrógeno sin incurrir en los costes de inversión y los riesgos de desarrollar nuevas infraestructuras de transmisión y distribución de hidrógeno. El factor clave para enriquecer el gas natural con hidrógeno es la oportunidad de lograr una cierta descarbonización en el sector del gas sin la necesidad de mejorar la infraestructura existente. Las concentraciones de hidrógeno del 20% en volumen se consideran aceptables, con la limitación clave de la capacidad de los aparatos de uso final para acomodar mayores concentraciones de hidrógeno. Se están realizando ensayos de inyección de hidrógeno en la red de gas natural en varias jurisdicciones del mundo, como en Tonsley (Australia del Sur). Un problema notable de la inclusión del hidrógeno en la red de gas natural es el impacto que tiene en la medición. Tradicionalmente, la medición y el consiguiente precio del gas en los gasoductos se basan en el caudal y el contenido energético del gas utilizado. Por lo tanto, los contadores de los gasoductos tendrían que ajustarse para reflejar el porcentaje de hidrógeno en el gas natural y sus diferencias de densidad energética.

### Transporte del 100% de hidrógeno a través de Tuberías Nuevas o Existentes

El transporte del 100% de hidrógeno por tuberías puede plantear problemas de fragilidad en las mismas, dependiendo de la presión de funcionamiento y del material de las tuberías. Si bien el riesgo de fragilidad es mayor en la red de transporte debido a las mayores presiones de funcionamiento, se ha informado de que las tuberías de acero y de plástico reforzado con fibra (FRP) son capaces de albergar hidrógeno a presiones de 70-105 bares. El riesgo de fragilidad se reduciría considerablemente en la red de distribución de gas doméstica, donde las presiones oscilan entre (<1-7 bar). Es probable que el polietileno de alta densidad (PE) sea el material preferido para las tuberías, ya que se prevé que las mejoras en las redes de distribución de gas australianas se produzcan en la próxima década, independientemente de la transición al hidrógeno. En la Tabla 57 se describen los materiales, costes y presiones de funcionamiento de las tuberías aptas para el hidrógeno.

Tabla 57 Materiales y presiones aptas para tuberías de hidrógeno

CONDICIONES [181]		PRESIÓN MÁXIMA BAR	TAMAÑO (DIÁMETRO) mm	COSTE \$/tkm
Acero	Transmisión	103	200	0.82
Plástico reforzado con fibra(FRP)	Transmisión	103	3 x 115	0.61

\$/ktm=dólares por tonelada-kilómetro

La distribución de hidrógeno a través de una red de tuberías compleja y multiconectada no favorece los requisitos de pureza ultra alta. La naturaleza de la tubería (materiales, funcionamiento y fuentes de gas hidrógeno), las actividades de mantenimiento y las reparaciones (para cumplir los requisitos operativos y de seguridad) repercutirán en la pureza del hidrógeno. Para el transporte de hidrógeno por tuberías, es importante la siguiente información específica.

- Odorante
- Contenido de oxígeno
- Contenido de monóxido de carbono
- Concentración de agua

Tabla 58 Resumen de la tecnología transporte de hidrógeno por tuberías

<b>TECNOLOGÍA: TRANSPORTE DE HIDRÓGENO POR TUBERÍAS</b>	
Breve descripción de la tecnología (principios físicos)	El hidrógeno gaseoso puede transportarse a través de oleoductos y gasoductos de la misma manera que el gas natural. El transporte de hidrógeno gaseoso a través de las tuberías existentes es una opción de bajo coste para suministrar grandes volúmenes de hidrógeno. Los elevados costes de capital iniciales de la construcción de nuevas tuberías constituyen un importante obstáculo para la ampliación de la infraestructura de suministro de hidrógeno por tuberías.
Aspectos y características principales de la tecnología: Temperatura, presiones, entradas, otros	<p><u>Ventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los oleoductos son potencialmente los más baratos para el transporte masivo a largas distancias.</li> <li>• Hasta la fecha, se utilizan aproximadamente km4500 de tuberías para distribuir hidrógeno en todo el mundo, la mitad de los cuales se encuentran en Estados Unidos.</li> <li>• Mejora del suministro de gas</li> <li>• Almacenamiento de energía</li> <li>• Descarbonización de la red de gas</li> </ul> <p><u>Desventajas:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de presión 70-105 bar</li> <li>• Se requieren aceros y revestimientos especiales</li> <li>• Alto coste de instalación</li> </ul> <p><u>Lista de accesorios:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiales de las tuberías: Tuberías de acero o de polímero reforzado con fibra (FRP) y polietileno (PE)</li> <li>• Compresores</li> <li>• Otros: Tubos, válvulas y accesorios</li> </ul> <p><u>Entradas y condiciones:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tuberías de polímero reforzado con fibra (FRP)</li> <li>• Tuberías de polietileno</li> </ul> <p><u>Prioridades de investigación sugeridas y tendencias futuras:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduce los costes de material de contenido energético y mejora la durabilidad para aumentar la vida útil</li> <li>• Compensar las pérdidas de presión</li> <li>• Los elevados costes de capital iniciales para la construcción de nuevas tuberías de hidrógeno al 100%.</li> </ul>
Technology readiness level	<u>Tecnología TRL</u> TRL: 6-7

### 4.3.2 Otras tecnologías de transporte de hidrógeno

Dependiendo de la tecnología de repostaje, el hidrógeno puede llegar a la estación de servicio en forma gaseosa o líquida. Para el uso comercial, se está considerando el suministro por remolque (remolque de hidrógeno gaseoso comprimido (CGH<sub>2</sub>) o de hidrógeno líquido (LH<sub>2</sub>)) o por tubería (CGH<sub>2</sub>). Además, también es posible generar el hidrógeno in situ con electrólisis, lo que da lugar a unos cientos de Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> de hidrógeno. También se consideran otras opciones de suministro, como los portadores de hidrógeno orgánico líquido (LOHC). El hidrógeno comprimido puede transportarse en camiones en cilindros o tubos de gas con presiones de entre 200 y 500 bares. Normalmente, se agrupan varios cilindros o tubos a módulos en un contenedor de 20' o 40' que se monta en un remolque (tube trailer). En la actualidad, el suministro de hidrógeno gaseoso a través de tuberías el proceso utiliza la infraestructura existente de gasoductos de gas natural para transportar el futuro hidrógeno por toda Europa (European Hydrogen Backbone). Para garantizar que la calidad del hidrógeno sea suficiente para la movilidad, es probable que se requiera un purificador de hidrógeno en los lugares de extracción (por ejemplo, la estación de repostaje de hidrógeno).

## 4.4 Reelectrificación del hidrógeno

El hidrógeno puede reelectrificarse en un proceso electroquímico directo, mediante celdas de combustible, pero también mediante turbinas de combustión térmica convencionales. Dependiendo del tipo de celda de combustible, y en el caso de las celdas de combustible de baja temperatura, como las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC, también llamadas celdas de combustible de membrana de intercambio de protones), se utiliza principalmente hidrógeno puro como combustible.

Por lo general, la conversión de hidrógeno en energía a través de la celda de combustible es de ~50-55%. En un vehículo eléctrico de celda de combustible, la potencia de salida típica es de 100 kW a partir de un depósito de hidrógeno de 4-6 kg a una presión de 70 MPa.

La calidad del hidrógeno para las celdas de combustible es importante, ya que debe producirse con gran pureza y estar protegido de la contaminación a lo largo de la cadena de suministro hasta el punto de uso. El suministro de hidrógeno de alta pureza puede garantizarse adoptando diseños de componentes libres de contaminación o purificando el hidrógeno antes de dispensarlo. El desarrollo de mangueras flexibles fiables y duraderas capaces de suministrar hidrógeno a 700 bares y una dosificación precisa son algunos de los retos a los que se enfrenta actualmente la industria. La ebullición es endémica en el hidrógeno líquido y puede suponer una pérdida de hasta el 5%, por lo que deben considerarse otras medidas de seguridad. La estación de repostaje requiere compresores con un rendimiento moderado, una alta relación de compresión (alrededor de 45 para presurizar el hidrógeno de 20 a 900 bar), una alta fiabilidad y un bajo mantenimiento.

### 4.4.1 Celdas de combustible

La reelectrificación del hidrógeno se refiere a la generación de electricidad a partir del hidrógeno. En comparación con los motores de combustión de hidrógeno, el uso de celdas de combustible es una forma preferible de maximizar los beneficios potenciales del hidrógeno, ya que las celdas de combustible convierten la energía química del hidrógeno en energía eléctrica directamente, por lo que su eficiencia puede alcanzar el 60%-80%, con sólo el agua como subproducto [182]. En la actualidad, las celdas de combustible se aplican comercialmente en diversas aplicaciones estacionarias y de transporte. Una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía que convierte la energía química de una reacción directamente en electricidad con un subproducto de agua y calor. La estructura de una celda de combustible simplificada se muestra en la Figura 20 [183]. En algunos aspectos, este funcionamiento es similar al de una celda convencional, salvo que los reactivos se almacenan fuera de la celda. Por lo tanto, el rendimiento del dispositivo está limitado únicamente por la disponibilidad del suministro de combustible y oxidante y no por el diseño de la célula. Por esta razón, las celdas de combustible se clasifican por su potencia (kW) y no por su capacidad (kWh).

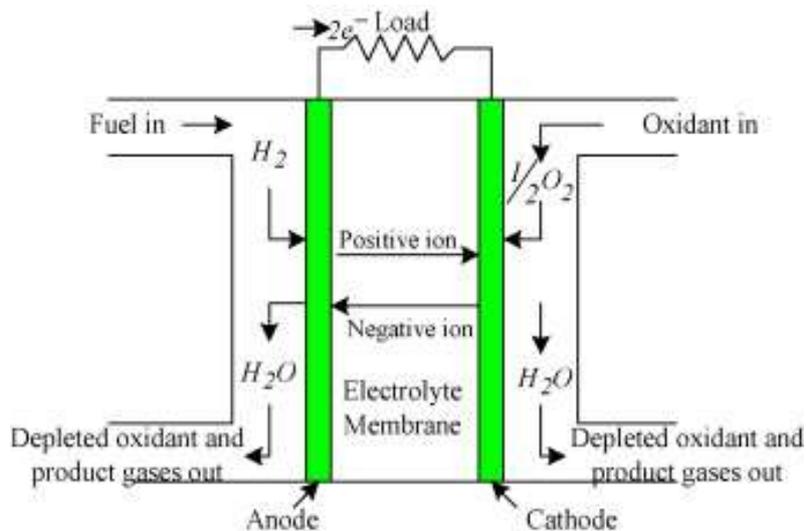
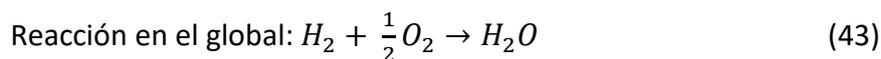
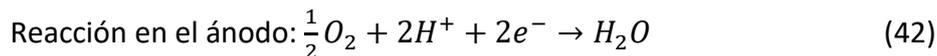
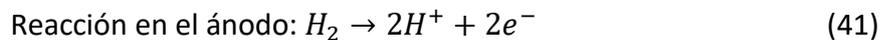


Figura 20 Diagrama de funcionamiento de la celda de combustible

La celda de combustible consta de una capa de electrolito en contacto con dos electrodos a cada lado. El combustible de hidrógeno se alimenta continuamente al electrodo anódico y el oxidante (u) oxígeno del aire se alimenta continuamente al electrodo catódico. En el terminal del ánodo, el combustible de hidrógeno se descompone en iones positivos e iones negativos. La membrana intermedia del electrolito sólo permite que los iones positivos fluyan del lado del ánodo al del cátodo y actúa como un aislante para los electrones. Estos electrones quieren recombinarse al otro lado de la membrana para que el sistema se estabilice, para lo cual los electrones libres se trasladan al lado del cátodo a través de un circuito eléctrico externo. La recombinación de los iones positivos y negativos con el oxidante tiene lugar en el cátodo para formar oxidante agotado (o) agua pura. Las reacciones químicas implicadas en el ánodo y el cátodo y sus reacciones generales son las siguientes,



#### 4.4.1.1 Tipos de celdas de combustible

Para entender cómo la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno produce una corriente eléctrica, y dónde se liberan los electrones, es necesario considerar la reacción que tiene lugar en cada electrodo. Las celdas de combustible se diferencian según su temperatura de funcionamiento, su eficacia, sus aplicaciones y sus costes. Se clasifican en función de la elección del combustible y del electrolito en 6 grandes grupos [183]:

- Celda de combustible alcalina (AFC)
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)

- Celda de combustible de membrana de intercambio de protones celda de combustible de metanol directa (DMFC)

La temperatura de funcionamiento baja está en el rango de (50-250) °C para la PEMFC, AFC y PAFC, y la temperatura de funcionamiento alta en el rango de (650-1000) °C como la MCFC y la SOFC.

La Tabla 59 muestra las características y requisitos de los cuatro tipos de celdas de combustible. Idealmente, la tensión máxima teórica producida por una sola célula, tal como se muestra en la Tabla 59, se realizaría en todas las corrientes de funcionamiento. En realidad, la célula alcanza su máxima tensión de salida sólo en condiciones de circuito abierto y la tensión disminuye al aumentar la corriente consumida, de forma similar a cualquier fuente de tensión con resistencia interna.

Tabla 59 Características y requisitos de cuatro tipos de celdas de combustible [183, 184].

Parámetros	Tipo de Celda de Combustible			
	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Electrolito</b>	Membrana de polímero sólido (Nafion)	Ácido Fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Carbonato de litio y potasio	Electrolito de óxido sólido estabilizado (circonio de itria)
<b>Temperatura de operación (°C)</b>	50-100	~200	~650	~1000
<b>Presión de operación (psi)</b>	15-30	~15	15-150	~15
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub> Puro	H <sub>2</sub> Puro	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>
<b>Oxidante</b>	O <sub>2</sub> in air	O <sub>2</sub> in air	O <sub>2</sub> in air	O <sub>2</sub> in air
<b>Eficiencia</b>	35-45%	40%	50%	50%
<b>Voltaje de la celda (VDC)</b>	1.1	1.1	0.7-1.0	0.8-1.0
<b>Costo de instalación (US\$/KW)</b>	1400	2100	2600	3000
<b>Capacidad</b>	30 W, 1 kW, 2 kW, 5 kW, 7 kW, 250 kW	100 kW, 200 kW, 1.3 MW	155 kW, 200 kW, 250 kW, 1 MW, 2 MW	1 kW, 25 kW, 5 kW, 100 kW, 250 kW, 1.7 MW
<b>Aplicaciones</b>	Residencial; UPS; servicios de emergencia como hospitales y bancos; industria; transporte; comercial	Transporte; cogeneración comercial; energía portátil	Transportes (p. ej., buques de guerra, ferrocarril), industrias y centrales eléctricas.	Residencial; centrales eléctricas de servicios públicos; cogeneración comercial; energía portátil.
<b>Ventajas</b>	Alta densidad de potencia; rápida puesta en marcha; electrolito sólido no corrosivo	Produce calor residual de alto grado; características estables del electrolito	Alta eficiencia; no se necesitan catalizadores metálicos	Electrolito sólido; alta eficiencia; genera calor residual de alto grado

<b>Desventajas</b>	Costoso catalizador de platino; sensible a las impurezas del combustible (CO, H <sub>2</sub> S)	Costoso catalizador de platino; sensible a las impurezas del combustible (CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S)	Alto coste; electrolito líquido corrosivo; arranque lento; intolerancia al azufre	Coste elevado; puesta en marcha lenta; intolerancia al azufre
--------------------	---	---	---	---

Sobre la base de la información disponible, se describen brevemente las principales ventajas, desventajas e idoneidad de la aplicación de todas las celdas de combustible para dos tecnologías maduras.

### **Celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)**

La celda de combustible PEM utiliza un electrolito polimérico sólido (una membrana similar al teflón) para intercambiar los iones entre dos electrodos porosos, que es un excelente conductor de protones y un aislante para los electrones. La temperatura de funcionamiento de la celda de combustible es tan baja como unos 100 °C. Las ventajas de la celda de combustible PEM son su mayor densidad de potencia y su rápida puesta en marcha para los vehículos de motor. La baja temperatura de funcionamiento hace que esta tecnología sea competitiva en aplicaciones comerciales y de transporte, como ordenadores portátiles, bicicletas y teléfonos móviles. Los principales inconvenientes de la celda de combustible PEM son su menor eficiencia operativa (40-45%) y el uso de un catalizador de platino de alto coste. Además, no tolera el monóxido de carbono. Las fuentes de energía basadas en celdas de combustible PEM también se están desarrollando para aplicaciones de electricidad y agua caliente en viviendas (3-7 kW) y edificios (50 kW). Ballard Power Systems (Canadá) ha desarrollado una fuente de energía PEM de 250 kW para la generación de energía de distribución [185]. Actualmente, el desarrollo de la PEM de 7 kW lo lleva a cabo la empresa Plug Power para aplicaciones residenciales. Las DFAFC y las DEFC entran en la subcategoría de las PEMFC.

### **Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)**

Las SOFC son básicamente celdas de combustible de alta temperatura. Utilizan como electrolito circonio denso estabilizado con itria, que es un material cerámico sólido. Aquí el oxígeno O<sup>=</sup> se combina con el hidrógeno H<sup>+</sup> para generar agua y calor. La SOFC produce electricidad a una temperatura de funcionamiento elevada, de unos 1000 °C. Las principales ventajas de la SOFC es que funcionan con una alta eficiencia del 50-60% y no es necesario un reformador separado para extraer el hidrógeno del combustible debido a su capacidad de reformado interno. El calor residual puede reciclarse para producir electricidad adicional mediante la operación de cogeneración [185, 186]. La lenta puesta en marcha, el elevado coste y la intolerancia al contenido de azufre de la celda de combustible son algunos de sus inconvenientes. No es adecuada para grandes fluctuaciones de la demanda de carga. Por ello, la SOFC se utiliza principalmente para aplicaciones de media y gran potencia. En 1997, la empresa Ceramic Fuel Cells Limited demostró un sistema de celda de combustible prototipo de laboratorio de 5 kW. Yakabe et al. [187] desarrollaron una SOFC de 3 kW en Tokyo gas Co. Ltd. y también analizaron los factores clave para mejorar el rendimiento de la SOFC en el sistema de microrredes. En la actualidad, la investigación va a construir un modelo de celda comercial de 250 kW.

### **Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)**

Las PAFC funcionan con una eficiencia comparable a las PEMFC, pero con densidades de potencia inferiores. La temperatura de funcionamiento de las PAFC es lo suficientemente alta como para facilitar la recuperación del calor producido dentro de la celda para el suministro de agua caliente o la

calefacción en aplicaciones de edificios, pero no lo suficientemente alta como para superar la necesidad de catalizadores de metales nobles. Asimismo, las PAFC también son muy sensibles a las impurezas del combustible.

#### **Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)**

Las MCFC suelen estar diseñadas para aplicaciones energéticas estacionarias de tamaño medio o grande. Sus temperaturas de funcionamiento son bastante elevadas, lo que les permite tener tanto una mayor eficiencia como un mayor calor de escape recuperable para la cogeneración. Además, no se necesitan catalizadores de metales nobles. Además, a esta alta temperatura, se pueden utilizar combustibles distintos del hidrógeno reformando el combustible dentro de la celda en un proceso denominado "reformado interno". Esto hace que las MCFC sean más flexibles en cuanto al combustible. Desgraciadamente, la alta temperatura también contribuye a las importantes desventajas de las MCFC: lentitud en el arranque e inadecuación para la fabricación de pequeños módulos. Las SOFC operan a las temperaturas más altas entre todos los tipos de celdas de combustible que proporcionan una eficiencia muy alta, flexibilidad de combustible y producen una cantidad considerable de calor residual reutilizable para aplicaciones de cogeneración. Esto también simplifica la configuración del sistema al permitir el reformado interno y facilita el desarrollo de sistemas de cogeneración, así como de sistemas de energía híbridos que utilizan celdas de combustible como ciclos de remate para turbinas de gas y/o ciclos de vapor.

#### **4.4.1.2 Combustión por turbinas de gas**

La re-electrificación del hidrógeno es posible mediante pilas de combustible (transformación química) o mediante combustión (transformación térmica).

La re-electrificación térmica del hidrógeno se puede realizar en turbinas de gas o en motores reciprocantes. En ambos casos, se busca la combustión controlada de una mezcla de hidrógeno/aire, para producir finalmente un torque sobre el eje principal del mecanismo, que se logra transformar en electricidad acoplando éste a un generador. La combustión de hidrógeno/aire presenta diversos desafíos que a la fecha siguen vigentes. Los principales desafíos son:

- Autoignición: ignición de la mezcla antes de lo requerido.
- Flashback: retroceso del frente de combustión hacia lugares no deseados.
- Inestabilidades termoacústicas.
- Mayores emisiones NOx

Además de los desafíos técnicos existe el desafío del suministro del hidrógeno, el cual debiera ser alrededor de 3 veces el volumen de metano para lograr una producción de electricidad equivalente usando turbinas a gas.

Existe una transición hacia el uso exclusivo de hidrógeno, en la cual se combustiona una mezcla con combustible fósil (usualmente gas natural) en distintas proporciones (hasta 60% de hidrógeno actualmente). Esto ayuda, en parte, a resolver los desafíos de la combustión exclusiva de hidrógeno, a la vez que disminuye las emisiones respecto a la combustión exclusiva de fósiles (considerando hidrógeno de bajas emisiones). Se espera que al 2030 los desafíos técnicos de la combustión de hidrógeno en turbinas hayan sido resueltos, de tal manera poder combustionar exclusivamente hidrógeno/aire.

Por otra parte, esta tecnología tiene el beneficio de poder configurarse para operar con nuevos combustibles, incluyendo aquellos con mayor proporción de hidrógeno. Además, tiene la posibilidad de utilizar infraestructura ya existente, como las infraestructuras de gas natural. Asimismo, pueden operar a mayores eficiencias que las plantas de carbón, con menos emisiones de CO<sub>2</sub> que funcionen en conjunto a diferentes métodos CCS para asegurar la descarbonización, y puede ser aplicable para la producción de energía a gran escala.

# 5 Conclusiones y recomendaciones

## 5.1 Resumen de las principales conclusiones

En la actualidad, la mayor parte del hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles (por ejemplo, gas natural), lo que supone casi el 80% del valor total. La producción de hidrógeno a partir del gas natural es de alrededor del 60%, mientras que la contribución de las tecnologías relacionadas con el carbón es de alrededor del 19%. El reformado al vapor del gas natural y la gasificación del carbón son las tecnologías dominantes para la producción de hidrógeno. Aunque la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles es económicamente más viable que la producción de hidrógeno renovable contribuye en un 2,5% a las emisiones mundiales de carbono y se irá eliminando en un futuro próximo, a medida que el impulso mundial hacia las emisiones netas cero cobra fuerza.

La electrólisis se presenta como una opción atractiva para la producción de hidrógeno verde en un futuro próximo. Ya se han comercializado tecnologías como la electrólisis alcalina y la electrólisis PEM, mientras que tecnologías como la electrólisis de membrana de intercambio aniónico y la electrólisis de óxido sólido se encuentran en distintas fases de desarrollo. Aunque por el momento no son económicamente competitivas en comparación con la ruta de los combustibles fósiles, estas tecnologías se convertirán en vitales y económicamente competitivas en las próximas dos décadas y desempeñarán un papel importante en la consecución de las emisiones netas cero, a medida que más países liberen sus estrategias de hidrógeno, allanando el camino hacia unos costes de electricidad más baratos.

La ruta de la biomasa para la producción de hidrógeno implica la reacción a alta temperatura de la biomasa con oxígeno y vapor, lo que resulta en la formación de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. Este proceso de gasificación puede tomar el monóxido de carbono que se produce y combinarlo con vapor adicional para producir más hidrógeno y dióxido de carbono, que se recicla a través del ciclo natural de respiración de las plantas y genera más biomasa.

Los agentes biológicos como las bacterias anaerobias o la fermentación, o la pirólisis, también tienen el mismo proceso de gasificación para la producción de hidrógeno pero sin la presencia de oxígeno. Cada uno de estos métodos proporciona un gas de hidrógeno limpio que puede utilizarse para el almacenamiento de energía o directamente en las celdas de combustible. Varios microorganismos pueden generar hidrógeno a través de sus vías metabólicas. Algunos organismos fotosintéticos, como las cianobacterias y las algas verdes, producen  $H_2$  o indirectamente a partir del agua, mientras que las bacterias foto y oscuras fermentadoras producen  $H_2$  mediante la oxidación de sustratos orgánicos. La producción biológica de hidrógeno es el resultado de la eliminación de reductores catalizada por dos familias de enzimas, las hidrogenasas y las nitrogenasas.

La división térmica del agua para la producción de hidrógeno mediante energía solar es un método totalmente renovable para la generación de energía, el transporte y la producción de productos químicos.

La compresión mecánica es una tecnología probada y madura y se basa en la conversión directa de la energía mecánica en energía del gas. Los compresores mecánicos se clasifican generalmente en dos grandes tipos: compresores de desplazamiento positivo y compresores dinámicos. Los compresores de

líquido son especialmente adecuados para la compresión de H<sub>2</sub>. Son dispositivos de desplazamiento positivo que utilizan líquidos para comprimir directamente el gas sin necesidad de juntas mecánicas de deslizamiento. Algunos ejemplos son los compresores de pistón líquido, de pistón rotativo y de líquido iónico. Los compresores de líquido iónico se desarrollaron específicamente para aumentar la eficacia de la compresión cuando se utiliza H<sub>2</sub>. Utilizan líquidos iónicos en lugar de un pistón para comprimir el gas hidrógeno. Los compresores iónicos se utilizan actualmente en varias estaciones de repostaje de hidrógeno para alcanzar las presiones necesarias para los FCEV de hidrógeno. Compresión potencialmente más barata. Al igual que otros compresores mecánicos, podría ser eficaz para la compresión de hidrógeno a gran escala.

Los compresores electroquímicos de hidrógeno son dispositivos que comprimen el hidrógeno mediante el principio electroquímico. El hidrógeno a baja presión se suministra en el ánodo y se conduce a través de una membrana de intercambio de polímeros hasta el cátodo mediante la aplicación de una corriente eléctrica, donde se recoge en forma comprimida en el lado del cátodo. En un compresor de H<sub>2</sub> de hidruro metálico, el H<sub>2</sub> se absorbe a baja presión y temperatura en una aleación metálica o un compuesto intermetálico que forma un hidruro. Si se aplica calor al sistema, se produce la desorción del H<sub>2</sub> a mayor presión. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será la presión.

Tecnologías de almacenamiento y transporte de hidrógeno, incluyendo MOF, amoníaco, DME, LOHC, MCH, hidruros metálicos, almacenamiento subterráneo, almacenamiento de hidrógeno líquido, almacenamiento por criocompresión, transporte por tuberías y otras tecnologías de transporte.

## 5.2 Recomendaciones

- Se puede investigar la aplicación y el uso del hidrógeno en diversas aplicaciones.
- Basándose en la situación geográfica colombiana, la UPME puede priorizar y seleccionar las tecnologías de producción de hidrógeno.
- La UPME puede dar prioridad a las tecnologías para una exploración y estudios más profundos en consulta con CSIRO Australia.
- El CSIRO puede encontrar detalles de cada tecnología, pero también puede emprender actividades de I+D para mejorarla
- Es muy recomendable obtener información detallada sobre el balance de la planta para cada tecnología.
- Es necesario recopilar más información sobre las tecnologías de bajo nivel tecnológico (TRL) y sobre cómo se puede pasar a niveles más altos.

# Referencias

1. Energy, U.D.o. *Office of Energy Efficiency & Renewable Energy*. 2020 February 2022]; Available from: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>.
2. *IRENA report on Green hydrogen cost reduction (2020)*.
3. Ju, H., S. Badwal, and S. Giddey, *A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production*. *Applied Energy*, 2018. **231**: p. 502-533.
4. <https://greenhydrogensystems.com/#electrolysers>.
5. Giddey, S., S.P.S. Badwal, and H. Ju, *Chapter 10 - Polymer Electrolyte Membrane Technologies Integrated With Renewable Energy for Hydrogen Production*, in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, A. Basile, A. Cassano, and A. Figoli, Editors. 2019, Elsevier. p. 235-259.
6. *Nine new hydrogen standards to assist Australia's transition to a more sustainable energy future* <https://www.nera.org.au/News/ME-93-nine-new-standards>.
7. *DOE Technical Targets for Hydrogen Delivery in* <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-delivery>.
8. Badwal, S.P.S., S. Giddey, and C. Munnings, *Emerging technologies, markets and commercialization of solid-electrolytic hydrogen production*. *WIREs Energy and Environment*, 2018. **7**(3): p. e286.
9. López-Fernández, E., et al., *Recent Advances in Alkaline Exchange Membrane Water Electrolysis and Electrode Manufacturing*. *Molecules*, 2021. **26**(21).
10. <https://www.enapter.com/aem-electrolyser>, *AEM Electrolyser-Low-Cost Green Hydrogen -Enapter*.
11. IEA, *Global Hydrogen Review 2021*. 2021: Paris.
12. S. F. Cannone, A. Lanzini, and M. Santarelli, "A Review on CO<sub>2</sub> Capture Technologies with Focus on CO<sub>2</sub>-Enhanced Methane Recovery from Hydrates," *Energies*, vol. 14, no. 2, 2021, doi: 10.3390/en14020387.
13. J. Oexmann and A. Kather, "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture in coal-fired power plants: Comparison of integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 799-806, 2009, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.106.
14. L. Pastor-Pérez, F. Baibars, E. Le Sache, H. Arellano-García, S. Gu, and T. R. Reina, "CO<sub>2</sub> valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 21, pp. 423-428, 2017/10/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.009>.
15. Global CCS Institute, "CO<sub>2</sub> Capture Technologies," Global Carbon Capture and Storage Institute: Canberra, Australia, 2012.
16. NETL. "Oxy-Combustion." National Energy Technology Laboratory. <https://netl.doe.gov/node/7477> (accessed 22 June 2021).
17. E. Koohestanian and F. Shahraki, "Review on principles, recent progress, and future challenges for oxy-fuel combustion CO<sub>2</sub> capture using compression and purification unit," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, p. 105777, 2021/08/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105777>.

18. BCC Research LLC, "Carbon Capture, Utilization & Storage Technologies," BCC Publishing, 2020.
19. D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. v. Dijk, and M. Carbo, "Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 40, pp. 167-187, 2015/09/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>.
20. Z. Kapetaki, P. Brandani, S. Brandani, and H. Ahn, "Process simulation of a dual-stage Selexol process for 95% carbon capture efficiency at an integrated gasification combined cycle power plant," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 39, pp. 17-26, 2015/08/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.015>.
21. S. H. Park, S. J. Lee, J. W. Lee, S. N. Chun, and J. B. Lee, "The quantitative evaluation of two-stage pre-combustion CO<sub>2</sub> capture processes using the physical solvents with various design parameters," *Energy*, vol. 81, pp. 47-55, 2015/03/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.055>.
22. W. L. Theo, J. S. Lim, H. Hashim, A. A. Mustaffa, and W. S. Ho, "Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage," *Applied Energy*, vol. 183, pp. 1633-1663, 2016/12/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.103>.
23. E. I. Koytsoumpa, C. Bergins, and E. Kakaras, "The CO<sub>2</sub> economy: Review of CO<sub>2</sub> capture and reuse technologies," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 132, pp. 3-16, 2018, doi: [10.1016/j.supflu.2017.07.029](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029).
24. D. Bhattacharyya and D. C. Miller, "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture technologies — a review of processes for solvent-based and sorbent-based CO<sub>2</sub> capture," *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 17, pp. 78-92, 2017, doi: [10.1016/j.coche.2017.06.005](https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.06.005).
25. W. M. Budzianowski, "Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO<sub>2</sub> capture by absorption: a review," *International Journal of Global Warming (IJGW)*, vol. 7, no. 2, pp. 184 - 225, 2015, doi: DOI: [10.1504/IJGW.2015.067749](https://doi.org/10.1504/IJGW.2015.067749).
26. M. Bui *et al.*, "Carbon capture and storage (CCS): the way forward," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 5, pp. 1062-1176, 2018, doi: [10.1039/c7ee02342a](https://doi.org/10.1039/c7ee02342a).
27. N. MacDowell *et al.*, "An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies," *Energy & Environmental Science*, vol. 3, no. 11, 2010, doi: [10.1039/c004106h](https://doi.org/10.1039/c004106h).
28. A. A. Olajire, "CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review," *Energy*, vol. 35, no. 6, pp. 2610-2628, 2010, doi: [10.1016/j.energy.2010.02.030](https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030).
29. M. Sai Bhargava Reddy, D. Ponnamma, K. K. Sadasivuni, B. Kumar, and A. M. Abdullah, "Carbon dioxide adsorption based on porous materials," *RSC Advances*, vol. 11, no. 21, pp. 12658-12681, 2021, doi: [10.1039/d0ra10902a](https://doi.org/10.1039/d0ra10902a).
30. A. Sayari, Y. Belmabkhout, and R. Serna-Guerrero, "Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption," *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 760-774, 2011/07/15/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007>.
31. Y. Liu, Z. U. Wang, and H.-C. Zhou, "Recent advances in carbon dioxide capture with metal-organic frameworks," *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 2, no. 4, pp. 239-259, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/ghg.1296>.
32. A. M. Varghese and G. N. Karanikolos, "CO<sub>2</sub> capture adsorbents functionalized by amine – bearing polymers: A review," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 96, p. 103005, 2020/05/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103005>.
33. B. Li, Y. Duan, D. Luebke, and B. Morreale, "Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: A patent review," *Applied Energy*, vol. 102, pp. 1439-1447, 2013, doi: [10.1016/j.apenergy.2012.09.009](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.009).
34. R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, and E. Favre, "Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study," *Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2556-2570, 2006/11/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.10.038>.

35. E. Favre, "Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects," *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 782-793, 2011/07/15/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.010>.
36. M. Songolzadeh, M. Soleimani, M. Takht Ravanchi, and R. Songolzadeh, "Carbon dioxide separation from flue gases: a technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions," *ScientificWorldJournal*, vol. 2014, p. 828131, 2014, doi: 10.1155/2014/828131.
37. L. A. El-Azzami and E. A. Grulke, "Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 323, no. 2, pp. 225-234, 2008/10/15/ 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.019>.
38. G. Ji and M. Zhao, "Membrane Separation Technology in Carbon Capture," in *Recent Advances in Carbon Capture and Storage*, 2017, ch. Chapter 3.
39. J. van den Bergh, W. Zhu, J. Gascon, J. A. Moulijn, and F. Kapteijn, "Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 316, no. 1, pp. 35-45, 2008/05/15/ 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.051>.
40. H. Yang *et al.*, "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, no. 1, pp. 14-27, 2008/01/01/ 2008, doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60002-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9).
41. Z. Rui, M. Anderson, Y. S. Lin, and Y. Li, "Modeling and analysis of carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dual-phase membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 345, no. 1, pp. 110-118, 2009/12/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.034>.
42. Z. Rui, H. Ji, and Y. S. Lin, "Modeling and analysis of ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor for carbon dioxide reforming with methane," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 14, pp. 8292-8300, 2011/07/01/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.110>.
43. C. A. Scholes, G. Q. Chen, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, "Plasticization of ultra-thin polysulfone membranes by carbon dioxide," *Journal of Membrane Science*, vol. 346, no. 1, pp. 208-214, 2010/01/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.036>.
44. M. K. Mondal, H. K. Balsora, and P. Varshney, "Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review," *Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 431-441, 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.08.006.
45. A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, and E. Drioli, "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 359, no. 1, pp. 115-125, 2010/09/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.040>.
46. S.-p. Yan *et al.*, "Experimental study on the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting," *Fuel Processing Technology*, vol. 88, no. 5, pp. 501-511, 2007/05/01/ 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.12.007>.
47. Z. Wang, L. E. K. Achenie, S. J. Khativ, and S. T. Oyama, "Simulation study of single-gas permeation of carbon dioxide and methane in hybrid inorganic-organic membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 387-388, pp. 30-39, 2012/01/01/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.048>.
48. J. Adánez, A. Abad, T. Mendiara, P. Gayán, L. F. de Diego, and F. García-Labiano, "Chemical looping combustion of solid fuels," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 65, pp. 6-66, 2018/03/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.005>.
49. S. Abuelgasim, W. Wang, and A. Abdalazeez, "A brief review for chemical looping combustion as a promising CO<sub>2</sub> capture technology: Fundamentals and progress," *Sci Total Environ*, vol. 764, p. 142892, Apr 10 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142892.
50. M. Ortiz, A. Abad, L. F. de Diego, P. Gayán, F. García-Labiano, and J. Adánez, "Optimization of a chemical-looping auto-thermal reforming system working with a Ni-based oxygen-carrier," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 425-432, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.071.

51. P. T. Clough, M. E. Boot-Handford, L. Zheng, Z. Zhang, and P. S. Fennell, "Hydrogen Production by Sorption Enhanced Steam Reforming (SESR) of Biomass in a Fluidised-Bed Reactor Using Combined Multifunctional Particles," (in eng), *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, p. 859, 2018, doi: 10.3390/ma11050859.
52. A. Taylor. "\$412 million of new investment in carbon capture projects." <https://www.minister.industry.gov.au/ministers/taylor/media-releases/412-million-new-investment-carbon-capture-projects> (accessed 9 June 2021).
53. DISER. "Clean hydrogen and carbon capture investment to create 2,500 jobs while reducing emissions." <https://www.industry.gov.au/news/clean-hydrogen-and-carbon-capture-investment-to-create-2500-jobs-while-reducing-emissions> (accessed June 4 2021).
54. DMIRS. "Gorgon carbon dioxide injection project." <https://www.dmp.wa.gov.au/Petroleum/Gorgon-CO2-injection-project-1600.aspx> (accessed June 4 2021).
55. CO2CRC. "Otway International Test Centre: Current operational services." <https://co2crc.com.au/research/otway-international-test-centre/> (accessed June 4 2021).
56. HESC. "The world-first Hydrogen Energy Supply Chain (HESC) Project." <https://hydrogenenergysupplychain.com/> (accessed June 4 2021).
57. Earthresources. "The CarbonNet Project." <https://earthresources.vic.gov.au/projects/carbonnet-project/about-the-project> (accessed June 4 2021).
58. CTSCo. "What is the Surat Basin CCS Project?" <http://ctsco.com.au/> (accessed June 4 2021).
59. GCCSI. "CO2RE Updates." <https://co2re.co/COREUpdates> (accessed June 4 2021).
60. CSIRO. "National Geosequestration Laboratory." <https://www.csiro.au/en/research/environmental-impacts/emissions/storage/ngl> (accessed June 4 2021).
61. Santos. "Moomba carbon capture and storage injection trial successful." <https://www.santos.com/news/moomba-carbon-capture-and-storage-injection-trial-successful/> (accessed June 4 2021).
62. South West Hub. "Facility Database." <https://co2re.co/FacilityData> (accessed June 4 2021).
63. ARENA. "APA Renewable Methane Demonstration Project." <https://arena.gov.au/projects/apa-renewable-methane-demonstration-project/> (accessed June 4 2021).
64. MCI. "Mineral Carbonation International." <https://www.mineralcarbonation.com/> (accessed June 4 2021).
65. CINSW. "NSW CO2 Storage Assessment Project." <https://www.resourcesandgeoscience.nsw.gov.au/investors/coal-innovation-nsw/geological-storage/nsw-co2-storage-assessment-project> (accessed June 4 2021).
66. Transborders Energy. "Our deepC Store project " <https://transbordersenergy.com/deepc-store> (accessed June 4 2021).
67. Syngas, G. *Steam-Methane Reforming*. 2022 Feburay 2022]; Available from: <https://globalsyngas.org/syngas-technology/syngas-production/steam-methane-reforming/>.
68. IEA, *Special Repost on Carbon Capture Utilisation and Storage CCUS in Clean Energy Transitions*. 2020: Paris.
69. Inc, N., *Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment, Task 1 Cost Estimates of Small Modular Systems* 2006: California.
70. Mirabal, S.T., *An Economic Analysis of Hydrogen Production Technologies Using Renewable Energy Resources*. 2003, University of Florida.
71. Agency, I.E., *Prospects for Hydrogen and Fuel Cells*. 2005.

72. Padro, C.E.G. and V. Putsche, *Survey of the Economics of Hydrogen Technologies*. 1999, National Renewable Energy Laboratory: Colorado.
73. Liu, N., *Increasing blue hydrogen production affordability*, in *Hydrocarbon Processing*. 2021.
74. IEAGHG. *2017-TR3 REFERENCE DATA & SUPPORTING LITERATURE REVIEWS FOR SMR BASED HYDROGEN PRODUCTION WITH CCS*. 2017 Feburay 2022]; Available from: <https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/10-technical-reviews/778-2017-tr3-reference-data-supporting-literature-reviews-for-smr-based-hydrogen-production-with-ccs>.
75. Vignais, P.M. and B. Billoud, *Occurrence, Classification, and Biological Function of Hydrogenases: An Overview*. *Chemical Reviews*, 2007. **107**(10): p. 4206-4272.
76. Vignais, P.M., J.-P. Magnin, and J.C. Willison, *Increasing biohydrogen production by metabolic engineering*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. **31**(11): p. 1478-1483.
77. Claassen, P.A.M., et al., *Utilisation of biomass for the supply of energy carriers*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999. **52**(6): p. 741-755.
78. Tamagnini, P., et al., *Hydrogenases and Hydrogen Metabolism of Cyanobacteria*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2002. **66**(1): p. 1-20.
79. Benemann, J., *Hydrogen biotechnology: Progress and prospects*. *Nature Biotechnology*, 1996. **14**(9): p. 1101-1103.
80. Benemann, J.R., *Feasibility analysis of photobiological hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1997. **22**(10): p. 979-987.
81. Asada, Y. and J. Miyake, *Photobiological hydrogen production*. *Journal of bioscience and bioengineering*, 1999. **88** 1: p. 1-6.
82. Fedorov, A.S., et al., *Continuous hydrogen photoproduction by Chlamydomonas reinhardtii*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2005. **121**(1): p. 403-412.
83. Ghirardi, M.L., et al., *Hydrogen Production by Water Biophotolysis*, in *Microbial BioEnergy: Hydrogen Production*, D. Zannoni and R. De Philippis, Editors. 2014, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 101-135.
84. Koskinen, P.E., *The development and microbiology of bioprocesses for the production of hydrogen and ethanol by dark fermentation*, in *Tampere University of Technology. Publication*. 2008, Tampere University of Technology.
85. Kapdan, I.K. and F. Kargi, *Bio-hydrogen production from waste materials*. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006. **38**(5): p. 569-582.
86. Levin, D.B., L. Pitt, and M. Love, *Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004. **29**(2): p. 173-185.
87. Das, D. and T.N. Veziroğlu, *Hydrogen production by biological processes: a survey of literature*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001. **26**(1): p. 13-28.
88. Henstra, A.M., et al., *Microbiology of synthesis gas fermentation for biofuel production*. *Current Opinion in Biotechnology*, 2007. **18**(3): p. 200-206.
89. Maness, P.-C. and P.F. Weaver, *Hydrogen production from a carbon-monoxide oxidation pathway in Rubrivivax gelatinosus*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002. **27**(11):p. 1407-1411.
90. Mérida, W., et al., *Enhanced hydrogen production from indirectly heated, gasified biomass, and removal of carbon gas emissions using a novel biological gas reformer*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004. **29**(3): p. 283-290.
91. Hallenbeck, P.C. and J.R. Benemann, *Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002. **27**(11): p. 1185-1193.

92. Fedorov, A.S., et al., *Hydrogen photoproduction by Rhodobacter sphaeroides immobilised on polyurethane foam*. Biotechnology Letters, 1998. **20**(11): p. 1007-1009.
93. Zürrer, H. and R. Bachofen, *Hydrogen Production by the Photosynthetic Bacterium Rhodospirillum rubrum*. Applied and environmental microbiology, 1979. **37**(5): p. 789-793.
94. Hillmer, P. and H. Gest, *H<sub>2</sub> metabolism in the photosynthetic bacterium Rhodopseudomonas capsulata: H<sub>2</sub> production by growing cultures*. Journal of bacteriology, 1977. **129**(2): p. 724-731.
95. Kleerebezem, R. and M.C.M. van Loosdrecht, *Mixed culture biotechnology for bioenergy production*. Current Opinion in Biotechnology, 2007. **18**(3): p. 207-212.
96. Nandi, R. and S. Sengupta, *Microbial Production of Hydrogen: An Overview*. Critical Reviews in Microbiology, 1998. **24**(1): p. 61-84.
97. Hawkes, F.R., et al., *Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(2): p. 172-184.
98. Cheng, S. and B.E. Logan, *Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007. **104**(47): p. 18871-18873.
99. Liu, H., S. Grot, and B.E. Logan, *Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(11): p. 4317-4320.
100. Liu, H., S. Cheng, and B.E. Logan, *Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(2): p. 658-662.
101. Oh, S. and B.E. Logan, *Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies*. Water Research, 2005. **39**(19): p. 4673-4682.
102. Logan, B.E., *Biologically extracting energy from wastewater – Biohydrogen production and microbial fuel cells*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**: p. 160A-167A.
103. Lepage, T., et al., *Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment*. Biomass and Bioenergy, 2021. **144**: p. 105920.
104. Angenent, L.T., et al., *Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater*. Trends in Biotechnology, 2004. **22**(9): p. 477-485.
105. Energy, U.D.o. *Office of energy efficiency and renewable energy, Gaseous hydrogen compression*. 2020 June 2020]; Available from: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/gaseous-hydrogen-compression>.
106. Laboratory, N.R.E., *Hydrogen Station Compression, Storage, and Dispensing Technical Status and Cost, Technical Report NREL/BK-6A10-58564*. 2014. p. 9.
107. Sdanghi, G., et al., *Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **102**: p. 150-170.
108. Fosson, E.A., *Design and analysis of a hydrogen compression and storage station*. 2017, Naval Postgraduate school: California.
109. Linde. *The ionic compressor 50*. 2022 February 2022]; Available from: [https://www.linde-engineering.com/en/images/DS\\_IC%2050\\_tcm19-523715.pdf](https://www.linde-engineering.com/en/images/DS_IC%2050_tcm19-523715.pdf).

110. Mayer, M. *From prototype to serial production, presentation A3PS conference 2014*. 2014 February 2022]; Available from: [http://www.a3ps.at/sites/default/files/conferences/2014/papers/01\\_linde\\_mayer.pdf](http://www.a3ps.at/sites/default/files/conferences/2014/papers/01_linde_mayer.pdf).
111. Rhandi, M., et al., *Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies: Part I. Pros and cons*. Chinese Journal of Catalysis, 2020. **41**(5): p. 756-769.
112. Sdanghi, G., et al., *Feasibility of Hydrogen Compression in an Electrochemical System: Focus on Water Transport Mechanisms*. Fuel Cells, 2020. **20**(3): p. 370-380.
113. Zou, J., et al., *Electrochemical Compression Technologies for High-Pressure Hydrogen: Current Status, Challenges and Perspective*. Electrochemical Energy Reviews, 2020. **3**(4): p.690-729.
114. Lipp, L., *Electrochemical Hydrogen Compressor*, DOE, Editor. 2016.
115. *Hydrogen Compressor Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2021 - 2026)*. 2021, GLOBE NEWSWIRE: New York.
116. *HyET HCS100 H2 Compression and Purification Systems*. [www.hyethydrogen.com](http://www.hyethydrogen.com), 2020.
117. *H2RENEW A solid state electrochemical capturing and recycling waste hydrogen gas*. <https://solarimpulse.com/solutions-explorer/h2renewwww.hyethydrogen.com>, 2020.
118. Ströbel, R., et al., *The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design*. Journal of Power Sources, 2002. **105**(2): p. 208-215.
119. Rohland, B., et al., *Electrochemical hydrogen compressor*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(24): p. 3841-3846.
120. Grigoriev, S.A., et al., *Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(6): p. 4148-4155.
121. Terrance Wong, F.G., Thomas Vanderhoek, *Electrochemical hydrogen compressor*, U.S.P.a.T. Office, Editor. 2004, National Research Council of Canada: United States.
122. Lototsky, M.V., et al., *Metal hydride hydrogen compressors: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(11): p. 5818-5851.
123. Makridis, S.S. *Chapter 1: H2 storage and compression. in Methane and Hydrogen for Energy storage*. 2016 June 2020]; Available from: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1702/1702.06015.pdf>.
124. Lototsky, M., et al., *Thermally Driven Metal Hydride Hydrogen Compressor for Medium-Scale Applications*. Energy Procedia, 2012. **29**: p. 347-356.
125. Hu, X.-c., et al., *A 38 MPa compressor based on metal hydrides*. Journal of Shanghai Jiaotong University (Science), 2012. **17**(1): p. 53-57.
126. Kelly, N.A. and R. Girdwood, *Evaluation of a thermally-driven metal-hydride-based hydrogen compressor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(14): p. 10898-10916.
127. Endo, N., et al., *Operation of metal hydride hydrogen storage systems for hydrogen compression using solar thermal energy*. Journal of International Council on Electrical Engineering, 2016. **6**(1): p. 65-71.
128. Madaria, Y. and E. Anil Kumar, *Effect of heat transfer enhancement on the performance of metal hydride based hydrogen compressor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(6): p. 3961-3973.
129. Tarasov, B.P., et al., *Metal hydride hydrogen compressors for energy storage systems: layout features and results of long-term tests*. Journal of Physics: Energy, 2020. **2**(2): p.024005.

130. Tarasov, B.P., et al., *Cycling stability of RNi5 (R = La, La+Ce) hydrides during the operation of metal hydride hydrogen compressor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(9): p. 4415-4427.
131. Karagiorgis, G., et al., *Design, development, construction and operation of a novel metal hydride compressor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(17): p. 12364-12374.
132. Galvis E, A.R., et al., *Experimental behaviour of a three-stage metal hydride hydrogen compressor*. Journal of Physics: Energy, 2020. **2**(3): p. 034006.
133. Galvis E, A.R., et al., *Simulation and design of a three-stage metal hydride hydrogen compressor based on experimental thermodynamic data*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(13): p. 6666-6676.
134. Smith, D.B., et al., *Isotherm measurements of high-pressure metal hydrides for hydrogen compressors*. Journal of Physics: Energy, 2021. **3**(3): p. 034004.
135. Johnson, T., et al. *Metal Hydride Compression, Project review presentation April 2019* 2019 January 2022]; Available from: [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/in007\\_johnson\\_2019\\_o.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/in007_johnson_2019_o.pdf).
136. Johnson, T., et al. *Metal Hydride Compression, Project review presentation March 2018* 2018 January 2022]; Available from: [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/in007\\_johnson\\_2019\\_o.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/in007_johnson_2019_o.pdf).
137. Bednářová, Ľ. and T. Brestovič, *Design of a metalhydride compressor for a hydrogen technology lab*. AIP Conference Proceedings, 2019. **2118**(1): p. 030004.
138. Goshome, K., N. Endo, and T. Maeda, *Demonstration of a single-stage metal hydride hydrogen compressor composed of BCC V40TiCr alloy*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(55): p. 28180-28190.
139. Yartys, V.A., et al., *HYDRIDE4MOBILITY: An EU HORIZON 2020 project on hydrogen powered fuel cell utility vehicles using metal hydrides in hydrogen storage and refuelling systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(72): p. 35896-35909.
140. Hirscher, M., et al., *Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **827**: p. 153548.
141. Wijayanta, A.T., et al., *Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(29): p. 15026-15044.
142. Veltman, M. and S.-C. Kong, *Developing fuel injection strategies for using ammonia in direct injection diesel engines*. 2009, Iowa State University.
143. Saika, T. *Burring velocities of NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> fuel*. in *The fifth annual meeting of the Japan Institute of Energy*. 1996.
144. Yang, J., et al., *Development of a direct ammonia-fueled molten hydroxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2014. **245**: p. 277-282.
145. Ma, Q., et al., *A high-performance ammonia-fueled solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 95-98
146. Catizzone, E., et al., *Dimethyl ether as circular hydrogen carrier: Catalytic aspects of hydrogenation/dehydrogenation steps*. Journal of Energy Chemistry, 2021. **58**: p. 55-77.
147. Szybist, J.P., S. McLaughlin, and S. Iyer. *Emissions and Performance Benchmarking of a Prototype Dimethyl Ether Fueled Heavy-Duty Truck*. 2014. United States.

148. Teichmann, D., et al., *A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(8): p. 2767-2773.
149. V, S., *Liquid organic hydrogen carriers. Current research and future opportunities*. 2019.
150. Aakko-Saksa, P.T., et al., *Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion*. Journal of Power Sources, 2018. **396**: p. 803- 823.
151. Preuster, P., C. Papp, and P. Wasserscheid, *Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy*. Accounts of Chemical Research, 2017. **50**(1):p. 74-85.
152. Zhu, Q.-L. and Q. Xu, *Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(2): p. 478-512.
153. Teng He, Q.P., Ping Chen, *Liquid organic hydrogen carriers*. Journal of Energy Chemistry, 2015. **21**(5): p. 587-594.
154. Yasui, M., *Large-Scale Hydrogen Storage and Transportation System*, in *International Conference - Green Hydrogen for the Chilean Energy Transition*. 2018.
155. Kurosaki, D. *Introduction of Liquid Organic Hydrogen Carrier and the Global Hydrogen supply Chain Project*. 2018 February 2022]; Available from: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/10/f56/fcto-infrastructure-workshop-2018-32-kurosaki.pdf>.
156. Corporation, C. *SPERA Hydrogen - Chiyoda's Hydrogen Supply Business*. 2017 February 2022]; Available from: <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/innovations/>.
157. GmbH, H.T. *Hydrogen storage and transport via LOHC as key vector to enable sector coupling*. in *Power-to-Gas Conference*. 2018. Antwerp.
158. Schneider, M., *Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) technology for large-scale hydrogen logistics*. 2018, H2FCHannover.
159. BMBF. *Kopernikus Projekte*. 2019 February 2022]; Available from: <https://www.kopernikus-projekte.de/projekte/power-tox/wasserstoff-transportieren>.
160. Sakintuna, B., F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(9): p.1121-1140.
161. Garrier, S., et al., *MgH<sub>2</sub> intermediate scale tank tests under various experimental conditions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(16): p. 9719-9726.
162. Delhomme, B., et al., *Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(11): p. 9103-9111.
163. Jehan, M. and D. Fruchart, *McPhy-Energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **580**: p. S343-S348.
164. Rizzi, P., et al., *Integration of a PEM fuel cell with a metal hydride tank for stationary applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **645**: p. S338-S342.
165. Nakano, A., et al., *Research and development for a metal hydride tank with double coil type heat exchanger below 1.0 MPa (G) operation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(6): p. 2663-2672.
166. Bhogilla, S.S., et al., *Experimental study on laboratory scale Totalized Hydrogen Energy Utilization System using wind power data*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(19): p. 13827-13838.
167. Song, C., et al., *Using metal hydride H<sub>2</sub> storage in mobile fuel cell equipment: Design and predicted performance of a metal hydride fuel cell mobile light*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(27): p. 14896-14911.

168. Kubo, K., Y. Kawaharazaki, and H. Itoh, *Development of large MH tank system for renewable energy storage*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(35): p.22475-22479.
169. Barnes, D.L. and A.R. Miller, *Advanced underground Vehicle Power and Control: The locomotive Research Platform*. 2003, Vehicle Projects LLC: United States. p. Medium: ED;Size: 149 pages.
170. Lototskyy, M.V., et al., *Metal hydride hydrogen storage and supply systems for electric forklift with low-temperature proton exchange membrane fuel cell power module*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(31): p. 13831-13842.
171. Na Ranong, C., et al., *Concept, Design and Manufacture of a Prototype Hydrogen Storage Tank Based on Sodium Alanate*. Chemical Engineering & Technology, 2009. **32**(8): p. 1154-1163.
172. Bellosta von Colbe, J.M., et al., *Behavior of scaled-up sodium alanate hydrogen storage tanks during sorption*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(3): p. 2807-2811.
173. Bellosta von Colbe, J.M., et al., *Design, sorption behaviour and energy management in a sodium alanate-based lightweight hydrogen storage tank*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(7): p. 2984-2988.
174. Urbanczyk, R., et al., *HT-PEM Fuel Cell System with Integrated Complex Metal Hydride Storage Tank*. Fuel Cells, 2011. **11**(6): p. 911-920.
175. Johnson, T.A., S.W. Jorgensen, and D.E. Dedrick, *Performance of a full-scale hydrogen-storage tank based on complex hydrides*. Faraday Discussions, 2011. **151**(0): p. 327-352.
176. *US Drive 2017, Hydrogen Delivery Technical Team Roadmap*.
177. Seedah, D., Owens, T., Bhat, C. and Harrison, R. 2013, *Evaluating Truck and Rail Movements along Competitive Multimodal Corridors*.
178. *Modelled distances: Truck (166,330km per annum), Rail (based on average interstate rail distance), Shipping (9000km – distance to Japan)*.
179. *Capital costs for vehicles included in modelling results*.
180. *This includes the cost of the terminal, storage tanks for 770tpd, loading and shipping with a capacity of 1250m<sup>3</sup> of hydrogen*.
181. S, B., *National Hydrogen Roadmap - Pathways to an economically sustainable hydrogen industry in Australia*. CSIRO.
182. S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, "Comparative study of different fuel cell technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 1, pp. 981-989, 2012/01/01/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>.
183. A. Kirubakaran, S. Jain, and R. K. Nema, "A review on fuel cell technologies and power electronic interface," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 9, pp. 2430-2440, 2009/12/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.04.004>.
184. X. Huang, Z. Zhang, and J. Jiang, "Fuel Cell Technology for Distributed Generation: An Overview," in *2006 IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, 9-13 July 2006 2006, vol. 2, pp. 1613-1618, doi: 10.1109/ISIE.2006.295713.
185. K. E. Swider-Lyons, R. T. Carlin, R. L. Rosenfeld, and R. J. Nowak, "Technical issues and opportunities for fuel cell development for autonomous underwater vehicles," in *Proceedings of the IEEE Symposium on Autonomous Underwater Vehicle Technology*, 2002, pp. 61-64. [Online]. Available: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-00369742229&partnerID=40&md5=269e9a3fef00fb7b51255dd3cd092cc7>. [Online]. Available:

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0036974229&partnerID=40&md5=269e9a3fef00fb7b51255dd3cd092cc7>

186. H. Yakabe, T. Sakurai, T. Sobue, S. Yamashita, and K. Hase, "Solid oxide fuel cells as promising candidates for distributed generators," in *2006 IEEE International Conference on Industrial Informatics, INDIN'06*, 2006, pp. 369-374, doi: 10.1109/INDIN.2006.275828. [Online]. Available: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-38949119373&doi=10.1109%2fINDIN.2006.275828&partnerID=40&md5=d225ba1dc661f005817fefe65f532dfa>

**Como Agencia Nacional de Ciencia y Catalizador de la Innovación de Australia, CSIRO resuelve los mayores desafíos mediante ciencia y tecnología innovadoras.**

CSIRO. Desbloqueando un mejor futuro para todos.

**Contáctanos**

1300 363 400  
+61 3 9545 2176  
[csiro.au/contact](http://csiro.au/contact)  
[csiro.au](http://csiro.au)

**Para mayor Información**

**Energía**  
Dr Nawshad Haque  
+61 3 95458931  
[Nawshad.Haque@csiro.au](mailto:Nawshad.Haque@csiro.au)  
[csiro.au/energy](http://csiro.au/energy)

