

ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

El Hidrogeno en la Transición Energética

Acad. Dra. Teresa Pérez y Acad Dr. Miguel Laborde

INTRODUCCION

Es reconocida la situación crítica en que se encuentra el mundo en lo que respecta al cambio climático y el riesgo ambiental. Esto implica la necesidad de introducir modificaciones fundamentales en la manera en que los seres humanos producimos y encaramos actividades que permitan el desarrollo de la sociedad, pero de una manera sostenible. Ese objetivo está plasmando en el Acuerdo de París (COP21) que fija cero emisiones netas de gases de efecto invernadero (GEI) para el 2050.

En la Figura 1 se muestran, a modo de ejemplo, fotos satelitales de la ciudad de Buenos Aires antes y después de la cuarentena decretada el 20 de marzo del 2020 (la misma situación se observó en ciudades como Rosario, Córdoba y Mendoza). La intensidad del color anaranjado es directamente proporcional a la concentración de NO_x, un compuesto gaseoso que se produce durante la combustión cualquiera sea el combustible utilizado. Este experimento, que sólo pudo hacerse en la cuarentena, demuestra claramente que el transporte (terrestre, marítimo y aéreo) es el principal responsable de la calidad del aire, ya que las usinas térmicas siguieron operando.

Esto es sólo un mínimo ejemplo del impacto ambiental de la actividad humana, ya que debe destacarse que las emisiones de CO₂ de América del Sur y América Central, corresponden a un 3,5 % del total mundial.

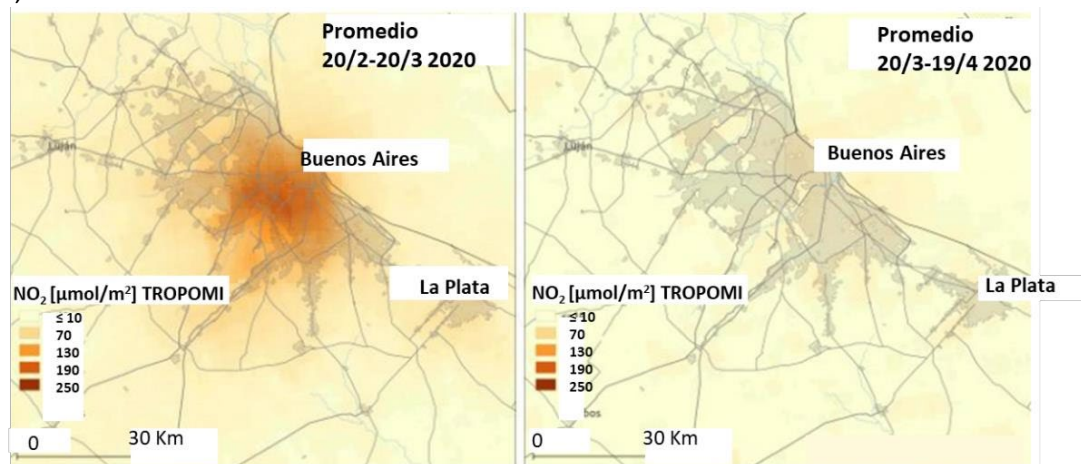


Figura. 1:. Calidad del aire de la ciudad de Buenos Aires. Mapas Satelitales, Elaborados por CONAE. Datos TROPOMI Sentinel eSp /ESA

Muchos sectores de la actividad económica mundial (Alimentación y Agricultura, Edificios y Ciudades Inteligentes, Petróleo y Gas, Productos Químicos, Cemento, Siderurgia, Tecnologías de la Información y la Comunicación, etc.) están implementando tecnologías que permitirán una profunda reducción de emisiones. Sin embargo, esto no será suficiente para satisfacer el objetivo de emisiones cero a mediados de siglo [1]. Un aspecto a remarcar es que el actual modelo socio económico mundial está basado en el crecimiento continuo. Esto, sumado al aumento de la población, hace que la demanda energética mundial se incremente anualmente a mayor velocidad que las energías alternativas. En consecuencia, la diferencia

entre la demanda y la oferta de energías alternativas crece también cada año. La única forma que algunos de los países altamente industrializados y productores de bienes a nivel mundial tienen para mantener su estado de bienestar y cubrir esta brecha es utilizar combustibles fósiles, en particular carbón. Es decir que las emisiones de GEI seguirán aumentando en muchos países y a nivel mundial.

En resumen, es enorme el desafío para alcanzar el ambicioso objetivo de cero emisiones netas de GEI para el 2050. Sin lugar a dudas, son fundamentales cuestiones sociales y económicas, tales como: el impacto del crecimiento de la población mundial, las mejoras a la calidad de vida en los países y regiones en desarrollo, las decisiones tomadas por los actores políticos e industriales líderes, etc.

Para alcanzar la meta será necesario que los países y la sociedad se comprometan en la implementación de los cambios tecnológicos requeridos.

Estos cambios implican el desarrollo de nuevas tecnologías y la mejora de otras ya existentes. En este proceso, la Ciencia y la Tecnología tienen y tendrán un rol protagónico. Se requerirá, además, importante inversión para la adaptación de las actividades humanas a esos cambios. Será también indispensable que la sociedad en su conjunto y cada ser humano individualmente tome conciencia de la necesidad del uso racional de los recursos. Es claro que la educación será la fundamental herramienta para lograr este último objetivo. Es imprescindible el rol de los científicos sociales para advertir a los gobiernos, los tomadores de decisión y la población en general, el riesgo de seguir por un camino basado en un crecimiento continuo, sin poder balancearlo desde el punto de vista de las emisiones.

Una de las bases del desarrollo es, sin duda, el abastecimiento de energía. Que la generación energética mundial se haya basado durante muchos años en el uso de combustibles fósiles, ha sido uno de los factores condicionantes del impacto generado a través del calentamiento global, producto de la excesiva emisión GEI. La necesidad de cambiar la matriz energética ha llevado a los países a intensificar el uso de energías renovables no convencionales. Se las denomina no convencionales porque tienen un uso aún no tan masivo o están en proceso de desarrollo tecnológico e industrial. Esto hace que algunas de ellas aún posean desventajas económicas en comparación con las fuentes convencionales.

Entre estas formas de generación de energía se pueden mencionar la eólica, solar fotovoltaica, biomasa, pequeñas centrales hidroeléctricas, mareomotrices y geotérmicas. Estas fuentes de generación son consideradas limpias porque sus niveles de emisiones de gases efecto invernadero son bajos en comparación a las tecnologías basadas en combustibles fósiles.

Una de las características de algunas de estas formas de generación de energía, como la solar y la eólica, es que son altamente intermitentes y deben combinarse con opciones de almacenamiento que permitan la acumulación de energía y el posterior suministro, acorde a las necesidades del consumo. Otro factor a considerar es el requerimiento de transporte de la energía, ya en muchos casos las zonas de generación distan de los grandes centros urbanos e industriales, donde es máxima la demanda energética.

En los aspectos vinculados al almacenamiento y transporte de la energía generada por los llamados métodos no convencionales, tanto las tecnologías basadas en hidrógeno como en litio, juegan un rol fundamental. Por todo lo anteriormente mencionado es que la Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (ANCEFN) editó el libro *El hidrógeno y el litio. Actores fundamentales en la transición energética* (ANCEFN, Serie: Publicaciones científicas N° 18, 2023) [2]. Esta contribución al libro *Interacademias* es una síntesis de aquel, pero limitada al hidrógeno solamente.

EL HIDROGENO

El hidrógeno es el elemento químico de número atómico 1, representado por el símbolo H. Con una masa atómica de 1,00797, es el más liviano de la tabla periódica de los elementos.

Por lo general, se presenta en su forma molecular, formando el gas diatómico H_2 en condiciones normales de presión y temperatura.

Es el elemento más abundante del universo, pero su pequeña masa hace muy difícil su retención en el campo gravitatorio terrestre. En nuestro planeta, es el décimo elemento más abundante, y generalmente se lo encuentra en forma de agua, la cual abarca casi el 80 % de la superficie terrestre. También se lo puede encontrar en combustibles fósiles y en la biomasa. Sus características principales son:

Es un gas inodoro, incoloro y sin sabor

Es la molécula más pequeña que existe

Densidad en estado gaseoso= 0,0899 g/l, (14 veces más baja que la del aire)

Densidad en estado líquido: 0,079 g/ml

Punto de ebullición -252.7 °C

Punto de fusión -259.2 °C

La molécula está formada por dos átomos de H (H_2)

Gran facilidad de difusión en el medio

Es altamente inflamable y se quema en concentraciones de 4 % o más de

H_2 en el aire

Llamas de hidrógeno-oxígeno puros se queman en la gama del color ultravioleta y son casi invisibles a simple vista

Las llamas tienden a ascender rápidamente en el aire, causando menos daño que los fuegos de hidrocarburos.

El pequeño tamaño del átomo de hidrógeno hace que pueda penetrar y difundir en distintas aleaciones metálicas provocando fenómenos de fragilización.

Su baja densidad de energía por unidad de volumen y su alta energía por unidad de masa hacen que el hidrógeno ocupe un volumen 3 veces mayor que el ocupado por la nafta para un mismo valor de energía. Algo similar ocurre con el GNC donde el volumen es, en este caso, 3,6 veces mayor.

Estas características del hidrógeno (alta difusividad, punto de licuefacción cerca del cero absoluto, baja densidad volumétrica, rango de ignición amplio) hacen que el cuello de botella para su aplicación como vector energético sean el almacenamiento y el transporte. De hecho, las industrias que emplean hidrógeno como materia prima para obtener productos de mayor valor agregado lo producen en el mismo lugar en que lo consumen. Independientemente de la cantidad que necesiten, no lo transportan,

La industria de nuestro país lo utiliza para producir amoníaco, urea, metanol y en el proceso de reducción directa (DRI) para la fabricación de aceros desde hace casi 50 años. También se lo utiliza en las refinerías para mejorar la calidad de los combustibles líquidos.

PRODUCCION DE HIDROGENO

Para producir hidrógeno, cualquiera sea la materia prima utilizada, hay que gastar energía, más que la energía que pueda generar el hidrógeno producido.

Actualmente existen diversas formas de producir hidrógeno, y se las caracteriza por los diferentes insumos utilizados, el origen de la energía requerida y las tecnologías empleadas o procesos (Tabla 1). Más adelante se presenta la Figura 3 donde se muestra un esquema más detallado.

Tabla 1. PROCESOS DE PRODUCCION DE HIDROGENO

PROCESO	REFORMADO O GASIFICACION	REFORMADO O GASIFICACION CON CAPTURA DE CO ₂ (*)	GASIFICACION	ELECTROLISIS
MATERIA PRIMA	GAS NATURAL, CARBON	GAS NATURAL, CARBON	BIOMASA	AGUA
ENERGIA	GAS NATURAL, CARBON	GAS NATURAL, CARBON	BIOMASA/ENERGIAS RENOVABLES	RENOVABLES O ENERGIA ATOMICA
HUELLA DE CARBONO	ALTA CON GN MUY ALTA CON CARBON	MAS BAJA CON GN	BAJA (la biomasa en crecimiento absorbe CO ₂)	NULA

(*) EN EL GAS DE PROCESO Y EN LOS EFLUENTES DEL HORNO

Cabe hacer notar que, recientemente, se ha descubierto en Mali un “yacimiento de H₂ puro”. En ciertas formaciones geológicas que contienen minerales de hierro, en particular uno llamado olivino, se produce una reacción química llamada serpentización, a través de la cual el agua que se filtra desde la superficie se descompone produciendo hidrógeno y óxidos de hierro. Para más información se recomienda un interesante review de Zgonnik [3].

REFORMADO CON VAPOR Y GASIFICACIÓN *(extraído del Capítulo 1-2 del libro precitado: Nora Nichio, Laura Cornaglia, Norma Amadeo: Métodos de producción de Hidrógeno a partir de hidrocarburos y biomasa. Captura de CO₂)*

El proceso más empleado en el mundo para producir H₂ es el reformado de hidrocarburos con vapor conocido por sus siglas SR (steam reforming en inglés), y el hidrocarburo más utilizado es el gas natural, que contiene fundamentalmente metano [4]. Dentro de todos los hidrocarburos, el metano es el menos contaminante ya que posee un solo átomo de carbono en su molécula, a diferencia de la nafta que contiene entre 5 y 6. Este proceso requiere de un catalizador sólido que contiene níquel y alúmina y es fuertemente endotérmico, motivo por el cual se debe suministrar calor a través de la oxidación de un combustible que suele ser el gas natural. En una planta de producción de hidrógeno la mitad del gas natural utilizado se usa como gas de proceso y la otra mitad como combustible. La razón por la cual el proceso de reformado de gas natural con vapor es el más utilizado en el mundo se debe a que, si se dispone de la materia prima, es el método más económico para fabricar hidrógeno.

Le sigue en importancia el proceso de gasificación de carbón. En este caso la razón, además de la económica, reside en que hay extensos yacimientos de carbón, en particular en el hemisferio norte y más precisamente en China, país que emplea este proceso para producir el hidrógeno que necesita su industria. Sus 80 gasificadores de carbón pueden producir alrededor de 8 MtH₂/año, lo que equivale al 12% del hidrógeno producido mundialmente en la actualidad. La producción de hidrógeno usando carbón genera aproximadamente 19 toneladas de CO₂ por tonelada de H₂ producido, que es el doble del producido cuando se emplea gas natural. Ya existen en el mercado tecnologías de reformado y gasificación, que contemplan la captura de CO₂ en el gas de proceso y otras más avanzadas que incluyen la captura de CO₂ de los efluentes del horno [5]. Naturalmente, esto conlleva a un encarecimiento del precio del hidrógeno.

Ambos procesos generan inicialmente una mezcla de hidrógeno y óxidos de carbono conocida como gas de síntesis o syngas, la cual posee un gran poder reductor y es utilizada en la industria para producir metanol y aceros especiales. Ambos, también, emiten CO₂ a la

atmósfera, tanto en el gas de proceso como en los efluentes del horno ya que éste es alimentado con gas natural o carbón según el caso (ver segunda columna Tabla 1). Uno de los inconvenientes del reformado con vapor de hidrocarburos es la posibilidad de formación de carbón el cual desactivaría el catalizador generando pérdidas económicas considerables. Por esta razón se emplea un exceso de vapor de agua en la alimentación. Otra alternativa es añadir oxígeno, el cual disminuye significativamente la formación de carbón y aporta energía ya que cualquier proceso de oxidación es exotérmico. Este proceso es conocido como POX, el cual si se combina con el proceso de reformado con vapor, da lugar al proceso denominado reformado autotérmico (ATR) ya que la energía generada en la oxidación es utilizada en el SR. Tanto el reformado con vapor, la gasificación y sus variantes son utilizados por la industria desde hace más de 80 años, y recurriendo a hidrocarburos o carbón como materias primas.

Biomasa como materia prima: Más recientemente y motivados por el cambio climático y la nueva aplicación del H_2 como vector energético, se ha comenzado a estudiar el empleo de la biomasa como materia prima en lugar de los hidrocarburos fósiles [6]. La razón es que, si bien la biomasa genera CO_2 , en su crecimiento requiere de CO_2 lo cual, si se analiza el proceso completo desde el nacimiento hasta la tumba, éste sería neutro en emisiones. Esto no es del todo cierto ya que se usan combustibles fósiles en algunas etapas. No obstante la emisión neta de CO_2 , comparada con la generada por los combustibles fósiles, es marcadamente menor, y depende de la biomasa utilizada. Uno de los inconvenientes de la biomasa sólida es su baja densidad energética y la logística que requiere el transporte de materia prima sólida al lugar donde se encuentra el gasificador. Una solución sería emplear lo que se conoce como líquidos almacenables, como bioalcohol, bioaceites y biogas y utilizarlos como materias primas en el proceso de reformado con vapor.

Algunos críticos del empleo de la biomasa aducen que se utilizarían tierras para cultivar “granos energéticos” en lugar de utilizarlas para cultivar alimentos. Sin embargo, existen suelos que por sus características no son aptos para el cultivo de alimentos y si lo son para cultivos energéticos. Por otra parte, cuando se habla de biomasa, además de referirse a las plantas y los granos, se piensa en residuos animales, municipales y agrícolas, residuos de la industria del papel y de la caña de azúcar, los cuales no compiten con los alimentos.

No hay aun instalaciones industriales que fabriquen H_2 a partir de biomasa. No obstante la Universidad de San Pablo (Brasil) y Toyota Brasil firmaron un acuerdo para fabricar H_2 por reformado de etanol con vapor.

ELECTROLISIS

En el proceso de electrólisis se utiliza una corriente eléctrica para separar una sustancia en sus componentes/elementos originales. En el caso del agua la corriente eléctrica la descompone en hidrógeno y oxígeno.

Una unidad básica de electrólisis consiste en dos electrodos, un separador o membrana y el electrolito. Este último es una parte esencial ya que es el medio responsable de transportar las especies iónicas generadas, desde un electrodo al otro. Funciona como un conductor selectivo a través del cual pasan los iones, pero no los electrones. Los electrodos son las superficies sobre las que tienen lugar las hemirreacciones de oxidación y de reducción.

Los principios de la electrólisis fueron establecidos por W. Nichols y A. Carlisle en Inglaterra y por J. W. Ritter en Alemania, ambos en 1800. En la década de 1820. M. Faraday, un físico y químico inglés, hizo comprensibles los principios de la electrólisis. En 1888, un físico e ingeniero eléctrico ruso, llamado Dmitry Aleksandrovich Lachinov (1842-1902) comenzó la era industrial de los electrolizadores de agua, desarrollando el primer dispositivo que utilizaba numerosos electrodos bipolares, separados por hojas de pergamino, en un tanque de hierro, que podía coleccionar gases a presión. Después de realizar una variedad de ensayos, se decidió

por el uso de una solución alcalina como electrolito, dado que era menos corrosiva que las soluciones ácidas para los electrodos de hierro.

En 1900, Walther Hermann Nernst (1864-1941), físico y químico alemán, desarrolló el electrolito de alta temperatura a base de dióxido de circonio estabilizado con óxido de itrio al 15% de relación másica. Con esto se sentaron las bases para los electrolizadores y las celdas de alta temperatura. Se estima que alrededor del 1900 más de 400 electrolizadores alcalinos de agua estaban en funcionamiento en todo el mundo.

La pregunta es porque razón la industria para obtener el hidrógeno optó por los hidrocarburos fósiles, incluido el carbón, como materia prima y por los procesos de reformado con vapor y gasificación, en lugar del agua y la electrólisis, que es un proceso más limpio y que produce hidrógeno puro?. Por un lado el costo del H₂ electrolítico depende fuertemente del precio de la electricidad, mientras que el costo del H₂ producido por reformado con vapor depende del precio del gas natural o del carbón, además se requiere más energía para romper la molécula de agua que para romper la de metano (componente principal del gas natural). En el siglo XX el gas natural, para los países que disponían de yacimientos, era más barato para la industria, que la electricidad. Por otro lado, en muchas ocasiones la industria necesita como materia prima al gas de síntesis, mezcla de óxidos de carbono e hidrógeno y el agua solo contiene hidrógeno y oxígeno.

Sin embargo, en el escenario actual los combustibles fósiles comienzan a agotarse, los políticos, o al menos su gran mayoría, han comprendido que el cambio climático se debe a la acción del hombre que incrementó exponencialmente la cantidad de gases efecto invernadero en la atmósfera por el uso indiscriminado de hidrocarburos fósiles y, por ende, entendieron la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía. Una opción es emplear al hidrógeno como vector energético. Pero la tecnología usada para fabricar este hidrógeno no debe generar CO₂ y la energía utilizada para su producción debe provenir de una fuente renovable como el viento o el sol. En estas condiciones, el proceso de electrólisis cobra gran relevancia, en particular en aquellos países que no tienen yacimientos de gas natural como sí los tiene nuestro país. Otro aspecto a tener en cuenta es que actualmente la Unión Europea está exigiendo a sus proveedores productos con baja o nula huella de carbono. Esto significa que la industria que utiliza gas natural y el proceso de reformado con vapor para producir H₂, si quiere vender sus productos a Europa deberá buscar procesos y materias primas alternativas. Por todos estos argumentos se está trabajando muy fuertemente en todo el mundo en mejorar la eficiencia de los electrolizadores, minimizar costos y en desarrollar procesos de captura, secuestro y reutilización del CO₂ para incorporar a la tecnología de reformado con vapor. En la Figura 2 se muestran los costos de producción (US\$/kg) de los diferentes procesos de producción de H₂. Se puede apreciar que, aun incorporando unidades para la captura y secuestro de CO₂ (CCUS), el H₂ producido por reformado con vapor del gas natural continua siendo el de menor costo. No obstante, se espera que en pocos años los avances en mejorar la eficiencia de los electrolizadores y su uso masivo, disminuya la brecha significativamente.

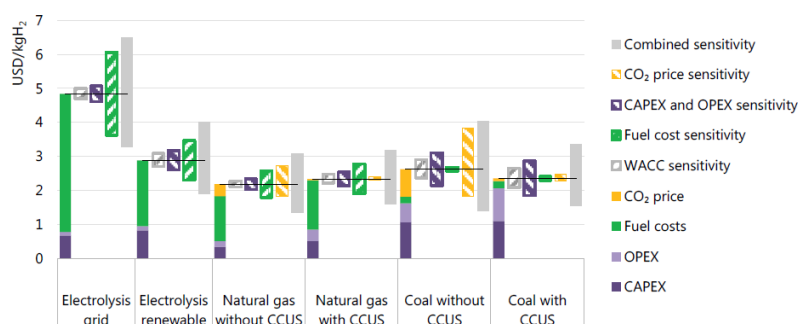
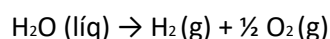


Figura 2: Costos de producción. Fuente: IEA

ELECTROLIZADORES INDUSTRIALES Y LAS DIFERENTES TECNOLOGÍAS *(extraído del Capítulo 1-3 del libro precitado: María José Lavorante. Obtención de Hidrógeno a Partir de la Electrólisis del Agua)*

Independientemente del tipo de tecnología de electrólisis del agua, todas comparten la misma reacción global:



Son varias las características que se han utilizado para clasificar a los distintos tipos de electrolizadores, como por ejemplo los estados de agregación y el tipo de electrolito, así como sus condiciones de operación vinculado a la temperatura y la presión. Sin embargo, la que está ampliamente aceptada es la clasificación por el tipo de electrolito y que permite diferenciar cuatro tecnologías: alcalina, de membrana de electrolito polimérico, de membrana de intercambio de aniones y de óxido sólido (Tabla 2). En los electrolizadores del tipo alcalino una solución de hidróxido de potasio altamente concentrada se emplea como electrolito, que es responsable del transporte de los aniones hidroxilo. Para los otros tipos de electrolizadores se utiliza un electrolito sólido aislante de electrones que además de transportar especies iónicas, separa físicamente los gases producidos.

Tabla 2 . CLASIFICACION DE ELECTROLIZADORES

Tipo de electrolizador	Alcalino (AWE)	Membrana de electrolito polimérico (PEM)	Óxido Sólido (SOEC)	Membrana de intercambio de aniones (AEM)
Temperatura °C	70-90	50-80	700-850	40-60
Presion bar	1-30	<70	<1	<35
Pureza de H2 %	99,5-99,9998	99,9-99,9999	99,9	99,9-99,9999
Electrolito	Hidroxido de potasio (KOH)	Membrana de PFSA	YSZ	Polímero de DVB soportado con KOH
Separador	Oxido de iridio estabilizado con PPS	Membrana de PFSA	YSZ	Polímero de DVB soportado con KOH
Anodo	Acero inoxidable perforado niquelado	Oxido de iridio	Perovskitas	Niquel o aleaciones de Niquel, hierro y cobalto
Catodo	Acero inoxidable perforado niquelado	Nanopartículas de platino sobre negro de humo	Niquel/YSZ	Espuma de niquel

DVB = divinilbenceno

PFSA = ácido perfluorosulfónico

PPS = polifenileno

YSZ = circonio estabilizado con itrio

Los electrolizadores alcalinos y de membrana de intercambio de protones ya están disponibles comercialmente. Los alcalinos son una tecnología más madura, con un nivel de madurez tecnológica 9 (NMT 9). Teniendo en cuenta el número y la escala de los proyectos en desarrollo, es indicativo de que los diseños alcalinos tendrán una mayor proporción del mercado que los electrolizadores de membrana de intercambio de protones a corto plazo. La electrólisis de óxido sólido es una tecnología en demostración. La empresa Sunfire ha instalado un electrolizador de óxido sólido (2,6 MW) en los Países Bajos y se están desarrollando proyectos a mayor escala, algunos de los cuales están bastante avanzados. Los electrolizadores de membrana de intercambio aniónico se encuentran en etapas más tempranas de desarrollo, en un nivel de madurez tecnológica 6, es decir prototipo completo a escala. Basados en la estequiometría de reacción, por cada kg de hidrógeno producido se consumen 9 kg de agua. Sin embargo, se necesitan aproximadamente unos 20 kg de agua para producir 1 kg de hidrógeno ya que el proceso presenta ineficiencias y el fenómeno de gasificación es tenido en cuenta. Se requiere agua de elevada pureza como materia prima, ya que las impurezas pueden afectar las reacciones, depositándose en las superficies de los electrodos y/o las membranas. Los requisitos de la calidad del agua varían entre los fabricantes, pero normalmente es necesaria agua desionizada. La mayoría de los electrolizadores del mercado deben incluir un paso de deionización como parte del equipo [7]. Por lo tanto, en lugar de utilizar agua dulce como materia prima para la electrólisis, se puede emplear agua de mar, purificándola mediante procesos de desalinización. La tecnología de desalinización más empleada en la actualidad es la ósmosis inversa.

Algunos materiales empleados en electrolizadores alcalinos y PEM, como el iridio, pueden ser el cuello de botella para el desarrollo de estas tecnologías. El iridio (Ir) es el elemento más escaso de la corteza terrestre. Se lo puede encontrar en Sudáfrica y en las regiones mineras de níquel en Rusia y Canadá. Debido a que se lo emplea para la fabricación de LED para distintos dispositivos electrónicos (celulares, tabletas y televisores), si a esto se suma una alta penetración de los electrolizadores PEM en el mercado, no sólo se verá afectada su demanda, sino también su precio. Otro metal estratégico es el platino (Pt). Ambos, platino e iridio, son dos de los materiales más intensivos en carbono y energía. La producción de Pt, por ejemplo, emite aproximadamente 12,5 t CO₂eq por kilo de metal y se consumen 243 GJ/kg. Si se considera el consumo total de energía que posee el electrolizador, el porcentaje que le corresponde a la producción de estos metales es inferior al 0,01%. El suministro de estos materiales está dominado mayoritariamente por un grupo reducido de países entre los que se encuentra Sudáfrica, Rusia, Zimbabwe, Canadá, Estados Unidos, entre otros, y en donde Sudáfrica aprovisiona más del 70% del Pt y 85% del Ir a nivel mundial [8]. Por lo tanto, el despliegue de esta tecnología está fuertemente vinculada al suministro desde unos pocos países. En cuanto a los electrolizadores de óxido sólido, también corren un riesgo similar, dado que alrededor del 95% del suministro de los materiales que se consideran críticos para su construcción, provienen casi exclusivamente de China [9].

La Agencia Internacional de Energía Renovable (IRENA) junto con la Oficina Europea de Patentes (EPO) realizaron un estudio con el objeto examinar la evolución global de las solicitudes de patentes e identificar las principales tendencias que favorecieran la implementación de la producción de hidrógeno por electrólisis a gran escala. Se delimitaron cuatro áreas relevantes para la reducción del costo de los electrolizadores:

- ☐ Condiciones de operación y estructura de la celda;
- ☐ Materiales utilizados como electrocatalizadores;
- ☐ Separadores: diafragmas y membranas;
- ☐ Capacidad de apilamiento de las celdas (stack)

En la Figura 3 se presentan las diferentes rutas para producir H₂ y gas de síntesis.

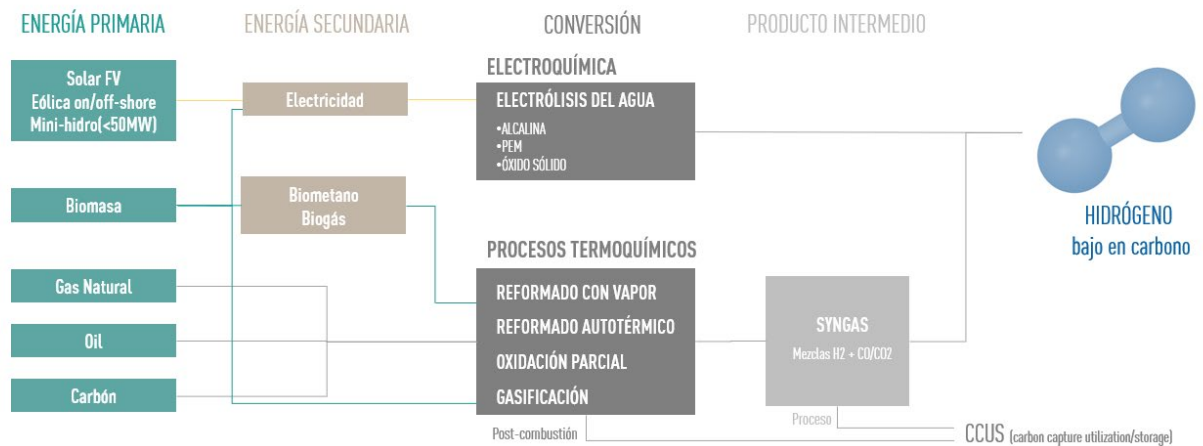


Figura 3: Rutas de producción de hidrógeno

APLICACIONES INDUSTRIALES DEL H₂ (extraído del Capítulo 1-4 del libro precitado: Daniel O. Borio: Aplicaciones Industriales del H₂: el doble desafío de aumentar la producción y disminuir la intensidad de carbono)

En las últimas décadas, la demanda global de hidrógeno ha venido creciendo de manera sostenida. En la industria, se producen cerca de 70 millones (70 M) de tonH₂/año purificados (sin óxidos de carbono) y son aplicados mayoritariamente a la refinación de petróleo y la síntesis de amoníaco (NH₃). Otros 45 M ton H₂/año sin purificación (formando mezcla con óxidos de carbono conocida como gas de síntesis) son destinados a otros usos, como la síntesis de metanol (CH₃OH), la reducción de óxido de hierro en la industria del acero (DRI) y como combustible para aportar calor en hornos y calderas (Figura 4).

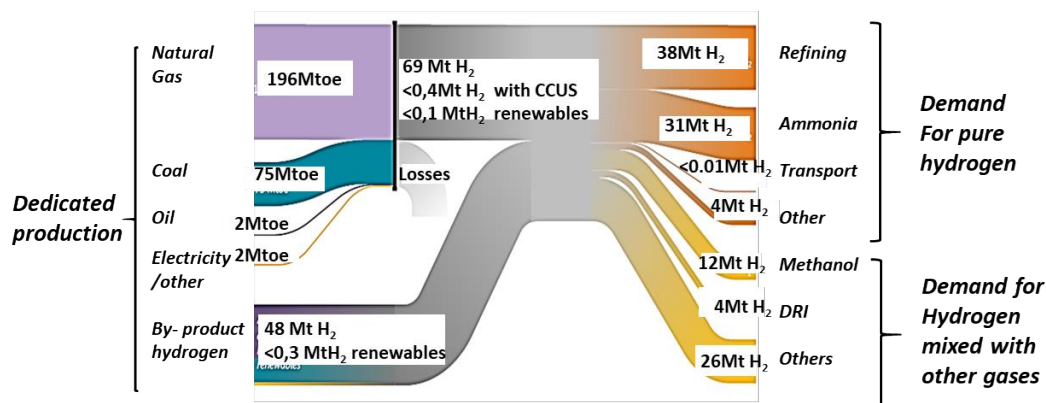


Figura 4: Principales fuentes y usos del H₂, a escala global [10].

En cuanto a la realidad de América Latina, un informe posterior de IEA [11] reportó una producción de algo más de 4 M ton H₂/año, generadas mayoritariamente a partir de gas

natural y destinadas a procesos de refinación, síntesis de CH_3OH , síntesis de NH_3 y DRI, en ese orden de importancia relativa.

Trinidad y Tobago, un fuerte exportador de NH_3 y CH_3OH , es el principal productor, seguido de Brasil, México, Argentina, Colombia y Chile.

Si se analiza el caso de Argentina, existe una situación particular por varios motivos. Por un lado, si bien hay en operación varias plantas industriales de producción de H_2 ad hoc (unas 340.000 ton H_2 /año) destinado a NH_3 , refino, CH_3OH y DRI, la producción local de varios de los derivados del H_2 (primarios y secundarios) resulta claramente insuficiente y deben importarse. Por otro lado, Argentina está en segundo lugar mundial en cuanto a recursos de gas no convencional, explicado por Vaca Muerta y otras formaciones de *shale gas*, que la ubican en una posición favorable para incrementar la producción de H_2 por reformado de gas natural, tanto para ser usado como intermediario químico o como vector energético. Aparece aquí el desafío de bajar la intensidad de carbono de los procesos convencionales, por medio de CCUS o de cambios en las tecnologías de generación de H_2 . Por último, el país presenta también condiciones favorables para la generación de energías renovables, ya sea eólica (Patagonia, sur de Bs.As.) o solar (región del NOA). Esto abre perspectivas alentadoras para la generación de H_2 por vía electrolítica y con muy baja huella de carbono.

Uso en refinerías: Se lo emplea en los procesos de hidrodesulfurización (HDS) y de hidrocrackeo. En particular en los procesos de HDS destinados a la remoción de azufre de las naftas y el gasoil, el consumo de H_2 aumenta a medida que la normativa define menores concentraciones admisibles de compuestos conteniendo azufre en los productos. Esto provoca que, en general, las refinerías tengan déficit de H_2 y deban generarlo in situ (e.g., mediante un reformador de gas natural con vapor) o bien importarlo desde alguna planta vecina.

Si bien se dispone en el país de un diésel Grado 3 con menos de 10 ppm de azufre compatible con las Directivas Europeas EURO 5 vigentes en el país para el transporte automotor, la mayoría del gasoil producido y comercializado en el territorio nacional es de Grado 2 para zonas de Alta (AD) y Baja densidad (BD) poblacional, cuyos tenores están actualmente entre 500 (G2 AD) y 800 ppm (G2 BD). Estas altas concentraciones no sólo incrementan las emisiones de azufre en los gases de escape, sino que promueven la formación de sulfatos y con ello incrementan las emisiones de material particulado fino y ultrafino, de diámetro inferiores a 2,5 μm (PM_{2,5}) y a 1 μm (PM₁). El PM_{2,5} es uno de los contaminantes con mayor *coeficiente dosis efecto* en la salud y fue clasificado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) dentro del grupo 1 [12], cancerígeno para humanos y responsable de 7 millones de muertes prematuras anuales en el mundo, según las estimaciones realizadas por la OMS para el año 2012 [13]. El problema es especialmente serio en grandes aglomeraciones urbanas, como es el caso del AMBA. Como se dijo, reducir el contenido de S en el gasoil y las naftas, a través del proceso de HDS profunda, requiere disponer de cantidades crecientes de H_2 . En Argentina existen plantas productoras de H_2 puro para refino. Por ejemplo, una en Campana (Bs.As.) que abastece a la refinería cercana y otro proyecto en marcha para la refinería de Luján de Cuyo (Mendoza). Sin embargo, es mucho lo que todavía queda por hacer para mejorar la calidad de nuestros combustibles. La producción de H_2 puro para abastecer nuestras refinerías, por tanto, debería continuar en aumento. Las cantidades de H_2 necesarias se verán además incrementadas si se sustituyen total o parcialmente las actuales importaciones de gasoil por diésel producido en el país, acción que impactaría favorablemente sobre nuestra balanza comercial.

Producción de metanol: El alcohol metílico o metanol es un intermediario clave en la industria, utilizado para la obtención de una serie de productos químicos y combustibles sintéticos tales como ácido acético, formaldehído, dimetiléter y metilterbutileter, por citar los más importantes. Además, es un combustible en sí mismo, que puede usarse como coalimentación en motores diésel y en celdas de combustible. En los últimos años, ha sido propuesto en

reemplazo de otros combustibles ambientalmente más perjudiciales, como es el caso de los diésel pesados usados en la navegación [14]. En el mundo se producen alrededor de 98 M ton/año, la mayor parte de ellas a partir de gas natural (GN) y en menor medida de carbón [15]

Producción de amoniaco y derivados: El amoniaco (NH_3) es un producto clave en la industria química y de fertilizantes. Alrededor de 183 M ton NH_3 se producen anualmente, siendo generadas casi en su totalidad a partir de combustibles fósiles (72% de gas natural, 22% de carbón)[16]. Es utilizado como reactivo en la producción a gran escala de fertilizantes nitrogenados: urea, nitrato y sulfato de amonio, y fosfato mono- y diamónico. También es un intermediario en la producción de ácido nítrico, metil aminas, acrilonitrilo y otros compuestos. En los últimos años, además, se ha propuesto al NH_3 como un *carrier* de H_2 , i.e., como una de las maneras de transportar H_2 largas distancias, con mayor densidad energética que las del H_2 comprimido y el H_2 líquido. Vale la pena mencionar que a lo largo de 10 años, el país gastó 6.654 millones de dólares en importar fertilizantes nitrogenados, que en todos los casos son derivados del NH_3 , es decir, derivados de segunda generación del H_2 . Dada la tendencia creciente del consumo, asociada al mayor uso de fertilizantes, y la no instalación de nuevas plantas locales, este déficit continúa aumentando. Resulta paradójico que se esté priorizando sólo el desarrollo de proyectos que apuntan a la exportación de H_2 y no se repare en que continuamos importando sus derivados y que esas importaciones van en aumento.

Puede concluirse que Argentina, en un futuro próximo, debería enfocarse a producir cantidades crecientes de NH_3 , para ser usadas como materia prima para la producción de fertilizantes (sustitución de importaciones) y, eventualmente, como *carrier* para la exportación de H_2 . Esto traería dos beneficios aparejados: por un lado, contribuir a reducir la frecuente escasez de divisas de nuestra economía, y por otro incorporar valor a la producción y generar trabajo local.

Las nuevas tecnologías emergentes para la producción de H_2 a partir de gas natural, con intensidades de carbono sensiblemente menores, hacen posible pensar en un crecimiento sostenido en la producción de H_2 bajo en carbono para las próximas décadas. En algunos casos, será posible lograr una integración de los procesos actuales con H_2 proveniente de electrólisis, con impacto favorable sobre la producción y/o el consumo de gas natural.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO DE MEMBRANA

POLIMÉRICA (PEM) *extraído del Capítulo 1-5 del libro precitado: Eduardo López González, José Alfredo Iranzo Paricio, Christian Suárez Soria, Rosa Rengel Gálvez: Pilas de combustible de electrolito de membrana polimerica (PEM).*

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química contenida en un combustible (normalmente hidrógeno) en energía eléctrica, produciendo agua como producto de la reacción, y generando calor durante el proceso. El hidrógeno se lo puede usar como combustible en un motor de combustión interna (MCI) de la misma manera que hoy se emplean la nafta, el gas-oil y el diesel-oil, generando su combustión solo vapor de agua. Sin embargo, la eficiencia de un MCI es del 30% aproximadamente, ya que la mayoría de la energía producida por la combustión se pierde en forma de calor por el caño de escape del vehículo. Por el contrario, si el hidrógeno es usado como alimentación (combustible) de una pila de combustible, si bien también se combina con el oxígeno del aire para producir agua, no se quema. Se produce lo que se conoce como combustión fría y la eficiencia puede duplicarse respecto al MCI. Aunque los primeros desarrollos de esta tecnología se realizaron en la década de 1960, en el marco de la carrera espacial, es a principios del siglo XXI cuando las pilas de combustible PEM experimentan un notable impulso en su desarrollo, gracias al importante papel que pueden jugar en la reducción de emisiones de gases de efecto

invernadero y otros contaminantes en vehículos, cuando se utiliza hidrógeno de origen renovable como combustible.

La estructura física básica de una pila de combustible con electrolito de membrana polimérica (PEM, según sus siglas en inglés) consiste en una celda electroquímica formada por dos placas bipolares entre las cuales se dispone un ánodo, un cátodo, y una membrana polimérica que cumple la función de electrolito [17]. Esta estructura es muy similar a la de un electrolizador. De hecho en la pila de combustible se produce la reacción entre el H_2 y el oxígeno para formar agua, en tanto que en el electrolizador se rompe la molécula de agua para producir H_2 y oxígeno. De manera que los principios físicos y químicos que ocurren en ambos dispositivos son los mismos.

Las pilas de combustible de polímero sólido se caracterizan por utilizar una membrana polimérica de tipo ácido permeable al paso de protones, como electrolito y elemento separador del ánodo y cátodo. Operan a baja temperatura, entre 60° y 80°C, y entre sus ventajas se tiene la alta densidad de potencia y la rápida respuesta a variaciones en la demanda de energía.

En los electrodos tienen lugar las reacciones electroquímicas que producen la energía eléctrica. Para obtener tensiones significativas en una pila de combustible, las celdas individuales deben conectarse en serie. Esta interconexión se realiza normalmente mediante placas separadoras situadas entre el electrodo de una celda y el electrodo opuesto de la celda contigua (placas bipolares). El apilamiento de celdas constituye el “stack”; el número de celdas en el stack determina la tensión total, y el área de cada celda determina la intensidad total. Por lo tanto, una pila de combustible se compone de una serie de celdas unitarias, cada una de ellas compuesta por los siguientes componentes: placa bipolar, electrodo y membrana y capa de difusión de gases

o GDL (Fig. 5).

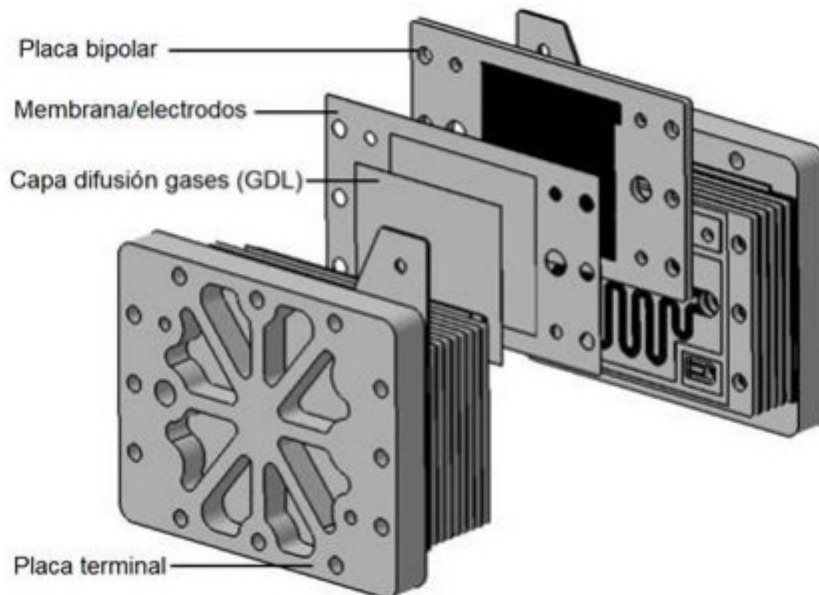


Figura. 5: Esquema de stack de pila de combustible.

Las placas bipolares fabricadas típicamente de grafito, metálicas, o de composites conductores, representan una fracción importante del costo y peso del stack [18]. Sus funciones principales son las siguientes:

- Suministrar combustible y oxidante a los centros activos ubicados en los electrodos

- Evacuar el agua producida en la reacción, conduciéndola para que sea arrastrada con el exceso de aire del cátodo.
- Recoger y transportar hasta las placas terminales la corriente eléctrica producida a partir de la reacción electroquímica en los electrodos.
- Proveer un soporte mecánico para las celdas en el stack.
- Evacuar el calor generado en el stack cuando no existen placas de refrigeración específicamente diseñadas para esta tarea.

La eficacia con la que las placas bipolares cumplen las funciones anteriormente mencionadas depende del diseño de flujo y de las propiedades de los materiales empleados. Es por ello, que la investigación aplicada al desarrollo de nuevas placas bipolares se centra en estos aspectos.

La membrana polimérica es un componente clave que separa el ánodo (el electrodo donde ocurre la oxidación del combustible) del cátodo (el electrodo donde ocurre la reducción del oxidante), permitiendo que sólo los iones de hidrógeno (protones) pasen a través de ella.

En el electrodo o zona catalítica se producen las reacciones electroquímicas de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno. El hidrógeno se transporta desde los canales de la placa bipolar del ánodo a través de la capa de difusión de gases (GDL) hasta el ánodo, donde se producen dos protones en la reacción electroquímica de oxidación. Los iones H^+ viajan a través de la membrana polimérica que constituye el electrolito. Por otra parte, el oxígeno se transporta desde los canales de la placa bipolar del cátodo a través de la capa de difusión de gases (GDL) hasta el cátodo, donde se produce una molécula de agua a partir la reacción electroquímica de reducción. Como resultado de ambas reacciones electroquímicas, se genera una corriente eléctrica asociada a un voltaje. Las reacciones son catalizadas generalmente por partículas de platino. Debe asegurarse un contacto eléctrico entre todos los componentes de la celda, de forma que los electrones puedan acceder al centro activo del catalizador. Por ello se recubre parte del catalizador con monómero (Nafion en pilas tipo PEM), con objeto de asegurar el acceso de los electrones al catalizador. De esta forma se establece un complejo sistema en el electrodo, donde el contacto adecuado entre todos los elementos necesarios para que la reacción tenga lugar es el problema fundamental.

La capa de difusión de gases (GDL) es un componente esencial en las pilas de combustible tipo PEM debido a su función de suministrar gases a los electrodos y retirar el agua producida durante la reacción electroquímica. La GDL proporciona un medio poroso que permite el flujo de gas hidrógeno en el ánodo y oxígeno o aire en el cátodo, asegurando una distribución uniforme del gas y minimizando la resistencia a la difusión. Además, la GDL también ayuda a transportar el agua producida hacia los canales de recolección y fuera de la celda, evitando la acumulación de agua y la obstrucción de los canales. Se trata de un material poroso y conductor colocado entre la placa bipolar y los electrodos, que transporta los gases y electrones entre placa bipolar y electrodo. En el cátodo, la GDL se suele tratar con un material hidrófobo (teflón, PTFE) para facilitar la evacuación del agua líquida generada en la reacción [19-22].

Los sistemas de potencia basados en pilas de combustible PEM han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica y comercial. Esto ha hecho posible su progresiva implantación en numerosos sectores que precisan de una generación de energía eléctrica con elevada eficiencia y sin emisiones de contaminantes y gases de efecto invernadero, si se utiliza hidrógeno como combustible. Adicionalmente, su carácter modular ofrece una gran flexibilidad en cuanto a los sistemas y soluciones, disponiéndose de stacks en rangos de potencia desde milivatios a centenares de kilovatios. Los principales desafíos técnicos y económicos que los sistemas de potencia basados en pilas de combustible PEM se centran fundamentalmente en la reducción de costos y en el incremento de la eficiencia.

La mayoría de las pilas de combustible con membrana de electrolito sólido utilizadas en aplicaciones comerciales y proyectos de demostración emplean hidrógeno como combustible.

Una de las grandes ventajas que ofrecen las pilas de combustible es su potencial flexibilidad en el combustible utilizado. Existe un tipo de pila de combustible PEM que opera con un combustible líquido y que ha alcanzado un nivel de desarrollo adecuado para la comercialización de soluciones de generación de energía basadas en esta tecnología. Se trata de las pilas de combustible de metanol directo (DMFC), que pueden considerarse un caso particular de las pilas de combustible PEM en cuanto a su configuración [23, 24].

Aplicaciones de pilas PEM

Aplicaciones portátiles: Se han desarrollado y evaluado aplicaciones portátiles (dispositivos electrónicos portátiles, cámaras, sistemas de comunicación, equipos de camping, etc.) basados en pilas de combustible PEM de cátodo abierto con sistemas pasivos de suministro de aire, sin compresores o ventiladores que proporcionen aire a la celda de combustible, y en pilas de combustible de metanol directo (DMFC). Ambas tecnologías tienen la ventaja de ser compactas y ligeras, lo que las hace ideales para su uso en aplicaciones portátiles.

En estos sistemas portátiles, el combustible se almacena en pequeños tanques o cartuchos. Los sistemas basados en DMFC tienen la ventaja de no requerir de un suministro de hidrógeno y utilizar un combustible líquido, lo que las hace más cómodas para el usuario final. Se dispone en esta tecnología de productos comerciales de hasta 2,5 kW [25]

Aplicaciones estacionarias: Las principales aplicaciones estacionarias en la actualidad se centran en sistemas de respaldo para instalaciones críticas (hospitales, edificios e infraestructuras oficiales, centros de datos, etc.), suministro de energía eléctrica en instalaciones e infraestructuras remotas o de difícil acceso (torres de telecomunicaciones por ejemplo), suministro de energía y calor en aplicaciones domésticas y residenciales, suministro de energía eléctrica en aplicaciones industriales y almacenamiento de energía eléctrica, etc. [26]

Aplicaciones móviles: Los automóviles y vehículos eléctricos de movilidad personal basados exclusivamente en baterías ofrecen hoy adecuadas prestaciones para la movilidad en entornos urbanos. El progresivo avance de las tecnologías de baterías hace que la autonomía de estos vehículos se vaya incrementando, a medida que aumenta la capacidad del sistema de almacenamiento de energía eléctrica a bordo. No obstante, el tiempo de recarga necesario sigue siendo uno de los retos para una mayor implantación de estos vehículos. Adicionalmente, el almacenamiento de energía eléctrica en baterías para medios de transporte pesado durante grandes distancias no es viable desde el punto de vista técnico y económico con el estado actual de la tecnología, contemplándose en estas aplicaciones la utilización de sistemas de potencia basados en pilas de combustible, habitualmente en configuraciones híbridas con baterías. Estos sistemas de potencia con pila de combustible en vehículos utilizan habitualmente hidrógeno almacenado a bordo, aunque también hay fabricantes y aplicaciones que proponen el uso de otros portadores de hidrógeno renovable, como bioalcoholes o amoníaco, a los cuales se les extrae a bordo el hidrógeno que se usa como combustible. Muchos de estos vehículos están sujetos a frecuentes cambios de régimen, por lo que las pilas de combustible PEM constituyen la opción más adecuada, a lo que se une el grado de madurez y disponibilidad comercial que ha alcanzado esta tecnología. Por ello se dispone actualmente de una amplia gama de vehículos terrestres con pilas de combustible PEM, incluyendo automóviles, autobuses, camiones, trenes y tranvías, carretillas y vehículos industriales, etc. Estos vehículos han sido operados en entornos representativos en numerosos proyectos de demostración y validación tecnológica, garantizando unas adecuadas prestaciones a los usuarios y una operación segura, aunque aún se precisa un importante esfuerzo para reducir sus costes y aumentar su vida útil [27]. Esta tecnología no sólo se utiliza en vehículos terrestres, también el sector marítimo y aéreo está inmerso en un proceso de progresiva electrificación y sustitución de los combustibles fósiles y sistemas de potencia convencionales por otras alternativas que reduzcan de forma significativa las emisiones de

gases de efecto invernadero y otros contaminantes, como el NOx en el transporte marítimo [28]. En este ámbito se tienen numerosos proyectos de demostración en los que se desarrollan y evalúan sistemas de potencia de hasta 1 MW en barcos, basados en pilas de combustible PEM de diferentes fabricantes [29]. En el sector naval, es también relevante la aplicación de pilas de combustible PEM alimentadas con hidrógeno y oxígeno en submarinos, con el objetivo de incrementar la autonomía de los mismos cuando están sumergidos, operando con sistemas de propulsión independientes del suministro de aire atmosférico. Las marinas de diferentes países cuentan o están desarrollando navíos con este tipo de propulsión, en los que el hidrógeno es almacenado o producido a bordo a partir de diferentes combustibles, y ofrecen una alternativa a los submarinos nucleares.

TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El uso del hidrógeno como vector energético requiere alternativas confiables de transporte a gran escala entre los lugares de producción y consumo, habitualmente separados por grandes distancias. En Argentina las zonas aptas para producción de hidrógeno por electrólisis, usando energía solar y eólica son el noroeste y la Patagonia respectivamente [30]. Estas zonas distan más de 1000 km de los grandes centros urbanos e industriales (AMBA, Córdoba y región del Litoral), donde es máxima la demanda energética. El transporte de hidrógeno, por lo tanto, tendrá un rol central en la transición energética mundial y, en particular, en nuestro país.

En la actualidad, las alternativas de transporte en uso comercial incluyen el uso de hidrogenoductos para hidrógeno gaseoso a presión y el transporte batch o por lotes [31]. En este último caso se transporta hidrógeno líquido criogénico o gaseoso a alta presión en recipientes de almacenamiento montados en camiones, barcos, trenes, o aviones. Otras tecnologías para el almacenamiento y transporte son el convertirlo en amoníaco y el en portadores de hidrógeno orgánico líquido (LOHC) (Fig. 6) [32]

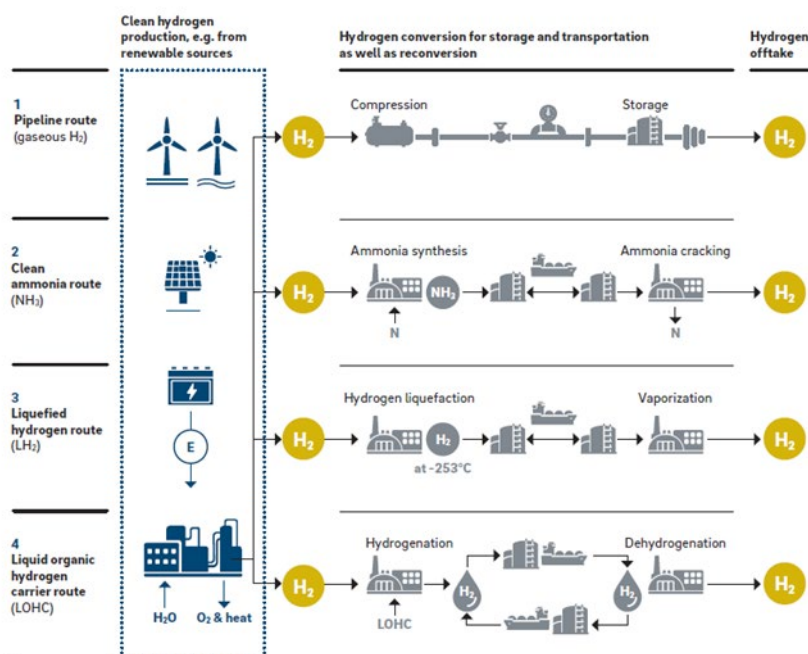


Figura 6: Alternativas para el transporte de hidrógeno [32]

1. HIDRÓGENO GASEOSO

1-1 Transporte por Ductos

El hidrógeno gaseoso se puede transportar por tuberías, como el gas natural. Antes de la inyección, el hidrógeno se comprime mecánicamente hasta la presión de funcionamiento de la tubería, ya que suele ser superior a la presión de salida de los electrolizadores. Dependiendo de las características del gasoducto y de las condiciones locales, el hidrógeno debe recomprimirse a determinadas distancias a lo largo del ducto antes de llegar a su destino [32]

El transporte de hidrógeno por ductos presenta ventajas para mover grandes volúmenes a largas distancias. Se estima que una tubería con diámetro entre 10 o 12 pulgadas (254 o 305 mm) puede transportar 100.000 kg/ hora con una presión de 4,1 MPa. Mientras que por camión los valores son de 4000 kg/camión para H₂ líquido y 300 kg/camión para H₂ gaseoso. [33]. Además, el consumo total de energía requerida para el transporte desde una planta de hidrógeno a un punto de despacho situado a 100 km [34,35] en el caso de ductos es menos de la mitad que en transporte en estado líquido en camiones.

La generación de hidrógeno verde y su transporte por ductos permite, además, contribuir a atenuar el problema de periodicidad de producción de las energías eólica y solar. El ducto tiene una capacidad de almacenamiento intrínseca, proporcional a su volumen interno. Esto puede contribuir a amortiguar desbalances temporales entre la demanda energética y la producción con fuentes renovables [36].

Por costo comparativo a otros materiales y disponibilidad, los aceros son los principales materiales usados en el transporte de hidrógeno gaseoso a presión. Un aspecto para considerar en el diseño de tuberías para esta aplicación es el efecto de fragilización que tiene el hidrógeno gaseoso para los aceros al carbono, pudiendo causar fisuración bajo cargas constantes o cíclicas. Este tipo de daño puede presentarse en equipos expuestos a medios en los que se genera hidrógeno atómico que ingresa al material. Uno de esos casos es la exposición a H₂ gaseoso, que puede disociarse e ingresar a la red metálica bajo condiciones esperables en ductos, causando fragilización por hidrógeno (HE). La HE se presenta en componentes bajo cargas mecánicas y/o tensiones residuales de tracción. Se manifiesta como una pérdida de ductilidad: el material disminuye su capacidad de deformarse plásticamente y fisuras que, por su tamaño, no implicarían un riesgo de propagación en ausencia de hidrógeno atómico en el material, pueden propagar. Es decir, que el material reduce su fractoténacidad y puede haber propagación subcrítica de fisuras. También puede disminuir la resistencia a la propagación de fisuras por fatiga. Según las condiciones del medio y las características del material, la propagación de las fisuras puede ser muy rápida, dando lugar a fallas catastróficas [37]. Los efectos previamente mencionados pueden afectar la vida de un componente.

Este riesgo es controlable con adecuadas pautas de diseño y construcción, pero los costos de construcción de ductos de hidrógeno resultan más elevados que los de un gasoducto [31].

El transporte de H₂ en ductos se rige internacionalmente por la norma ASME B31.12, aplicable cuando el contenido de H₂ es superior al 10%. Se aplica a tuberías de transmisión, distribución y líneas de servicio usadas para transportar hidrógeno desde una instalación de producción hasta el punto de uso final. Establece requisitos para materiales, componentes, diseño, fabricación, ensamblaje, montaje, inspección. Dado el riesgo de HE, el ASME B31.12 [38] impone requisitos adicionales y coeficientes de seguridad no considerados en el código aplicable a la construcción de ductos para el transporte de gas natural (ASME B31.8-2010) [39].

En el mundo existen alrededor de 3200 km de hidrogenoductos de transmisión en operación, a presión de hasta 10 MPa, una fracción importante de ellos es operada por empresas de gases industriales. Son comunes materiales de baja resistencia, mecánica (grados API 5L X52 y menores) y la experiencia en servicio es buena. Esto es debido, fundamentalmente, a la baja

resistencia mecánica y a que operan a bajas tensiones circunferenciales (menores al 30%-50% de la tensión de fluencia) [40,41].

Una alternativa para reducir el alto costo de capital asociado a un hidrogenoducto es la conversión de ductos de gas natural al transporte de H₂ puro o mezclas. Varios países [42-44] estudian esta alternativa. La evaluación requerida en estos casos para determinar si el ducto es apto para el nuevo servicio, implica costos a considerar en la toma de la decisión. A pesar de lo elevado de los costos de construcción de un hidrogenoducto, éstos son del orden de 10 veces menores que los de transporte de energía mediante redes de alta tensión, cuando ambos se normalizan en USD/MWh.km [45].

El proceso de conversión está contemplado por códigos internacionales [38,41]. Se deben realizar ensayos que garanticen la compatibilidad del material del gasoducto con H₂ gaseoso, y la aptitud de la estructura (evaluación fractomecánica). El número de evaluaciones aumenta con el grado de desconocimiento sobre propiedades del material y procedimientos de soldadura. Si la tensión circunferencial en servicio supera el 40% de la tensión de fluencia, ASME B31.12 [3810] exige valores mínimos en ensayos de Charpy. Dado que estos ensayos recién son requisitos de la API 5L desde el año 2000 [46], para muchos de los ductos la conversión para operar a esos niveles de tensión puede ser difícil.

El transporte de mezclas H₂ -gas natural, permite una descarbonización parcial del gas. Esas mezclas pueden usarse como combustible o separarse si la aplicación lo requiere (por ej. celdas combustibles) [49]. Algunos estudios indican que mezclas con 5% a 15% en volumen de H₂, no afectan el desempeño del gas como combustible en artefactos que habitualmente usan gas natural [40]. Sin embargo, diversos autores coinciden en que los efectos del hidrógeno en la fractoténacidad y la resistencia a la fatiga persisten aún a estas concentraciones en mezclas presurizadas a valores esperables en ductos de transmisión. Es decir que no existe un umbral “seguro” de H₂ en la mezcla y deberían efectuarse estudios fractomecánicos, independientemente del porcentaje de H₂ inyectado. Estos estudios deben realizarse caso por caso, ya que la intensidad del fenómeno depende de las propiedades del acero, del estado de tensiones y de la presión parcial de H₂, que son específicos para cada caso.

En la actualidad, existe alrededor de una decena de casos donde se inyectó H₂ en ductos de transmisión de gas natural [49]. Se ha reportado una cañería de 11 km construida en 1996 en Países Bajos [50]. El ducto operaba con tensiones circunferenciales entre 55 a 46 % de la tensión de fluencia, y en H₂gaseoso, se redujeron a valores entre 35 y 29 %. Según el código ASME B31.12 [38], en esas condiciones de operación se puede omitir la evaluación fractomecánica.

Por otra parte, la Asociación Alemana de Agua y Gas y la Universidad de Stuttgart [51] desarrollaron un programa para evaluar si los aceros usados en sus gasoductos cumplen los requisitos de la ASME B31.12 [38] para transporte de hasta un 100% de H₂. Publicaron un Atlas con datos de dureza, composición química, propiedades mecánicas y fractoténacidad y fatiga en H₂, para decenas de materiales y soldaduras representativos de la red alemana de transmisión de gas.

En Europa, se creó en 2020 un programa denominado European Hydrogen Backbone (EHB) [39]. Participan de esta iniciativa treinta y tres operadores de infraestructura energética, interesados en el mercado de hidrógeno renovable y con bajas emisiones de carbono. Según dicho programa, para el 2040 se construirá una red de transporte de hidrógeno de casi 40.000 km de extensión, para conectar 21 países europeos. El 69% de esa red estará formada por gasoductos reconvertidos, y el 31% restante por nuevas tuberías a ser construidas en países con redes de gas pequeñas, pero con esperada alta demanda de hidrógeno en el futuro (Fig. 7) [52].



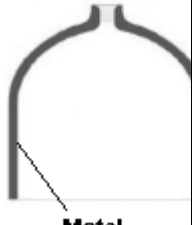
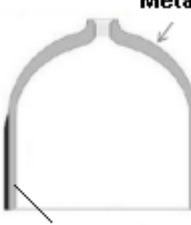
Figura 7: Red de Ductos Previsto para el Transporte de Hidrógeno en Europa para el 2040 [52]

1-2 Transporte y Almacenamiento Batch o por lotes

Para muchas aplicaciones de transporte, estacionarias y/o de generación de energía, el hidrógeno gaseoso suele ser almacenado en tanques presurizados, generalmente construidos de aceros inoxidables austeníticos o aleaciones de aluminio o de materiales compuestos (para que sean más livianos). Existen cuatro tipos estándares de tubos cuyas características se describen en la Tabla 3 [53].

Dado el alto consumo de energía del proceso de licuefacción y la complejidad de la infraestructura asociada, el hidrógeno líquido se limita a aplicaciones que requieren una alta densidad de energía.

Tabla 3: Tipos de tubo para hidrógeno comprimido [53]

	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
				
Materiales	Tanque metálico (acero o aluminio) sin costuras.	Tanque metálico (acero o aluminio) sin costuras reforzado con materiales compuestos de fibra de carbono o vidrio en la dirección del aro en la sección cilíndrica del depósito.	Forro metálico (acero o aluminio) interno con o sin costuras, recubierto por un material compuesto dispuesto en distintas direcciones.	Consta de un forro interno de material plástico (generalmente polietileno de alta densidad) reforzado con fibras de carbono en distintas direcciones.

El manejo de H_2 en contenedores presurizados tipo I no ha cambiado mucho en los últimos 100 años, pero la demanda creciente, llevó al desarrollo de equipos de transporte más grandes y sofisticados. Eso incluye el uso de conjuntos de recipientes de acero, montados en vagones de ferrocarril y camiones remolque. Dependiendo de la aplicación, algunas empresas usan grandes cilindros de 2200 L montados horizontalmente en semirremolques, otros cilindros o conjuntos de cilindros de 50 L [54].

A partir de 1960, en aplicaciones militares y aeroespaciales donde es prioritario bajo peso y elevada capacidad de almacenamiento, comenzaron a utilizarse aleaciones de aluminio y materiales compuestos [55-56]. Por el alto costo de los recipientes de materiales compuestos con respecto a los de acero de tipo I, su participación en el mercado es baja, aunque creciente, por impulso de la industria automotriz.

Todas las consideraciones previas respecto a los riesgos de HE deben tenerse en cuenta en el diseño y construcción de recipientes de aceros al carbono y de baja aleación. Las aleaciones de aluminio (AA 6061 y AA 7060) y los aceros inoxidables austeníticos son aplicables para recipientes tipo I o para partes metálicas de recipientes tipo II y III [55-56]. El aluminio y sus aleaciones no sufren daño por hidrógeno en H_2 gaseoso seco, aunque sí en presencia de humedad [55-57]. Los aceros inoxidables austeníticos pueden sufrir transformaciones por deformación plástica generando martensita, que disminuye la resistencia a fragilización por hidrógeno [58]. Este efecto puede contrarrestarse con adiciones de mayores contenidos de Ni, Mn, Cr, y Mo.

Los primeros materiales compuestos usados fueron de fibra de vidrio en matriz polimérica, reforzando recipientes metálicos (tipo II y III) o plásticos (tipo IV). En la actualidad se usan también fibras de aramida y carbono. Para la matriz polimérica, son comunes resinas a base de epoxy, polyester o vinil ester. A diferencia de los materiales metálicos, los compuestos presentan propiedades mecánicas anisotrópicas, dependientes de la orientación de las fibras [55]. Esto puede aprovecharse en el diseño del recipiente, optimizando la disposición de las fibras. En recipientes de materiales compuestos de tipo IV, de diseño y construcción regidos por la sección X del ASME BPVC, pueden alcanzarse presiones de trabajo de hasta 100 MPa, frente a 20-30 MPa de recipientes metálicos tipo I.

2- HIDRÓGENO LICUADO (L H_2)

El uso de hidrógeno líquido resulta más conveniente para ciertas aplicaciones dada la diferencia de densidades (70 kg H_2/m^3 a 1 bar para el líquido vs 6,8 kg H_2/m^3 a 1000 bar para H_2 gaseoso comprimido). La licuefacción requiere enfriarlo debajo del punto de ebullición (-253°C a 1 bar). Una importante desventaja es que la licuefacción, con la tecnología disponible actualmente, requiere del orden de 35 % del contenido energético del hidrógeno, lo cual impacta negativamente en esta alternativa de transporte. Una vez licuado, debe asegurarse que el sistema se mantenga a baja temperatura. Durante el llenado de los tanques, la línea de transferencia debe enfriarse empleando una purga de helio. Además, su almacenamiento / manipulación en estado líquido requiere sistemas complejos de tanques e infraestructura con tecnología avanzada. Con la tecnología existente, las pérdidas por ebullición son de aproximadamente 0.5%/día, a lo que se puede sumar un 5% en la descarga.

Si bien la licuefacción, a la fecha, es una tecnología madura y probada, dada la complejidad del sistema y los altos costos sólo es económicamente viable para determinadas aplicaciones. Los principales consumidores de hidrógeno líquido son las agencias aeroespaciales que lo usan como propulsor o bien, por la pureza y menor riesgo de contaminación que en su forma gaseosa, los sectores electrónico y metalúrgico para procesos de producción específicos [53].

El almacenamiento de hidrógeno líquido se hace en tanques esféricos que por su baja relación superficie-volumen permiten minimizar el flujo de calor. Se requieren recipientes bien aislados para evitar la ebullición y maximizar el tiempo que el H_2 se puede almacenar sin pérdida a través de la ventilación. Los tanques consisten en un contenedor interno y otro externo, con una capa de vacío aislante entre ambos, llena de múltiples capas de super-aislamiento (aislamiento MLI, del inglés multi-layer insulation). En una instalación típica se alternan 15 o más capas metálicas de aluminio y/o películas poliméricas o de fibra de vidrio. A pesar de que el sistema de aislamiento minimiza el flujo de calor por conducción y convección hacia el interior del tanque, la evaporación gradual de hidrógeno líquido es inevitable y por ello, a medida que la presión interna del tanque aumenta por encima de 4 bar, se ventila el vapor a través de válvulas de alivio. Tanto las aleaciones de aluminio como los aceros inoxidables austeníticos tienen microestructura cúbica centrada en las caras, que no presenta el problema de transición dúctil- frágil a baja temperatura que sufren los aceros al carbono y de baja aleación. Por lo tanto, estas aleaciones son aplicables para recipientes para aplicaciones criogénicas. El material más común para el recipiente interno es el acero inoxidable tipo AISI 304. Además, no se esperan problemas de fragilización por H_2 en aceros inoxidables austeníticos.

En general, la infraestructura necesaria para el hidrógeno licuado es más intensivo de capital a lo largo de la cadena de valor en comparación con transportistas competidores.

La capacidad de licuefacción global es de casi 600 t/d (toneladas por día) y el ~80% está en América del Norte, complementada por Europa y Japón [59]. La planta con mayor capacidad (30 t/d) se encuentra en Estados Unidos, lo cual muestra que el proceso se realiza comercialmente en una escala pequeña. La esfera de almacenamiento más grande en funcionamiento es utilizada por la NASA con un volumen de 3200 m³ (227 t H_2) y está en construcción una nueva esfera de 4700 m³ (334 t H_2). En Guyana Francesa, como parte del programa espacial de la European Space Agency (ESA) del lanzador Ariane, se cuenta con un reservorio de almacenamiento de hidrógeno líquido. Existen nuevos proyectos como el de Kawasaki Heavy Industries para la construcción de un tanque esférico de 11200 m³ (796 t H_2) [59].

3- EMPLEO DE COMPUESTOS

3-1 Amoníaco

El amoníaco es un producto esencial con una demanda de ~183 Mt (capacidad de producción global de ~243 Mt, empleado en un 85 % en la industria de los fertilizantes. Otras aplicaciones son refrigeración, minería, productos farmacéuticos, tratamiento de agua, plásticos y fibras, etc. En la actualidad se fabrica por el proceso Haber-Bosch por reacción de hidrógeno y nitrógeno a alta temperatura (400-650°C) y presión (200-400 bar). El 72 % se produce con hidrógeno obtenido por reformado de gas natural con vapor, usando captura de carbono (que puede emplearse parcialmente en la producción de urea). Actualmente, la producción de amoníaco de origen fósil provoca emisiones globales de 0,5 Gt de CO₂ al año, lo que equivale al 1 % de las emisiones totales de gases de efecto invernadero. [60].

La sustitución del amoníaco convencional por amoníaco renovable producido a partir de hidrógeno renovable presenta una oportunidad para la descarbonización en el sector químico. Si bien el amoníaco renovable se ha producido a escala comercial desde 1921, menos del 1% es fabricado hoy por esta vía. Las perspectivas de uso del amoníaco renovable incluyen diversos campos (Figura 8)[53] :

- La producción de fertilizantes.

- Como combustible para generar energía en aplicaciones estacionarias: motores de combustión, turbinas de gas, hornos industriales, grupos electrógenos y celdas de combustible.
- Como un combustible libre de carbono en el sector marítimo para comercio internacional a gran escala en la próxima década.
- Como portador de hidrógeno, para superar los desafíos de su almacenamiento y distribución. Si el producto requerido en el destino del transporte es hidrógeno, es necesario recuperarlo a través del proceso de craqueo de amoníaco.

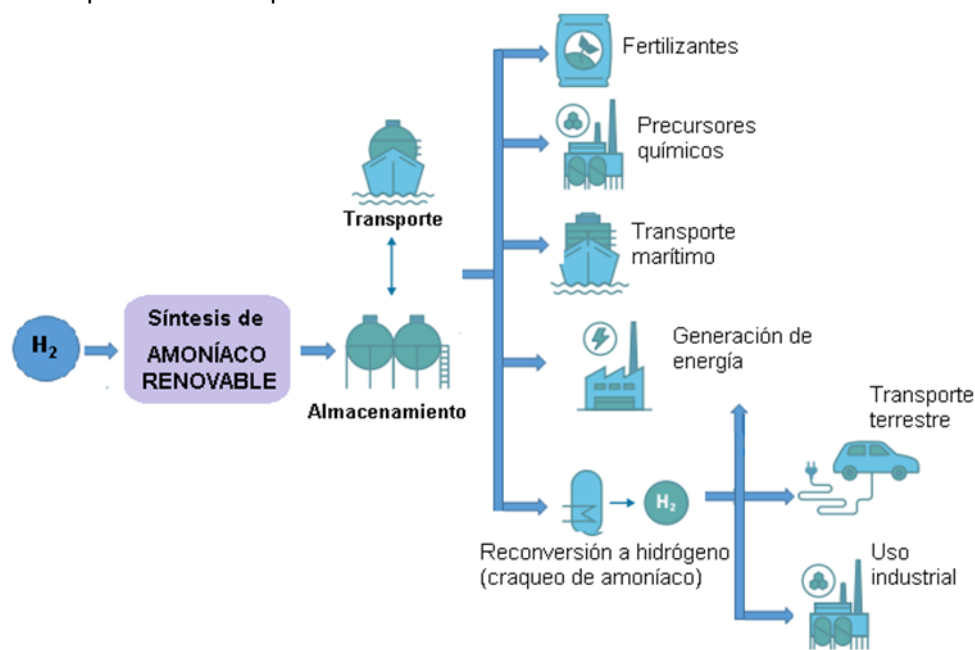


Figura 8; Esquema de la economía del amoníaco [53]

Considera al amoníaco como portador de energía implica varias ventajas:

- El amoníaco es un commodity ampliamente usado a nivel mundial, por lo cual los métodos de almacenamiento y transporte no constituyen desafíos tecnológicos nuevos.
- Es mucho más fácil de licuar que el hidrógeno y contiene más hidrógeno por unidad de volumen que el hidrógeno líquido. Dado que en estado líquido tiene una densidad de energía volumétrica superior al hidrógeno licuado (11,5 vs 8,6 MJ/L), un tanque de amoníaco contiene más de 1,5 veces la energía de un tanque de igual tamaño de hidrógeno líquido.
- Además de ser un portador de H_2 , un combustible versátil para generar energía / calor en diversas aplicaciones.

El tipo de almacenamiento de amoníaco depende de la capacidad de almacenamiento requerida [60]. A baja escala (< 1,5 kt), se licua a presión (16-18 bar) y se almacena a temperatura ambiente. A mayor escala (>5 kt), es económicamente más conveniente almacenarlo no presurizado, ya que los tanques requieren menos material. En este caso, el amoníaco se licua a -33°C y presión atmosférica y se almacena en tanques con capacidad hasta 50 kt. El craqueo de amoníaco es un proceso endotérmico que puede llevarse a cabo a altas temperaturas ($950\text{-}1050^{\circ}\text{C}$) sin catalizador o empleando catalizadores, a temperaturas más bajas ($600\text{-}900^{\circ}\text{C}$ con níquel, $350\text{-}600^{\circ}\text{C}$ con iridio o rutenio). El craqueo no es aún tecnología comercial a gran escala. En general, los craqueadores comerciales se emplean para pequeñas aplicaciones (fabricación de algunos tipos de acero y aleaciones de níquel o cobre, sinterización y desoxidación) y están disponibles en tamaños de hasta $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}$ (equivalente a menos de 700 t H_2 por año). Estas unidades operan a presiones de hasta 7 bar

y pueden lograr un contenido de amoníaco de 20 ppm. Los equipos de craqueo más grandes se usan como parte del proceso de producción de agua pesada usada en reactores nucleares. A la fecha, se encuentran anunciadas más de 50 plantas de amoníaco renovables, con una capacidad de producción global total de 71 Mt por año, posiblemente operativas para 2040 [60]. Aunque no todos los proyectos han alcanzado la decisión final de inversión y la mayoría se centra en la producción de amoníaco renovable sin tener en cuenta aun la reconversión a hidrógeno, se observa una fuerte intención internacional en apostar al amoníaco como vector de energía.

Es de destacar que dada la gran cantidad de aplicaciones del amoníaco por ejemplo en la industria agrícola, como la factibilidad de su uso directo en la generación de energía, son muchas las posibles aplicaciones sin necesidad de reconversión a hidrógeno.

3-2 LIQUIDOS ORGANICOS PORTADORES DE HIDRÓGENO (LOHC)

Los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHC) son compuestos que pueden unirse químicamente al hidrógeno, y permiten transportarlo presión atmosférica. El proceso de hidrogenación del líquido orgánico es exotérmico, pero para lograr una velocidad mínima de reacción se usan temperaturas medias (100-150°C) y altas presiones (10-70 bar). En el destino, el hidrógeno debe liberarse a través de un proceso de deshidrogenación, endotérmico. El proceso de hidrogenación y deshidrogenación es reversible, es decir los portadores orgánicos pueden reaccionar con hidrógeno varias veces. El esquema de su uso se representa en la Figura 9 [53].

Los LOHC potenciales son compuestos aromáticos con dobles enlaces entre los átomos de carbono. Esto significa que, tras la hidrogenación, esos enlaces C-C se sustituyen por enlaces C-H, aumentando el contenido de hidrógeno de la molécula.

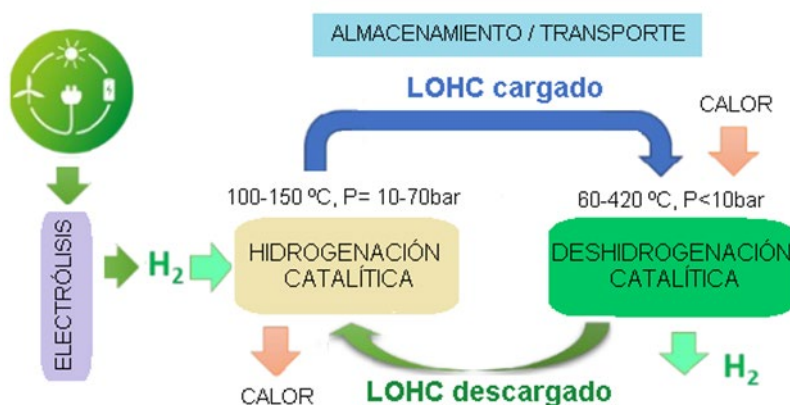


Figura. 9: Esquema de uso de LOHC [53]

Los objetivos del proceso son : 1) lograr una alta densidad de almacenamiento de H₂ para reducir la cantidad de portador requerida; 2) tener una baja entalpía de reacción, para reducir el consumo de energía de la deshidrogenación; 3) bajar la degradación, para evitar la formación de subproductos y reducir costos de recarga; 4) que los reactivos y productos no sean tóxicos; 5) bajo costo; 6) punto de fusión suficientemente alto para permanecer en forma líquida incluso en condiciones frías; 7) alto punto de ebullición para evitar cambios de fase durante el proceso; 8) las reacciones de conversión factibles en condiciones moderadas con catalizadores de bajo costo.

En condiciones ambiente son líquidos, la mayoría no son tóxicos/corrosivos/inflamables y, al ser derivados del petróleo, se cuenta con instalaciones de carga/almacenamiento y transporte

multimodal. Si bien el portador se recicla y no hay pérdidas por evaporación, sí existen pérdidas por reacciones secundarias durante la transferencia ($\sim 0,1\%$ por ciclo). La capacidad de almacenamiento de hidrógeno es del 4-7% en peso, es decir que la mayor parte del peso transportado no es hidrógeno. Otra desventaja es el importante costo energético asociado a la reacción catalítica de recuperación del hidrógeno. Además, una vez descargado, el portador debe ser transportado al origen para su reutilización [59]. Por otro lado, la mayoría de los portadores considerados son productos químicos especiales, lo cual implica que su capacidad de producción global tendría que ampliarse varias veces para satisfacer la demanda LOHC. Adicionalmente, muchas de las rutas de síntesis de diferentes LOHC comúnmente empleadas en la actualidad son contaminantes y, si bien se conocen procesos de síntesis alternativos, los mismos están probados sólo a escala laboratorio [59].

En resumen, a la fecha, el uso de esta alternativa se realiza a escala piloto y aun no hay opciones aptas a escala comercial.

REFERENCIAS

- [1] CAETS ENERGY REPORT 2022. Toward Low-GHG Emissions from Energy Use in Selected Sectors.
- [2] El hidrógeno y el litio: actores fundamentales en la transición energética. Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2023. Editores: Teresa Perez y Miguel Angel Laborde. ISBN 978-987-4111-26-5.
- [3] V. Zgonnik, *Earth Science Reviews*. 203 103-140 (2020)
- [4] Rostrup-Nielsen J, Dybkjaer I, Christiansen LJ. Steam reforming opportunities and limits of the technology. In: de Lasa HI, Dogu G, Ravella A, editors. *Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992.
- [5] Somtochukwu Godfrey Nnabuife, Judith Ugbeh-Johnson, Nonso Evaristus Okeke, Chukwuma Ogbonnaya. *Carbon Capture Science & Technology* 3,100042 (2022).
- [6] Lauri, P., Havlík, P., Kindermann, G., Forsell, N., Böttcher, H., Obersteiner, M. Woody biomass energy potential in 2050. *Energy Policy*. 66, 19-31, 2014
- [7] S.G. Simoes, J. Catarino, A. Picado, T. F. Lopes, S. di Berardino, F. Amorim, F. Gírio, C.M. Rangel, T. Ponce de Leão, *Journal of Cleaner Production*, 315, pp.128124 (2021)
- [8] <https://natural-resources.canada.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/platinum-facts/20520>
- [9] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei y D. Hissel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111180 (2021).
- [10] IEA, *The Future of Hydrogen*, International Energy Agency, 2019.
- [11] IEA, *Hydrogen in Latin America*, International Energy Agency, 2021.
- [12] International Agency for Research on Cancer. (2012, June 12). IARC: Diesel Engine Exhaust Carcinogenic. s.l.: JNCI Journal of the National Cancer Institute. Lyon, France: World Health Organization. doi:10.1093/jnci/djs034., 2012.
- [13] Cohen, A. J., Brauer, M. y Burnett, R. et al. Estimates and 25-Year Trends of the Global Burden of Disease Attributable to Ambient Air Pollution: Analysis of Data From the Global Burden of Diseases Study 2015. s.l.: The Lancet 2017, 1–12., 2017.
- [14] IRENA, *Navigating the way to a renewable future: Solutions to Decarbonise Shipping*, 2019.
- [15] IRENA and Methanol Institute. *Innovation Outlook: Renewable Methanol*, 2021.
- [16] IRENA and AEA. *Innovation Outlook: Renewable ammonia*, 2022.
- [17] A.J. Appleby & F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Estados Unidos, web, 2004
- [18] I. Bar-On, et al., *Journal of Power Sources*. 109, 71-75 (2002).
- [19] H. Li, et al., *Journal of Power Sources*. 178, 103-117 (2008).

- [20] L. Cindrella, et al., *Journal of Power Sources*. 194, 146-160 (2009).
- [21] J.P. Owejan, et al., *Int. Journal of Hydrogen Energy*. 32, 4489-4502 (2007).
- [22] S. Park & B.N. Popov, *Electrochimica Acta*. 54, 3473-3479 (2009)
- [23] M.S. Alias, et al., *Int. Journal of Hydrogen Energy*. 45, 19620-19641(2020).
- [24] G.A.P. Rao, et al., *Int. Journal of Ambient Energy*, 43:1, 7349-7370 (2022).
- [25] <https://www.sfc.com/en/products-sfc-energy-ag/>, acceso en junio de 2023.
- [26] V. Cigolotti, et al., *Energies*. 14, 4963 (2021).
- [27] R.C. Samsun, et al., *Energies*. 15, 4975 (2022).
- [28] C. Dall'Armi, et al., *Energies*. 16, 2022 (2023).
- [29] J. Mikkola, et al., *Proc. of SNAME Maritime Convention* (2021).
- [30] A. Sigal, E.P.M. Leiva, C.R. Rodríguez, Assessment of the potential for hydrogen production from renewable resources in Argentina, *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 8204 (2014).
- [31] Hydrogen Delivery Technical Team, Informe técnico, Hydrogen Delivery Technical Team Roadmap, Junio 2013.
- [32] https://www.rolandberger.com/publications/publication_pdf/roland_berger_hydrogen_transport.pdf
- [33] W. Cheng, Y. Frank Cheng, "A techno-economic study of the strategy for hydrogen transport by pipelines in Canada", *Journal of Pipeline Science and Engineering*, (2023), 100112.
- [34] M. Balat, "Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems", *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 4013 (2008).
- [35] Nexant, Hydrogen Delivery Infrastructure Options Analysis, Informe Técnico, Task report for Department of Energy, San Francisco, CA, EEUU, 2008.
- [36] Haeseldonckx, and W. D'haeseleer, The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 1381 (2007).
- [37] El hidrógeno y el Litio Actores Fundamentales en la Transición Energética Serie de Publicaciones Científicas N 18 (2023) Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Matemáticas CAPITULO 1-7 Mariano Kappes, Teresa Perez: Transporte de Hidrógeno
- [38] ASME B31.12. Hydrogen piping and pipelines. ASME code for pressure piping B31. American Society of Mechanical Engineers (ASME), New York City (2019).
- [39] ASME B31.8- 2022 Gas Transmission and Distribution In Piping Systems
- [40] G.B. Rawls & T. Adams. Hydrogen production and containment, en R.P. Gangloff & B.P. Somerday (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*. Vol. 1: The problem, its characterization and effects on particular alloy classes. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 3 – 50 (2012).
- [41] EIGA IGC Doc 121/14, Hydrogen pipeline systems, European industrial gases association, Bruselas, (2014).
- [42] M. Steiner, U. Marewski, H. Silcher H. Informe final. Proyecto DVWG SyWeSt H2: "Investigation of steel materials for gas pipelines and plants for assessment of their suitability with hydrogen", Bonn, Alemania, (2023).
- [43] IGEM (2021). Steel pipelines for high pressure gas transmission. Supplement to IGEM/TD/1 Edition 6. Communication 1848, 2021.
- [44] M.W. Melaina, O. Antonia & M. Penev, Blending hydrogen into natural gas pipeline networks: a review of key issues, Technical Report NREL/TP-5600-51995, (2013).
- [45] D. A. DeSantis et al., Cost of long-distance energy transmission by different carriers, *iScience* 24, 103495 (2021).
- [46] J.F. Kiefner & C.J. Trench, C.J. Oil pipeline characteristics and risk factors: illustrations from the decade of construction, Reporte para The American Petroleum Institute's Pipeline Committee, (2001).
- [47] T.C. Coburn, Oil and gas infrastructure. A technical overview, en *The Oxford handbook of energy politics*, K.J. Hancock & J.E. Allison (Eds.) Oxford University Press, Oxford, UK, pp. 99 – 124. (2020)

- [48] Página web Enargas, accedida el 3/5/2022, disponible en <https://www.enargas.gob.ar/secciones/publicaciones/informes-graficos/informes-graficos.php>.
- [49] K. Topolski et al., Hydrogen Blending into Natural Gas Pipeline Infrastructure: Review of the State of Technology, Technical Report NREL/TP-5400-81704, (2022).
- [50] O.J.C. Huising & A.H.M. Krom. H₂ in an existing natural gas pipeline. En: Proceedings of the 2020 13th international pipeline conference IPC2020 septiembre 28 – 30, 2020, virtual, online, (2020).
- [51] M. Steiner M., U. Marewski & H. Silcher, DVWG Project SyWeSt H₂: “Investigation of steel materials for gas pipelines and plants for assessment of their suitability with hydrogen”, Informe final, Bonn, Germany (2023).
- [52] <https://www.ehb.eu/page/european-hydrogen-backbone-maps>
- [53] El hidrógeno y el Litio Actores Fundamentales en la Transición Energética Serie de Publicaciones Científicas N 18 (2023) Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Matemáticas CAPITULO 1-6, Guillermina Amica, Gabriel O. Meyer, Fabiana C. Gennari ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO
- [54] EIGA IGC Doc 100/03/E, Hydrogen Cylinders and Transport Vessels, European Industrial Gases Association, Bruselas (2003).
- [55] H.Barthelemy, Hydrogen storage- industrial perspectives, Int. J. Hydrogen Energy 37, 17364 (2012).
- [56] H.Barthelemy, M. Weber & F. Barbier, Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives, Int. J. Hydrogen Energy 42, 7254 (2016).
- [57] J.R. Scully, G.A. Young & S.W. Smith, Hydrogen embrittlement of aluminum and aluminum-based alloys, en Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies, R.P. Gangloff & B.P. Somerday, (Eds.), Vol. 1, The problem, its characterization and effects on particular alloy classes, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2012, pp. 707 – 768.
- [58] C.W. San Marchi & B.P. Somerday, B.P. Technical reference for hydrogen compatibility of materials. Sandia Report, SAND2012-7321, preparado por Sandia National Laboratories, EEUU, (2012)
- [59] IRENA (2022), Global hydrogen trade to meet the 1.5°C climate goal: Part II – Technology review of hydrogen carriers, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [60] IRENA and AEA (2022), Innovation Outlook: Renewable Ammonia, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, Ammonia Energy Association, Brooklyn.

