



# ¿PUEDE EL HIDRÓGENO SER EL COMBUSTIBLE DEL FUTURO?

*Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
Buenos Aires, 31 de octubre 2014*

# Qué vamos a ver

- ◆ Escenarios energéticos y medio ambiente
- ◆ Hidrógeno como materia prima
- ◆ Hidrógeno como combustible + pila de combustible
- ◆ Breve comentario de lo que ocurre en EE:UU y Europa
- ◆ Situación actual del Hidrógeno en la Argentina  
-Ley de Hidrógeno + PAE
- ◆ Qué hacemos en el Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES)

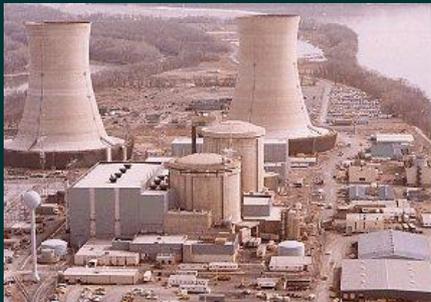
# ESCENARIO ENERGÉTICO

COMBUSTIÓN DE RECURSOS  
FÓSILES:

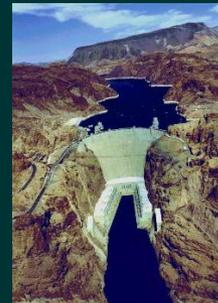
PETRÓLEO, FUEL-OIL, GAS NATURAL,  
CARBÓN



CENTRAL TÉRMICA



Nuclear



Hidroeléctrica

# ESCENARIO ENERGÉTICO PARA EL TRANSPORTE



COCHE DE JUAN,  
EMPRESARIO

MOTOR DE COMBUSTIÓN  
INTERNA

FUNCIONA CON NAFTA

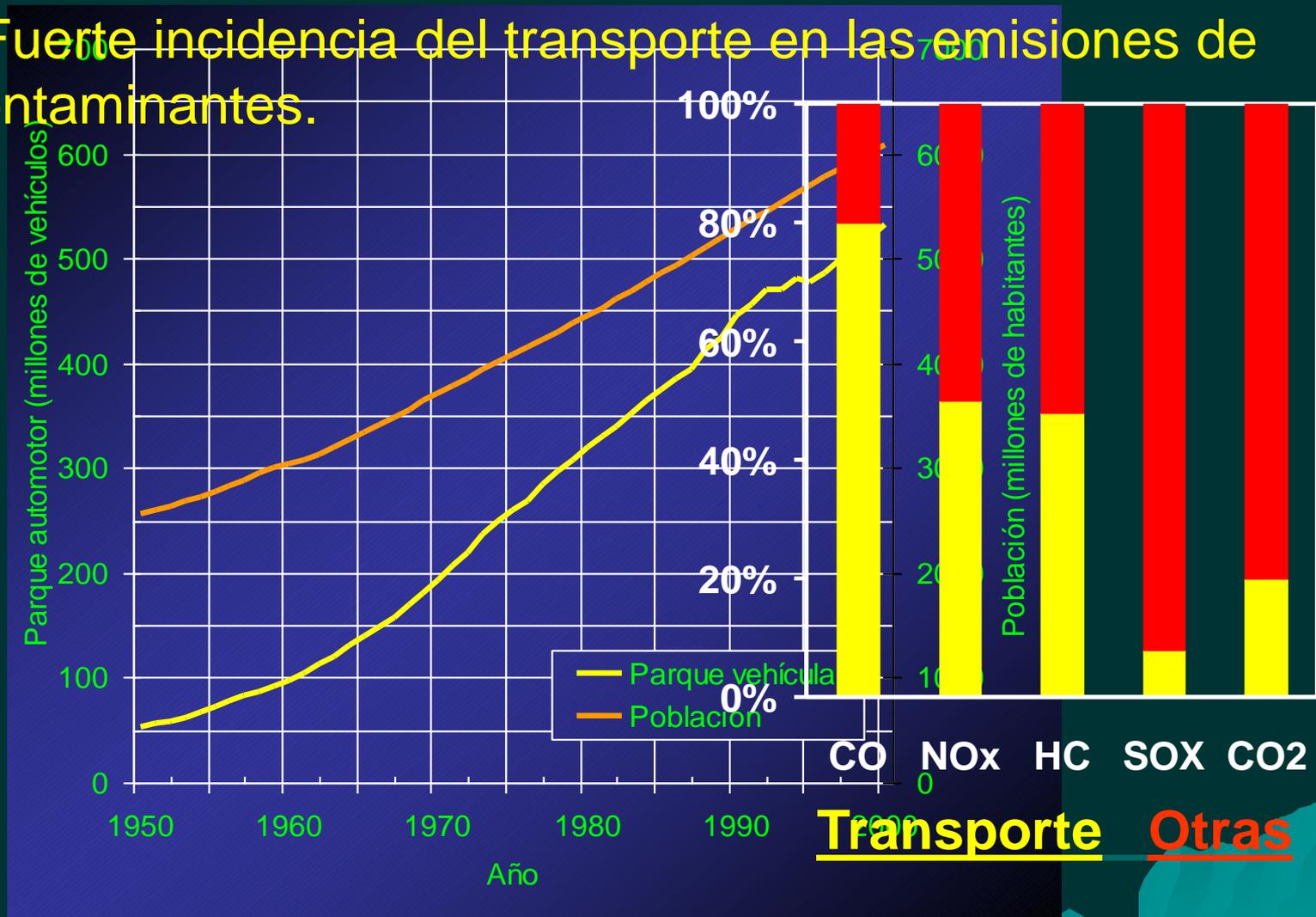


POR SU CAÑO DE ESCAPE SALEN NO<sub>x</sub>, VOC's, SO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>

LAS ESTACIONES DE SERVICIO EXPENDEN NAFTA, GAS-OIL Y  
GAS NATURAL COMPRIMIDO

¿CONSECUENCIAS??

- Fuerte crecimiento del parque automotor mundial
- Fuerte incidencia del transporte en las emisiones de contaminantes.



Pero la más preocupante es..

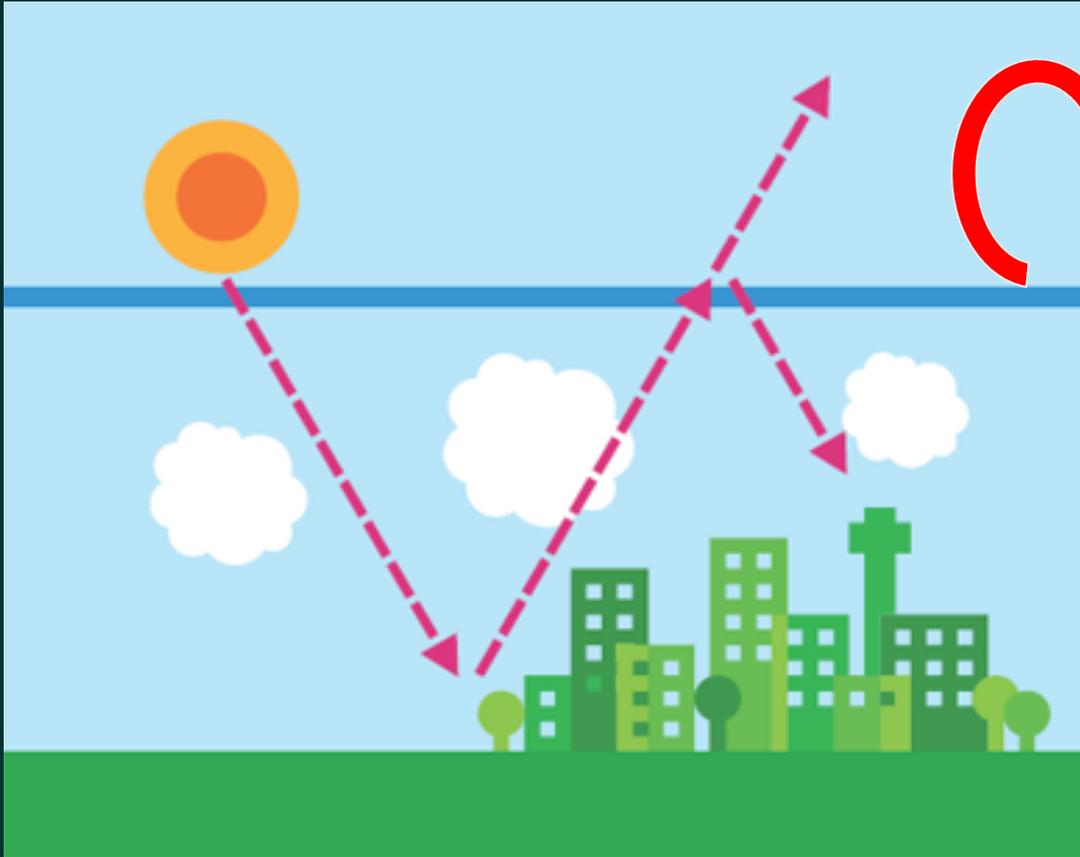
# El calentamiento global del planeta

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático ha evaluado que hoy la atmósfera contiene un 31% más de  $CO_2$  que en 1750, y que continúa en aumento...

Las temperaturas globales planetarias del pasado septiembre fueron las más cálidas de los 135 septiembreres anteriores (desde el inicio de los registros mundiales, en 1880). El 2014 se encamina a convertirse en el año más caluroso de la historia de la meteorología, en una nueva prueba empírica del calentamiento global provocado por el efecto invernadero de los gases producidos por la humanidad.

Informe de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) de EE.UU

# EFEECTO INVERNADERO



Moléculas de:  
dióxido de carbono,  
óxidos de nitrógeno,  
ozono,  
vapor de agua,  
compuestos fluorados,  
metano

# QUÉ HACER?

- ◆ AHORRAR ENERGÍA ¿?
- ◆ CAMBIAR DE HÁBITOS ¿?
- ◆ NUEVAS FUENTES DE ENERGÍA COMPATIBLES CON EL MEDIO AMBIENTE?
- ◆ CAPTURAR EL DIÓXIDO DE CARBONO EMITIDO POR LAS TECNOLOGÍAS QUE EMPLEAN COMBUSTIBLES FÓSILES?

## Para las fuentes estacionarias:

- Desde el punto de vista técnico, las energías renovables están en condiciones de sustituir a las energías de origen fósil.
- Y a largo plazo, energía solar térmica.

## Para las fuentes móviles:

- Sólo tenemos biodiesel y bioetanol.

El problema no está resuelto.

- A largo plazo, el hidrógeno

# PROBABLE ESCENARIO ENERGÉTICO EN 2025



CLIMATÓLOGO DEL  
OBSERVATORIO NACIONAL DEL  
CAMBIO CLIMÁTICO, DECIDE  
COMPRAR ESTE COCHE



EQUIPADO CON UNA CELDA DE COMBUSTIBLE ALIMENTADA  
CON HIDRÓGENO. POR EL CAÑO DE ESCAPE SALE VAPOR DE AGUA  
TODAVÍA HAY POCAS ESTACIONES DE SERVICIO HÍBRIDAS  
DEBIDO AL PROBLEMA DE ABASTECIMIENTO DE HIDRÓGENO



ENERGÍA ELÉCTRICA Y  
CALEFACCIÓN CON UNA CELDA DE  
COMBUSTIBLE ALIMENTADA CON  
HIDRÓGENO (2 kW)

# TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

<http://www.periodni.com/es/>

GRUPO	TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS																18		
PERIODO	1																	VIIIA	
1	<b>H</b> 1.0079 HIDRÓGENO																	<b>He</b> 4.0026 HELIO	
2	<b>Li</b> 6.941 LITIO	<b>Be</b> 9.0122 BERILIO																	<b>Ne</b> 20.180 NEÓN
3	<b>Na</b> 22.990 SODIO	<b>Mg</b> 24.305 MAGNESIO																	<b>Ar</b> 39.948 ARGÓN
4	<b>K</b> 39.098 POTASIO	<b>Ca</b> 40.078 CALCIO	<b>Sc</b> 44.956 ESCANDIO	<b>Ti</b> 47.867 TITANIO	<b>V</b> 50.942 VANADIO	<b>Cr</b> 51.996 CROMO	<b>Mn</b> 54.938 MANGANESO	<b>Fe</b> 55.845 HIERRO	<b>Co</b> 58.933 COBALTO	<b>Ni</b> 58.693 NIQUEL	<b>Cu</b> 63.546 COBRE	<b>Zn</b> 65.38 CINCO	<b>Ga</b> 69.723 GALIO	<b>Ge</b> 72.64 GERMANIO	<b>As</b> 74.922 ARSENICO	<b>Se</b> 78.96 SELENIO	<b>Br</b> 79.904 BROMO	<b>Kr</b> 83.798 KRIPTÓN	
5	<b>Rb</b> 85.468 RUBIDIO	<b>Sr</b> 87.62 ESTRONCIO	<b>Y</b> 88.906 YTRIO	<b>Zr</b> 91.224 CIRCONIO	<b>Nb</b> 92.906 NIÓBIO	<b>Mo</b> 95.96 MOLIBDENO	<b>Tc</b> (98) TECNECIO	<b>Ru</b> 101.07 RUTENIO	<b>Rh</b> 102.91 RODIO	<b>Pd</b> 106.42 PALADIO	<b>Ag</b> 107.87 PLATA	<b>Cd</b> 112.41 CADMIO	<b>In</b> 114.82 INDIO	<b>Sn</b> 118.71 ESTAÑO	<b>Sb</b> 121.76 ANTIMONIO	<b>Te</b> 127.60 TELURO	<b>I</b> 126.90 YODO	<b>Xe</b> 131.29 XENÓN	
6	<b>Cs</b> 132.91 CESIO	<b>Ba</b> 137.33 BARIO	<b>La-Lu</b> 57-71 Lantánidos	<b>Hf</b> 178.49 HAFNIO	<b>Ta</b> 180.95 TANTALO	<b>W</b> 183.84 WOLFRAMIO	<b>Re</b> 186.21 RENIÓ	<b>Os</b> 190.23 OSMIO	<b>Ir</b> 192.22 IRIDIO	<b>Pt</b> 195.08 PLATINO	<b>Au</b> 196.97 ORO	<b>Hg</b> 200.59 MERCURIO	<b>Tl</b> 204.38 TALIO	<b>Pb</b> 207.2 PLOMO	<b>Bi</b> 208.98 BISMUTO	<b>Po</b> (209) POLONIO	<b>At</b> (210) ASTATO	<b>Rn</b> (222) RADÓN	
7	<b>Fr</b> (223) FRANCIO	<b>Ra</b> (226) RADIO	<b>Ac-Lr</b> 89-103 Actínidos	<b>Rf</b> (267) RUTHERFORDIO	<b>Db</b> (268) DUBNIO	<b>Sg</b> (271) SEABORGIO	<b>Bh</b> (272) BOHRIO	<b>Hs</b> (277) HASSIO	<b>Mt</b> (276) MEITNERIO	<b>Ds</b> (281) DARMSTADTIO	<b>Rg</b> (280) ROENTGENIO	<b>Cn</b> (285) COPERNICIO	<b>Uut</b> (...) UNUNTRIO	<b>Fl</b> (287) FLEROVIO	<b>Uup</b> (...) UNUNPENTIO	<b>Lv</b> (291) LIVERMORIO	<b>Uus</b> (...) UNUNSEPTIO	<b>Uuo</b> (...) UNUNOCTIO	

MASA ATÓMICA RELATIVA (1)

GRUPO IUPAC

GRUPO CAS

NÚMERO ATÓMICO

SÍMBOLO

NOMBRE DEL ELEMENTO

Metales

Semimetales

No metales

Metales alcalinos

Metales alcalinotérreos

Elementos de transición

Lantánidos

Actínidos

ESTADO DE AGREGACIÓN (25 °C)

Ne - gaseoso

Hg - líquido

Fe - sólido

Tc - sintético

Copyright © 2012 Eni Generalic

Punto de ebullición:  
-251,8 ° C

Es un gas inflamable,  
incoloro, inodoro

- Es el elemento más liviano y más pequeño de todos los conocidos hasta ahora
- Es el más abundante, constituyendo aproximadamente el 75 % de la materia visible del universo. Las estrellas están compuestas principalmente por hidrógeno en estado de plasma.
- Pero en la tierra no se lo encuentra libre; está unido a otros átomos formando compuestos como AGUA, HIDROCARBUROS, HIDRATOS DE CARBONO, etc.

# HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE.....

## PERO ANTES....

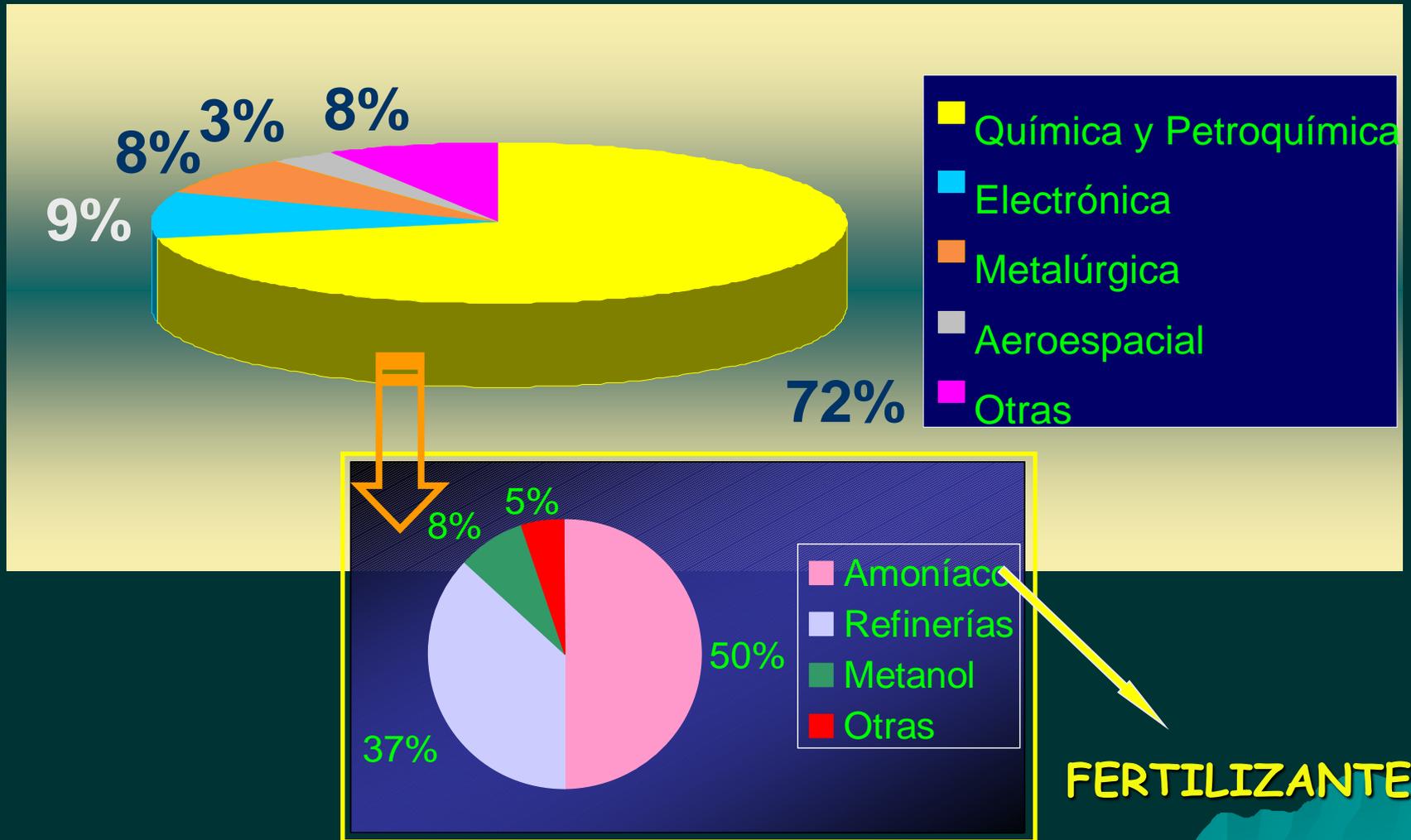
Hidrógeno representa un mercado de aproximadamente 50 billones de US\$ para una producción anual de 40 Mt, empleada fundamentalmente para productos químicos y en refinerías de petróleo

I. Dincer, IJHE 37 (2012) 1954-1971

# Hidrógeno como materia prima de productos químicos



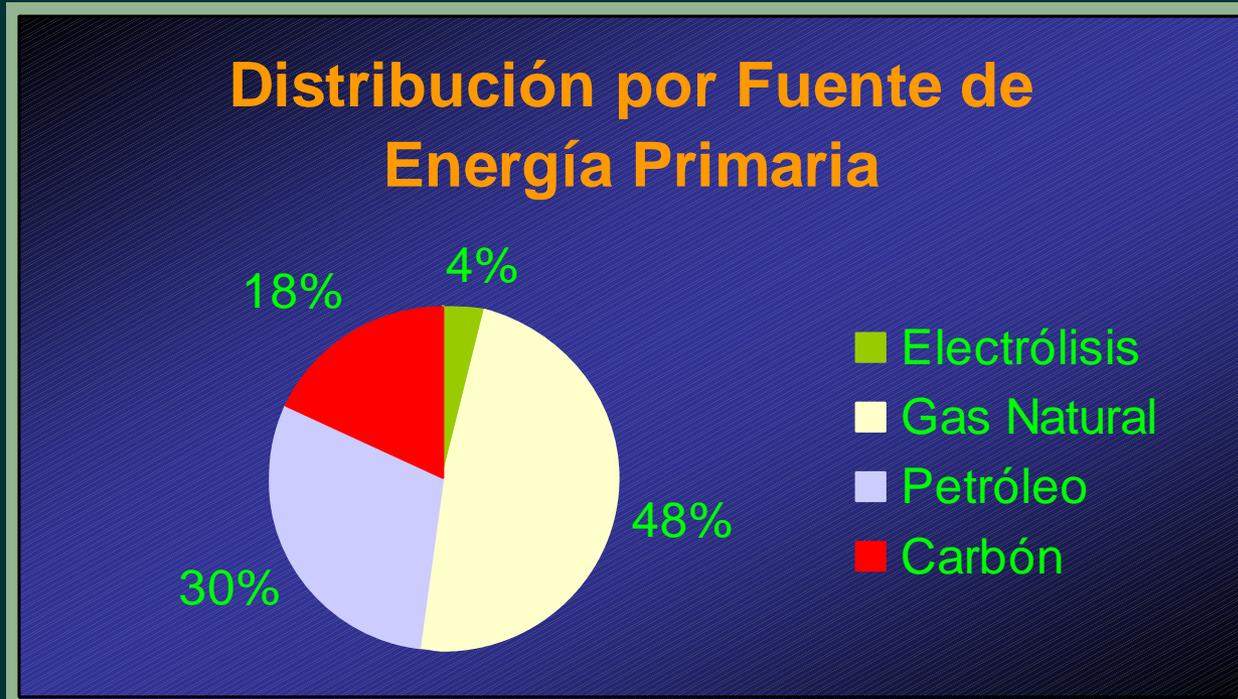
# Consumo de Hidrógeno. Distribución según el tipo de aplicación



# Producción de hidrógeno en la Argentina

<b>Empresa</b>	<b>Localización</b>	<b>Producto final</b>	<b>Capacidad (t/a)</b>	<b>Produccion H2 (m3/h)</b>
<b>Profértil</b>	<b>Bahía Blanca</b>	<b>Amoníaco, urea</b>	<b>720.000</b>	<b>186.000</b>
<b>PASA S.A.</b>	<b>Campana</b>	<b>Amoníaco, urea</b>	<b>115000</b>	<b>1.145</b>
<b>Fábrica militar</b>	<b>Río Tercero</b>	<b>Amoníaco</b>	<b>12000</b>	<b>122</b>
<b>YPF S.A.</b>	<b>Ensenada</b>	<b>Metanol</b>	<b>25000</b>	<b>3.600</b>
<b>YPF S.A.</b>	<b>Plaza Huincul</b>	<b>Metanol</b>	<b>400000</b>	<b>57.500</b>
<b>Resinfor Metanol S.A.</b>	<b>Gral San Martín</b>	<b>Metanol</b>	<b>50000</b>	<b>7.190</b>
<b>YPF S.A.</b>	<b>Luján de Cuyo</b>	<b>JP</b>	<b>19.700</b>	<b>25.000</b>
<b>Siderca</b>	<b>Campana</b>	<b>Hierro esponja</b>		<b>70.200</b>
<b>Siderar</b>	<b>San Nicolás</b>	<b>Hierro esponja</b>		
<b>Air Liquide</b>	<b>Campana</b>	<b>Gases especiales</b>	<b>11.500</b>	<b>14.500</b>
<b>AGA</b>	<b>Buenos Aires</b>	<b>Gases especiales</b>		<b>200</b>
<b>VASA</b>	<b>Buenos Aires</b>	<b>Vidrio plano</b>	<b>160</b>	<b>200</b>

# Producción Mundial de Hidrógeno



❖ El 95% de la producción de  $H_2$  es "cautiva", es decir, consumida en el mismo sitio de su producción.

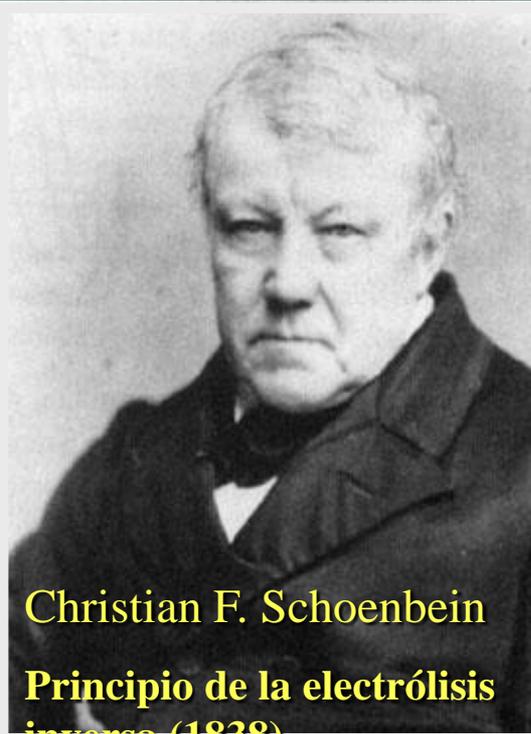
# Hidrógeno como combustible

Motor de combustión interna

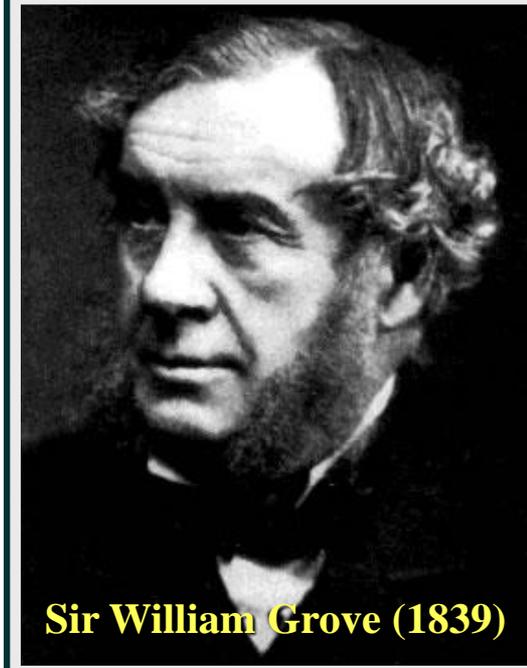
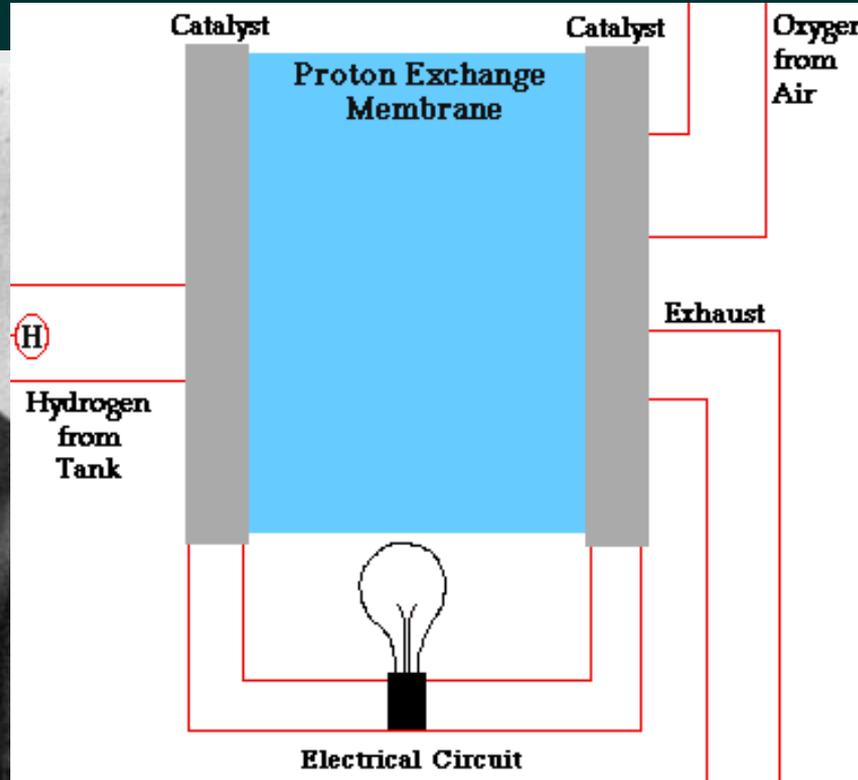
Pila de combustible

# Pilas de Combustible.

## Historia y Principio de Funcionamiento



Christian F. Schoenbein  
Principio de la electrólisis  
inversa (1838)



Sir William Grove (1839)



## MOTOR DE COMBUSTIÓN

En 1860 el belga Etienne Lenoir patentó en Francia el primer motor a explosión.

En 1867 el alemán Gottlieb Daimler presenta en la Exposición de París el primer auto propulsado con un motor de combustión interna.

*¿Por qué el mundo optó por el motor de combustión en lugar de hacerlo por la pila de combustible?*

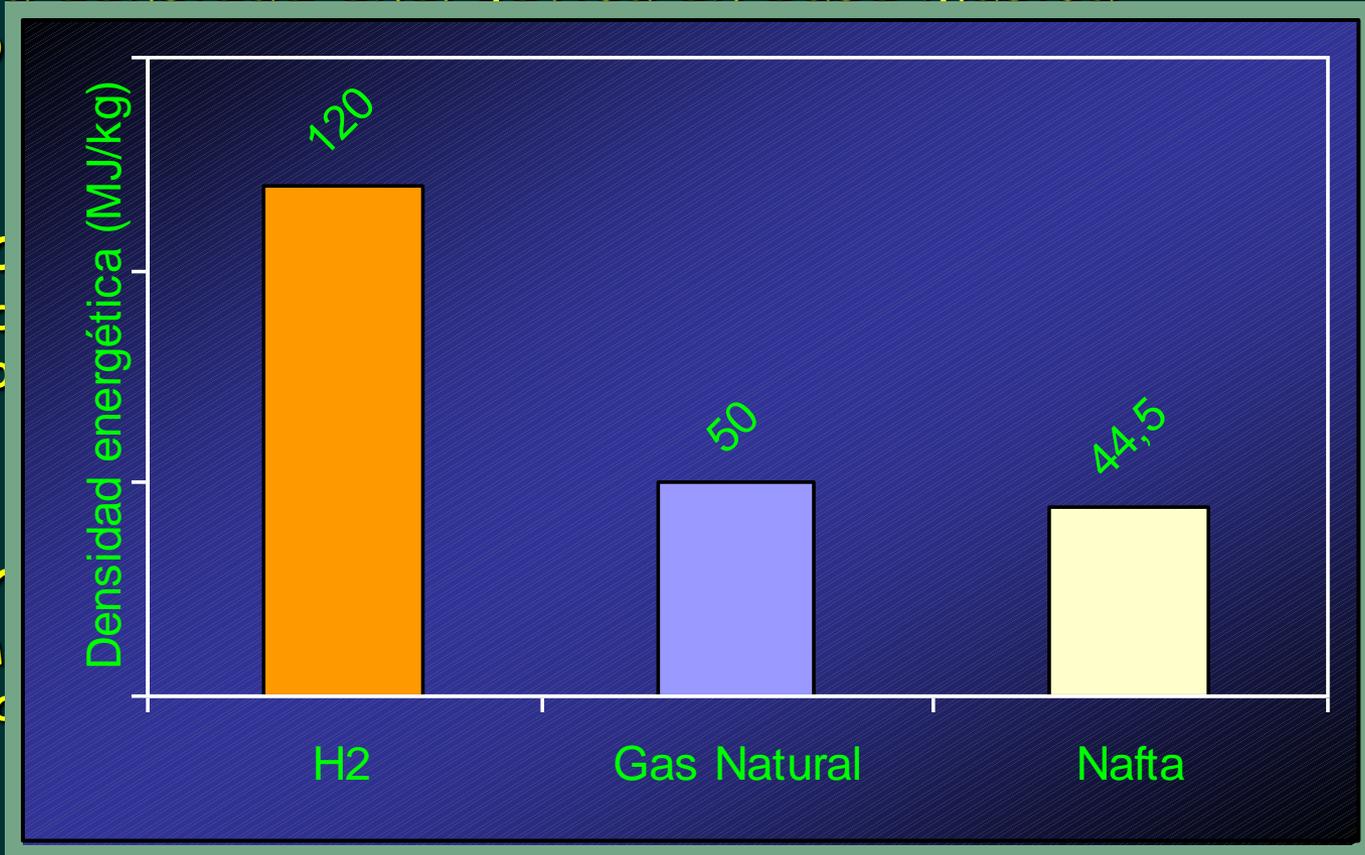
# Ventajas frente a los combustibles fósiles

- ✓ Alta densidad energética en base másica

Bajo

- ✓ Grd  
Pued  
rendo

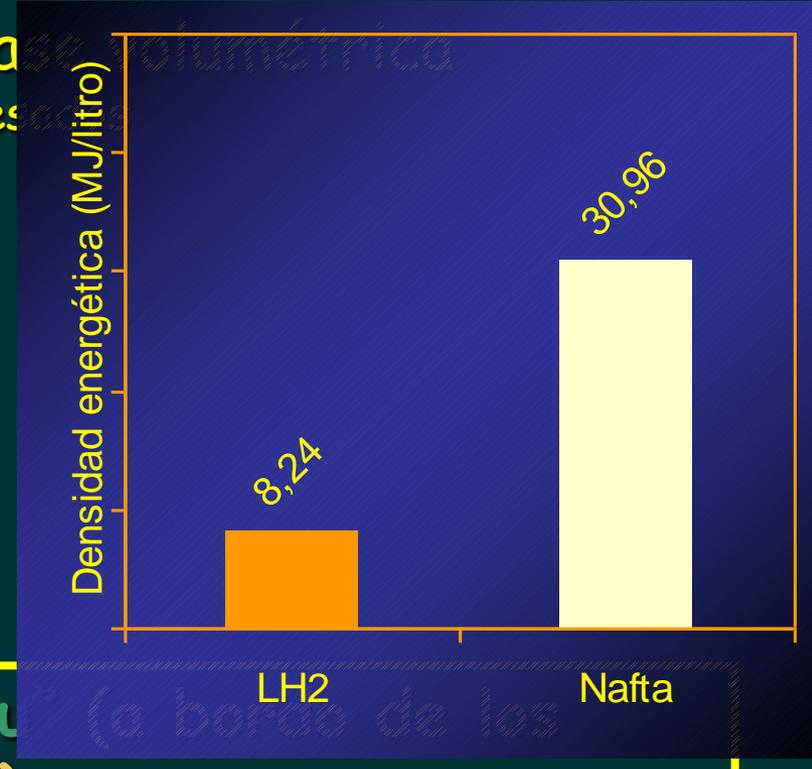
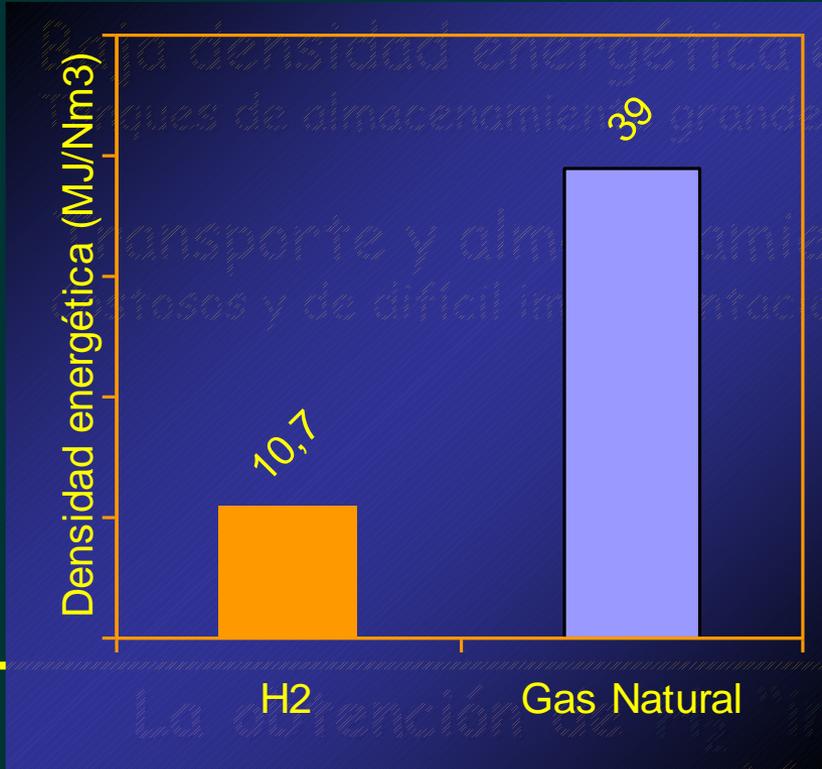
- ✓ Cor  
Com  
H<sub>2</sub>/c



les y no

laciones

# Desventajas frente a los combustibles fósiles



La obtención *in situ* (a bordo de los vehículos)

a partir de hidrocarburos o alcoholes parece ser una alternativa razonable

# Ventajas del H<sub>2</sub> como combustible

◆ Eficiencia de un ómnibus con gas oil y motor de Combustión interna: 25-30%.

+ Ruido + contaminación

◆ Eficiencia de un ómnibus con pila de combustible/H<sub>2</sub>: 40% (50% en un futuro)

No contamina y es silenciosa

Costo actual de la pila: 2000\$/kW

Objetivo: reducir a 100\$/kw

# VENTAJAS DEL H<sub>2</sub> COMO COMBUSTIBLE

## COCHES ELÉCTRICOS A batería

El tamaño, peso y baja densidad energética de las baterías limitan su empleo a zonas urbanas y a vehículos pequeños.

Para vehículos grandes y largas distancias la pila de combustible/H<sub>2</sub> lleva ventaja:  
**MÁS POTENCIA Y MÁS AUTONOMÍA**

# OTRAS APLICACIONES

## Fuentes móviles: SUBMARINOS

Alemania y España tienen proyectos para reemplazar los submarinos nucleares por submarinos alimentados con pila de combustible/H<sub>2</sub> .

Alemania: tanques criogénicos (H<sub>2</sub> líquido).

España: tanques de alcohol/agua y reformado.

## Fuentes estacionarias:

Viviendas (pilas entre 2 y 5 kW)

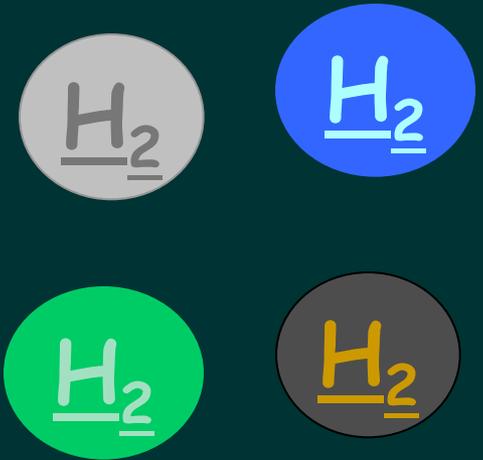
concepto de energía distribuida

Empresas de telefonía móvil

# Nuevas tecnologías para producir H<sub>2</sub>

- ❖ No se encuentra libre en la naturaleza
- ❖ Siempre está unido a otros átomos (C, O)
- ❖ AGUA, HIDROCARBUROS, BIOMASA

El carácter limpio y no contaminante del H<sub>2</sub> como combustible dependerá de la materia prima que se utilice para obtenerlo, del proceso y del origen de la energía requerida.



El almacenamiento y transporte son los principales cuellos de botella.

**HIDRÓGENO-PILAS DE COMBUSTIBLE:** una pareja con afinidades y desavenencias.

Hidrógeno libre de monóxido de carbono (menos de 20 ppm)

**HIDROCARBUROS  
Y DERIVADOS  
COMO MATERIA PRIMA**



**REFORMADO AUTOTÉRMICO**

**REFORMADO SECO**

**REFORMADO CON VAPOR MAS  
CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

**DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE  
METANO (1200°)**

**DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE  
METANO (600°)**

**Reactores estructurados**

**Monolitos**

**Membranas**



**Descomposición  
catalítica de NH<sub>3</sub>**

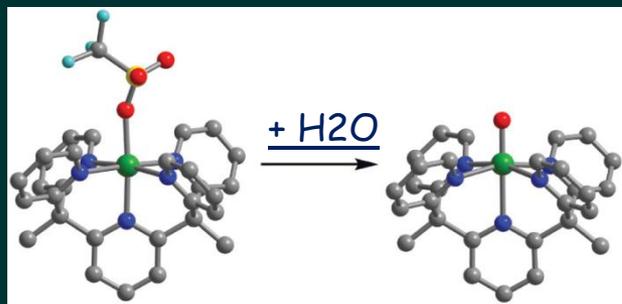
**CAMBIO DE ESCALA!!!**

# A PARTIR DEL AGUA

Complejos de molibdeno pueden actuar como catalizadores para generar hidrógeno ya sea de agua a pH neutro o de agua de mar

Turnover rate de 2.4 mol de hidrógeno/mol de catalizador/segundo

Reacción de [(PY5Me2)Mo(CF3SO3)] con agua para formar [(PY5Me2)MoO] e hidrógeno



Karunadasa HI, Chang CJ, Long JR. A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water. Nature 2010;464:1329e33. Department of Chemistry, University of California, Berkeley

# A partir de la descomposición del agua usando fotocatalizadores

## TiO<sub>2</sub> es el catalizador preferido

### Ventajas

- alta resistencia a la corrosión
- barato y de fácil disponibilidad
- ambientalmente amigable
- ancho de banda similar al potencial redox del agua
- sus propiedades electrónicas se pueden modificar

### Desventajas

- absorbe la porción ultravioleta del espectro solar y sólo una pequeña cantidad de luz visible
- alta tasa de recombinación de pares foto -electrón-hueco generados (alta velocidad de la reacción inversa)

# BIOMASA

## BIOLÓGICO

## TERMOQUÍMICO

### DIGESTION ANAEROBICA

### FERMENTACION

### PROCESOS FOTOBIOLOGICOS

### GASIFICACION

### PIROLISIS

CH<sub>4</sub>

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

H<sub>2</sub>/CO

CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>

BIO-OIL

REFORMADO  
WGS

REFORMADO  
WGS

SINTESIS

REFORMADO  
WGS

PIROLISIS

CH<sub>3</sub>OH/CO<sub>2</sub>

WGS

REFORMADO  
WGS

SEVERA

H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>/C

H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>/C

H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Bajas producciones 1m<sup>3</sup>/h

Altas producciones 700.000 ton/a

QUE OPINA EL DEPARTAMENTO DE  
ENERGIA DE LOS EE.UU (DOE)

Actualmente existe una gran brecha entre las capacidades actuales para la producción de hidrógeno, almacenamiento y uso y las necesarias para el futuro de una energía limpia.

Para ser económicamente competitiva con la presente economía de combustible fósil, el costo de las pilas de combustible debe reducirse por un factor de diez o más y el costo de producción de hidrógeno por un factor de cuatro.

El rendimiento y la fiabilidad de las tecnologías de pilas de combustible de hidrógeno deben mejorarse significativamente.

El DOE está trabajando para reducir esta brecha patrocinando la investigación básica innovadora a largo plazo de alto riesgo y alta rentabilidad

ESTA ACTIVIDAD NO SOLO ES APROPIADA, SINO QUE NO SE PODRIA LLEVAR A CABO SIN EL APOYO DEL GOBIERNO.

Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan, 2012

<http://www.hydrogen.energy.gov/research.html>

<b>BARRERAS</b>	<b>SOLUCIONES</b>	<b>PROGRAMAS</b>
<p>Costos altos de producción y suministro de hidrógeno.</p> <p>Sistemas de almacenamiento: más livianos, más compactos y menos costosos</p> <p>Costos altos de fabricación de celdas de combustible. Durabilidad</p>	<p>I + D en sistemas y materiales</p>	<p>I + D en pilas de combustible</p> <p>I + D en producción de hidrógeno</p> <p>I + D en combustibles</p> <p>I + D en materiales</p>
<p>Datos del mundo real/Validación</p>	<p>Demostraciones</p>	<p>Tecnologías de validación</p>
<p>Fabricación &amp; proveedores</p> <p>Base: altos costos iniciales, inadecuada producción y falta de proveedores</p>	<p>Implementar mercados de manera temprana</p>	<p>Transformación de mercados</p>
<p>Competencias laborales inadecuadas</p>	<p>Capacitación</p>	<p>Educación</p>

<b>BARRERAS</b>	<b>SOLUCIONES</b>	<b>PROGRAMAS</b>
<p>Desarrollar códigos y normas, prácticas y sistemas de seguridad</p>	<p>I + D en Seguridad para desarrollar sensores de hidrógeno, códigos, normas y prácticas de seguridad</p>	<p>Seguridad, códigos y estándares</p>
<p>Inversión en infraestructura</p>	<p>Incentivos financieros y subvenciones Incentivos regulatorios y políticas</p>	<p>Análisis de Sistemas: Evaluar costos / beneficios de tecnologías, asegurando eficacia en los esfuerzos del Programa . Analizar costos / beneficios de los incentivos para estimular la inversión necesaria</p>

## EN EUROPA

Noticia publicada en el Diario El Mundo de España el 10/10/2014  
**Título: "Daimler y Linde se alían por el coche de hidrógeno"**

Firmaron un acuerdo para desarrollar una red de estaciones de abastecimiento de hidrógeno en Alemania para impulsar la llegada de los coches con pila de hidrógeno. Invertirán 10 millones de euros en los próximos 12 meses para construir 10 estaciones.

Daimler renovó acuerdos con Ford y Renault para lograr precios competitivos para estos vehículos con el objetivo de que puedan producirse en serie a partir del 2017.

Toyota ya anunció la comercialización de uno de estos coches para el 2015.



**EL NIETO DE JUAN**

**Situación actual del  
Hidrógeno en Argentina -  
PAE  
Ley de Hidrógeno.**

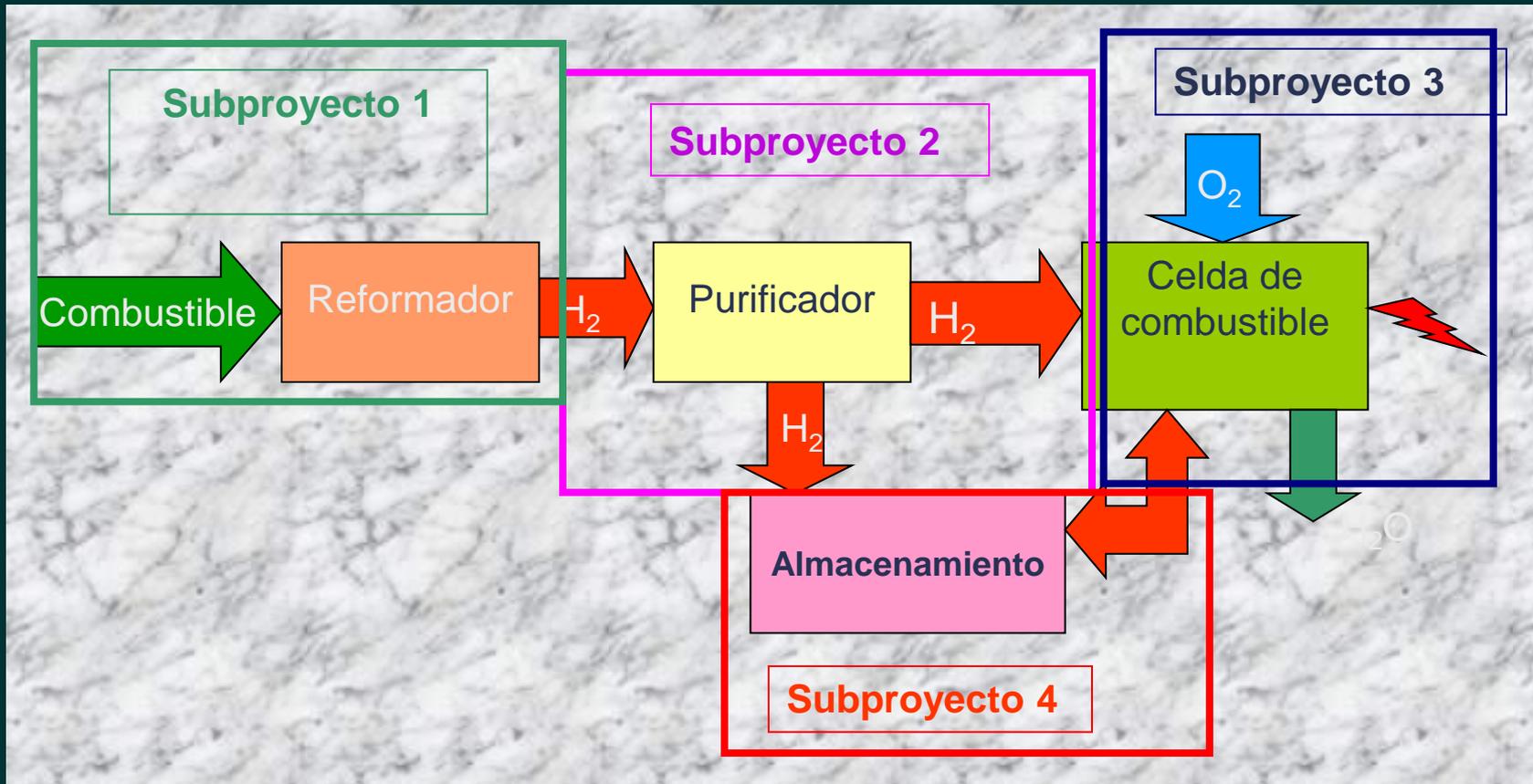
AGENCIA NACIONAL DE PROMOCIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

PROYECTO DE ÁREA ESTRATÉGICA  
PAE

HIDRÓGENO, PRODUCCIÓN, USOS,  
ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE  
(CUATRO AÑOS)

Inicio: octubre 2008-febrero 2009

# ESTRUCTURA TEMÁTICA





**BUENOS AIRES**

**+ de 100 investigadores y becarios**

# LEY 26123

## RÉGIMEN PARA EL DESARROLLO DE LA TECNOLOGÍA, PRODUCCIÓN, USO Y APLICACIONES DEL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE Y VECTOR DE ENERGÍA

### CAPÍTULO I

#### Política Nacional

**ARTÍCULO 1°.-** Declárese de interés nacional el desarrollo de la tecnología, la producción, el uso y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía.

**ARTÍCULO 2°.-** La presente ley promueve la investigación, el desarrollo, la producción y el uso del hidrógeno como combustible y vector energético, generado mediante el uso de energía primaria y regula el aprovechamiento de su utilización en la matriz energética.

**AUTORIDAD DE APLICACIÓN: SECRETARIA DE ENERGÍA**

# PLAN NACIONAL DE HIDRÓGENO (2013) A pedido de la SE

## FONDO NACIONAL DEL HIDRÓGENO FONHIDRO

PROGRAMAS A

CORTO (2020),

MEDIANO (2025) Y

LARGO PLAZO (2030)

# EJES ESTRATEGICOS FUNDAMENTALES

El Plan debe:

- 1) contribuir al desarrollo de tecnología e industria nacional asociadas al Hidrógeno, a la integración industrial y energética con los países del MERCOSUR y a la implementación comercial de dichas tecnologías en mercados nacionales e internacionales, con énfasis en lograr la exportación de alto valor agregado.
- 2) recomendar la formación de RRHH y la creación de puestos de trabajo altamente capacitados.
- 3) generar y sostener una cultura de seguridad en la manipulación del hidrógeno.
- 4) priorizar objetivos de desarrollo social sustentable, con énfasis en las zonas aisladas y postergadas de nuestro país y la producción de hidrógeno con recursos energéticos renovables y procesos no contaminantes.

# LABORATORIO DE PROCESOS CATALÍTICOS

FUNCIONA DESDE 1986 EN EL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
QUÍMICA- FACULTAD DE INGENIERÍA - UBA



2014

# INSTITUTO DE HIDRÓGENO Y ENERGÍAS SOSTENIBLES

CONICET-UBA

✓ Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores.

✓ Cinética catalítica.

✓ Diseño, modelado y optimización de reactores.

✓ Modelado de pilas de combustible

• Desarrollo de procesos.

• Química computacional.

Producción y purificación de hidrógeno y productos químicos a partir de biomasa (etanol, glicerol, algas)



Planta piloto de producción de hidrógeno a partir de alcoholes + una celda de combustible PEM de 2,5 kW.



# POR QUÉ EL ETANOL

- ✓ Facilidad de transporte y distribución en instalaciones existentes
- ✓ Facilidad de apagado en caso de incendio
- ✓ Ausencia de toxicidad en caso de derrames
- ✓ Obtención a partir de recursos renovables y residuos

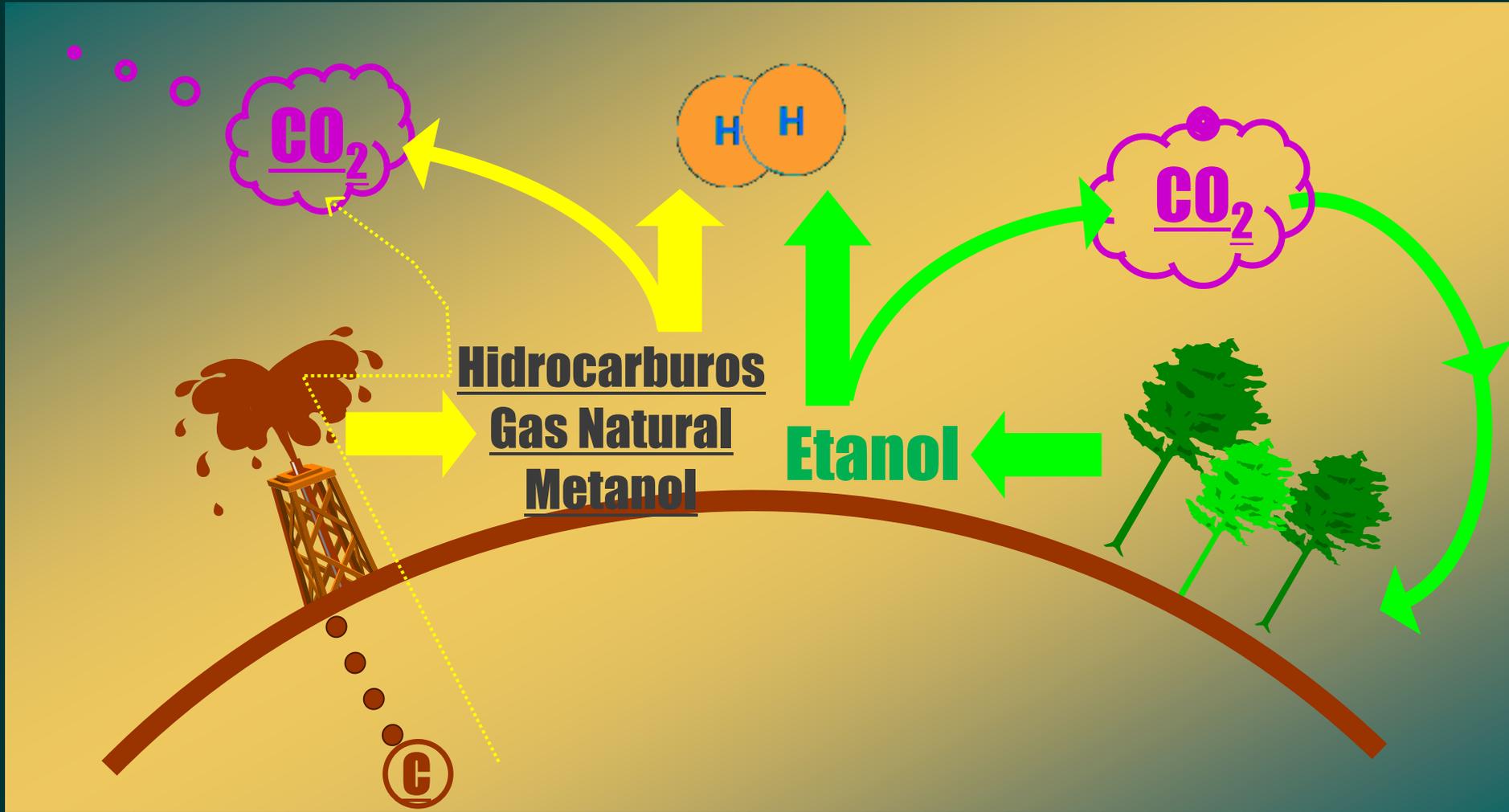
↳ **La biomasa en crecimiento re-utiliza el CO<sub>2</sub> generado**

Reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>

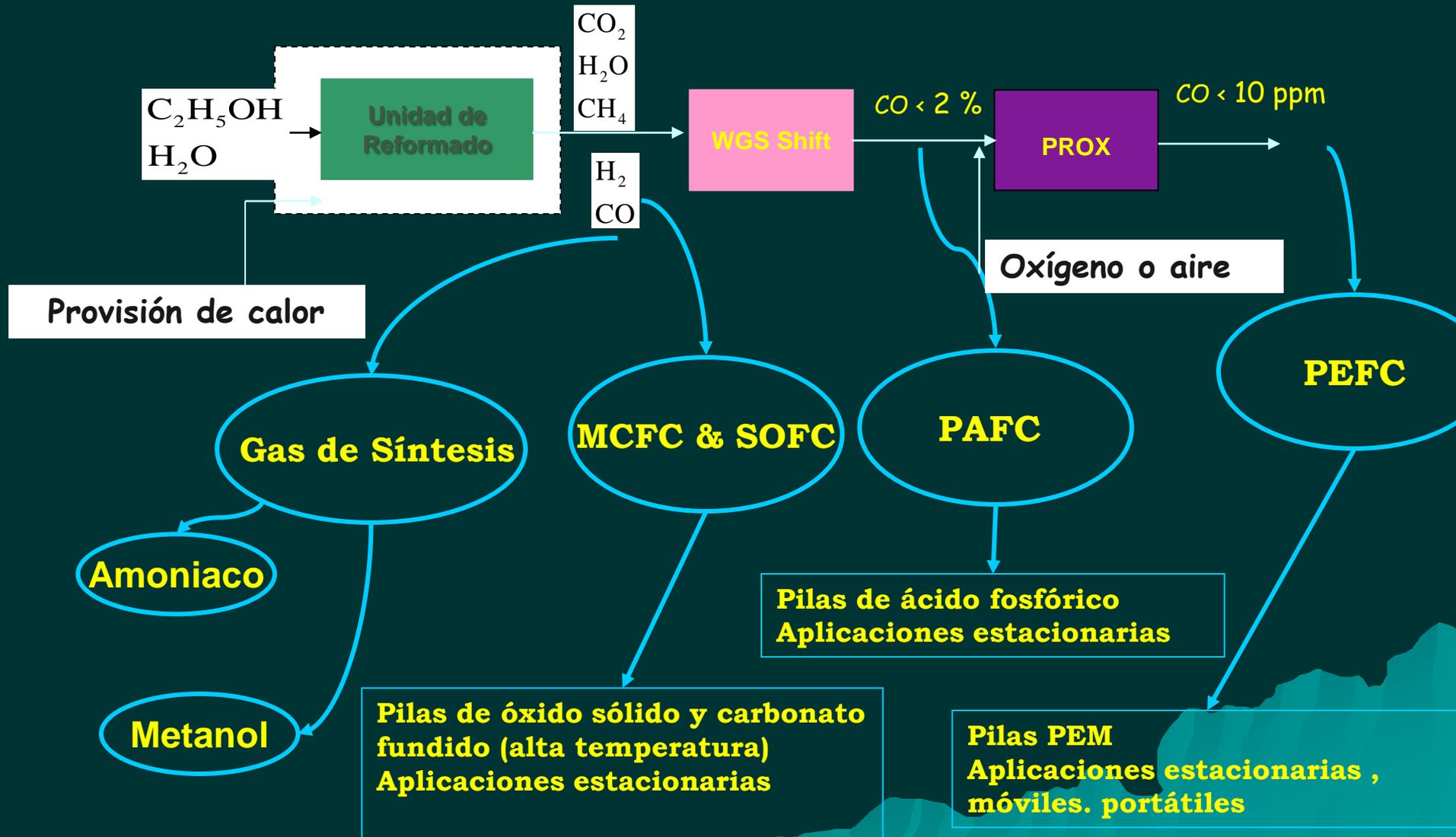
2.3  $\frac{\text{ton CO}_2}{\text{ton etanol utilizado}}$



# Materias primas renovables. Ciclo de CO<sub>2</sub>



# Planta escala banco para producir hidrógeno a partir de bioetanol (1 m<sup>3</sup>/h) (LPC + INGAR)



# INSTITUTO DE TECNOLOGIAS DEL HIDROGENO Y ENERGIAS SOSTENIBLES

Doctorandos

Ing. Cecilia Graschinsky

INVESTIGADORES SENIOR



Dr



Dr. Pedro J. Aymonino



Dr. Roberto E. Cunningham



Dr. Jorge J. Ronco



**MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCION**



# CATALIZADOR DE NIQUEL

## Reformado de etanol

V. Mas, M.L. Dieuzeide, M. Jobbágy, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde; Catalysis Today, 133-135 (2008) 319-323.

A. Romero, M. Jobbágy, M.Laborde, G. Baronetti, N. Amadeo; Catalysis Today, 149 (2010) 407-412.

### Método de Urea



T: 363 K 24hs

Este método es altamente reproducible y permite obtener una precipitación homogénea

Hidróxido doble laminar HDL Ni(II)Mg(II)-Al(III)



## HDL Ni(II)-Al(III) (GEL)

Centrifugación, lavado,  
extrudado y secado a  
343K

Precursor (Extrudado seco)

Reducción "in situ" con H<sub>2</sub>  
a 973K

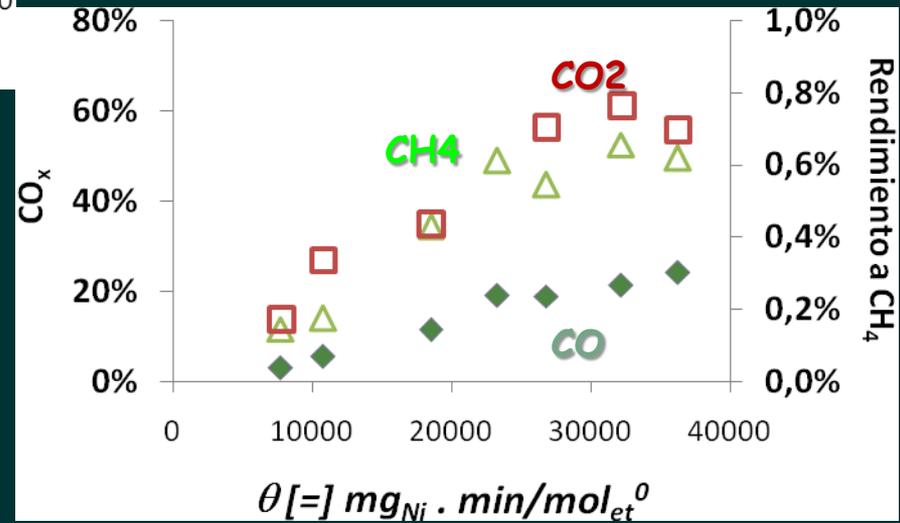
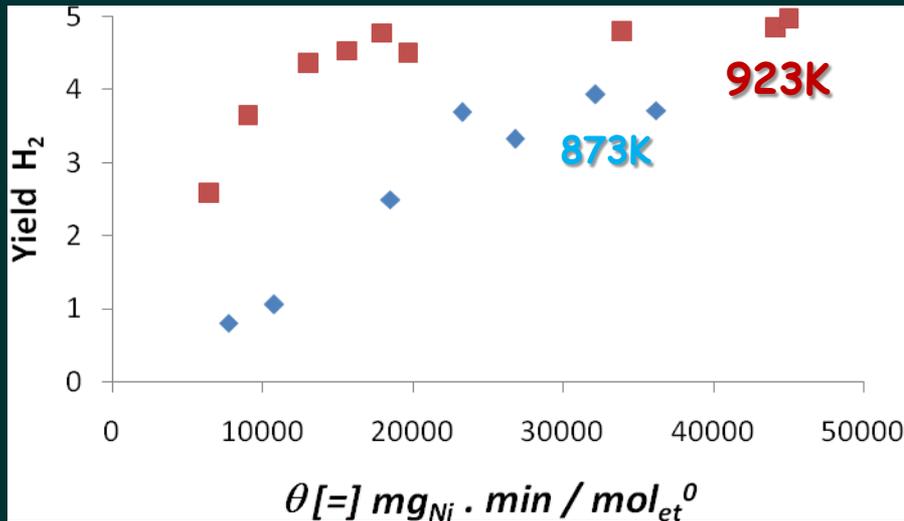
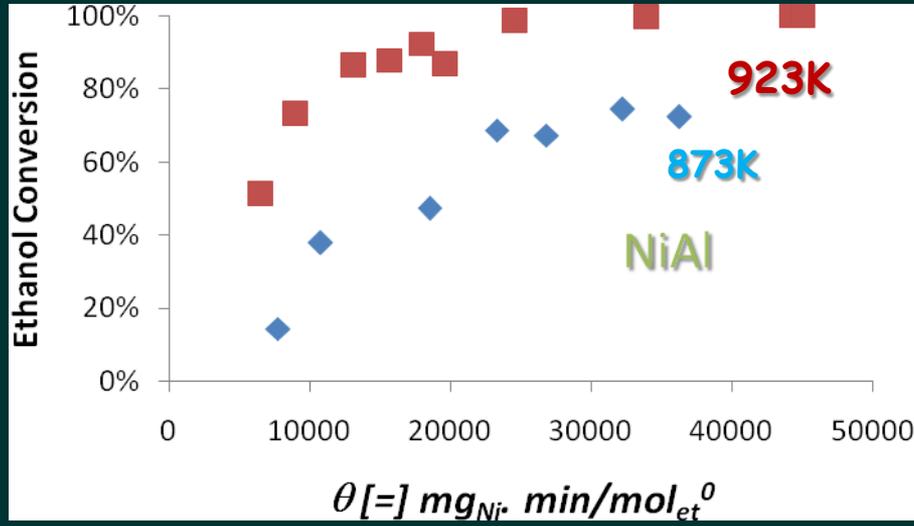
## CATALIZADOR

Ni° altamente disperso sobre una  
matriz de alumina

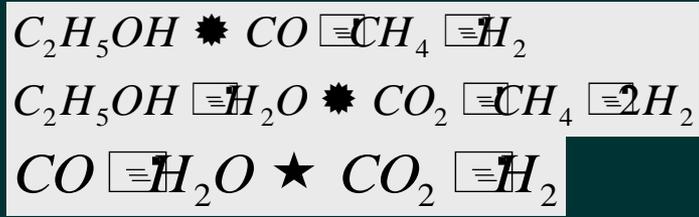
$S_{\text{BET}} = 69 \text{ m}^2/\text{g}$   
Area Metalica =  $23 \text{ m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}$   
Ni: 35% p/p



## Resultados a escala laboratorio



# Estudio cinético



Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study. I. Llera et al Chem. Engng. Sc., 71 (2012), 356-366.

Tesis de grado de I. Lleras (2011)

$$r_{E1} = \frac{k_{E1} y_E y_{CH_4} y_{H_2}^{1/2}}{DEN^2}$$

$$r_{E2} = \frac{k_{E2} y_E y_{H_2O} y_{CH_4} y_{H_2}}{DEN^2}$$

$$r_{R1} = \frac{k_{R1} y_{H_2O}^2 y_{CH_4} y_{H_2}^{1/2}}{DEN^3}$$

$$r_{R2} = \frac{k_{R2} y_{CO_2} y_{H_2}^{1/2}}{DEN^2}$$

$$DEN = 1 + K_{Et} y_{Et} + K_{EtH} y_{Et} y_{H_2}^{1/2} + K_{Ac} y_{Et} y_{H_2} + K_{CHO} y_{Et} y_{CH_4} y_{H_2}^{1/2} + K_{CH_3} y_{CH_4} y_{H_2}^{1/2} + \dots + K_{CH_2} y_{CH_4} y_{H_2} + K_{CH} y_{CH_4} y_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} + K_{OH} y_{H_2O} y_{H_2}^{1/2} + K_{CH_4} y_{CH_4} + \dots + K_{CO} y_{CO} + K_{CO_2} y_{CO_2} + K_H y_{H_2}^{1/2} + K_{H_2} y_{H_2}$$

## Diseño del reactor de lecho fijo

Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming: Fixed Bed Reactor Design. P. Giunta et al (2008) Int. J. Chem. Reactor Engineering Vol. 6: A12

Tesis doctoral P Giunta FIUBA (2007)

# Reformado oxidativo de etanol empleando Rh(1%)MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



$$S_{\text{BET}} = 84 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{Area metálica} = 1,87 \text{ m}^2_{\text{Rh}}/\text{g}$$

Deshidrogenación de etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \star \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{H}_2$
Descomposición de acetaldehído	$\text{CH}_3\text{CHO} \star \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CO}$
Oxidación deshidrogenativa de etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 \star \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Water Gas Shift	$\text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \star \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2$
Reformado de metano	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \star \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{H}_2$
Oxidación de hidrógeno	$\text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 \star \text{H}_2\text{O}$

Las reacciones de oxidación ocurren en la primera parte del reactor.

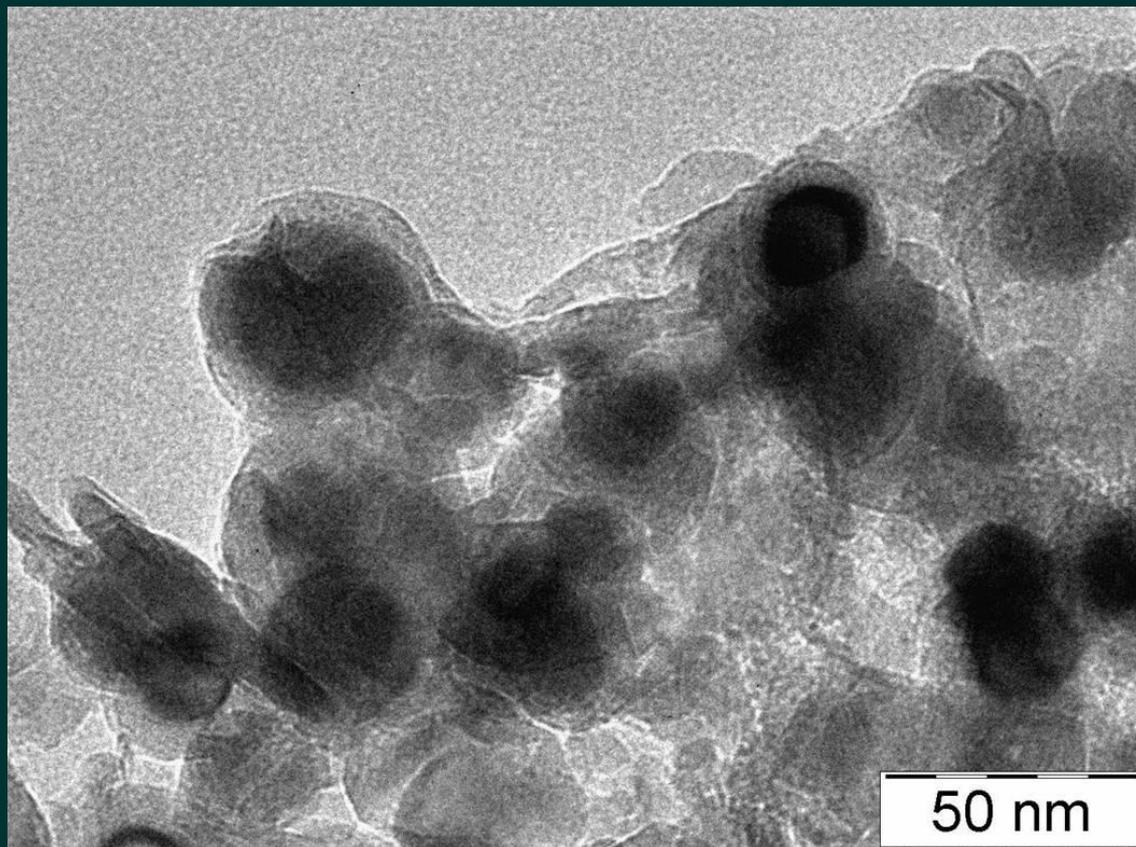
$$\square \quad \text{Hr} = 0$$

$$\text{Ro} = 0,7 \text{ y } T = 860 \text{ K}$$

F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave and D. Uzio; J. Catal, 233 (2005), 464-477.

Graschinsky y col. Ethanol Steam Reforming over Rh(1%)MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Kinetic Study. Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 12383-12389

**MUESTRA USADA DE CATALIZADOR DE  
NIQUEL EN PLANTA PILOTO**



**TEM ITA, CNR, Mesina, Italia**

## COPROX. CATALIZADORES

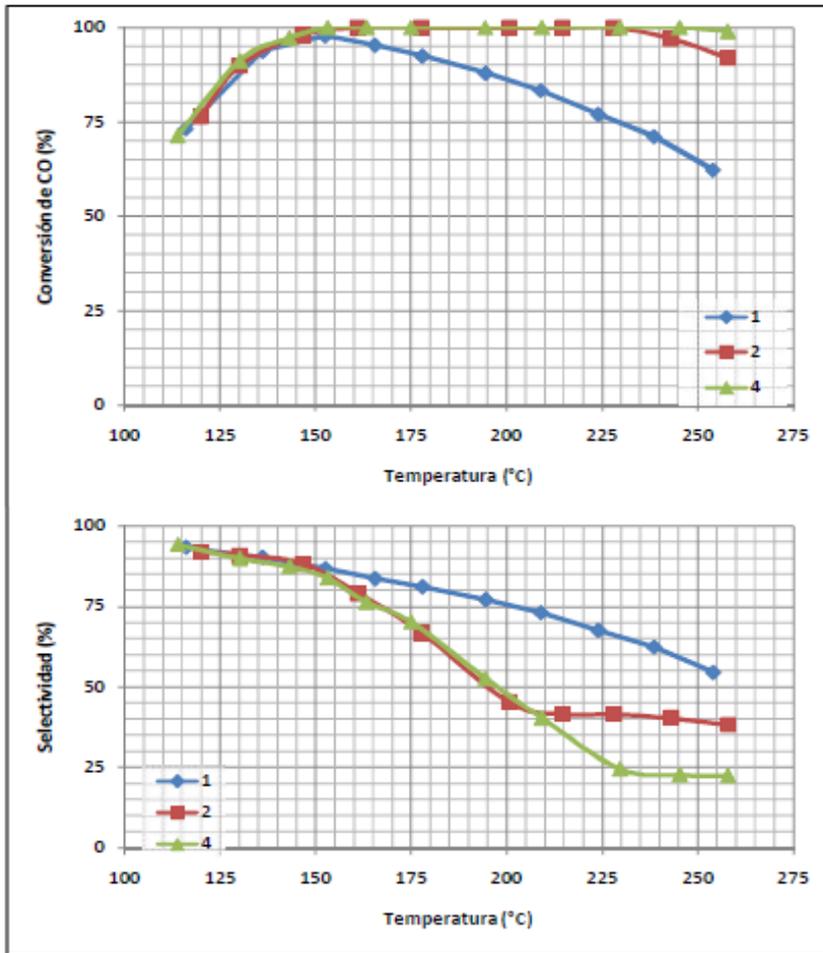


Figura 4.2. Selectividad a CO<sub>2</sub> versus temperatura. W/F = 40 g·s·l<sup>-1</sup>.  $\gamma_{CO} = 2\%$ ,  $\gamma_{H_2} = 70\%$ .  $\blacklozenge$ :  $\lambda = 1$ ,  $\blacksquare$ :  $\lambda = 2$ ,  $\blacktriangle$ :  $\lambda = 4$ .



Catalizador no soportado  
- CuO/CeO<sub>2</sub>

Conversión completa de CO  
con selectividad superior al  
75%. Muy buena estabilidad

$D_p [\mu m] = 297-500$

CuO/CeO<sub>2</sub> mala adhesión  
=> necesidad de soportar  
en alúmina para trabajar  
en escala piloto

M. Moreno, Tesis doctoral, FIUBA, 2011

## Catalizador Soportado – $\text{CuO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

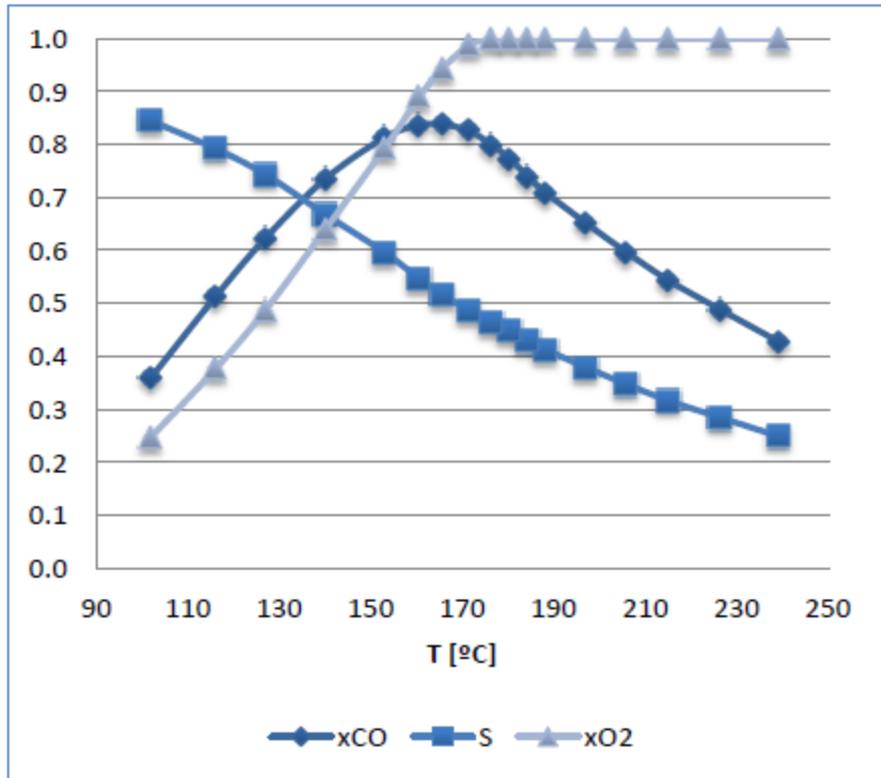


Figura II. 5. Curvas Light-off del catalizador  $2,5\text{Cu}/30\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$$D_p [\text{mm}] = 3; W [\text{g}] = 1,5787; W/F [\text{g s/ml}] = 0,2$$

$$y_{\text{CO}} = 1\%; y_{\text{H}_2} = 73\%; \lambda = 1,7; y_{\text{N}_2} \text{ como balance}$$

$$D_p [\text{mm}] = 3$$

H. Semeniuk, Tesis de grado FIUBA, 2011

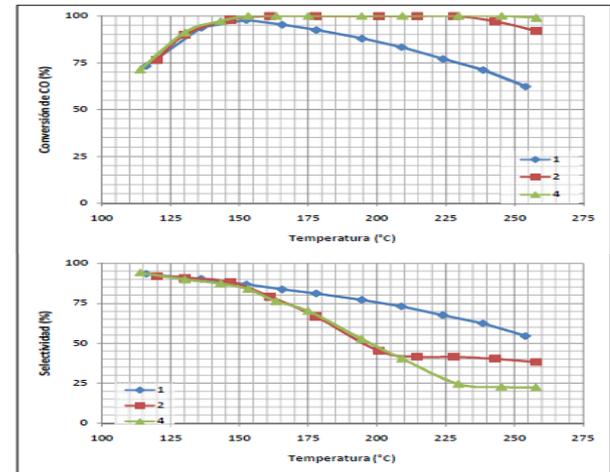


Figura 4.2. Selectividad a  $\text{CO}_2$  versus temperatura.  $W/F = 40 \text{ g s}^{-1}$ .  $y_{\text{CO}} = 2\%$ ,  $y_{\text{H}_2} = 70\%$ .  $\lambda = 1$ ,  $\lambda = 2$ ,  $\lambda = 4$ .

Se vuelven a obtener elevadas conversiones de CO con buenas selectividades características del sistema Cu/Ce

# Mejora del catalizador Soportado – Distribución tipo egg-shell

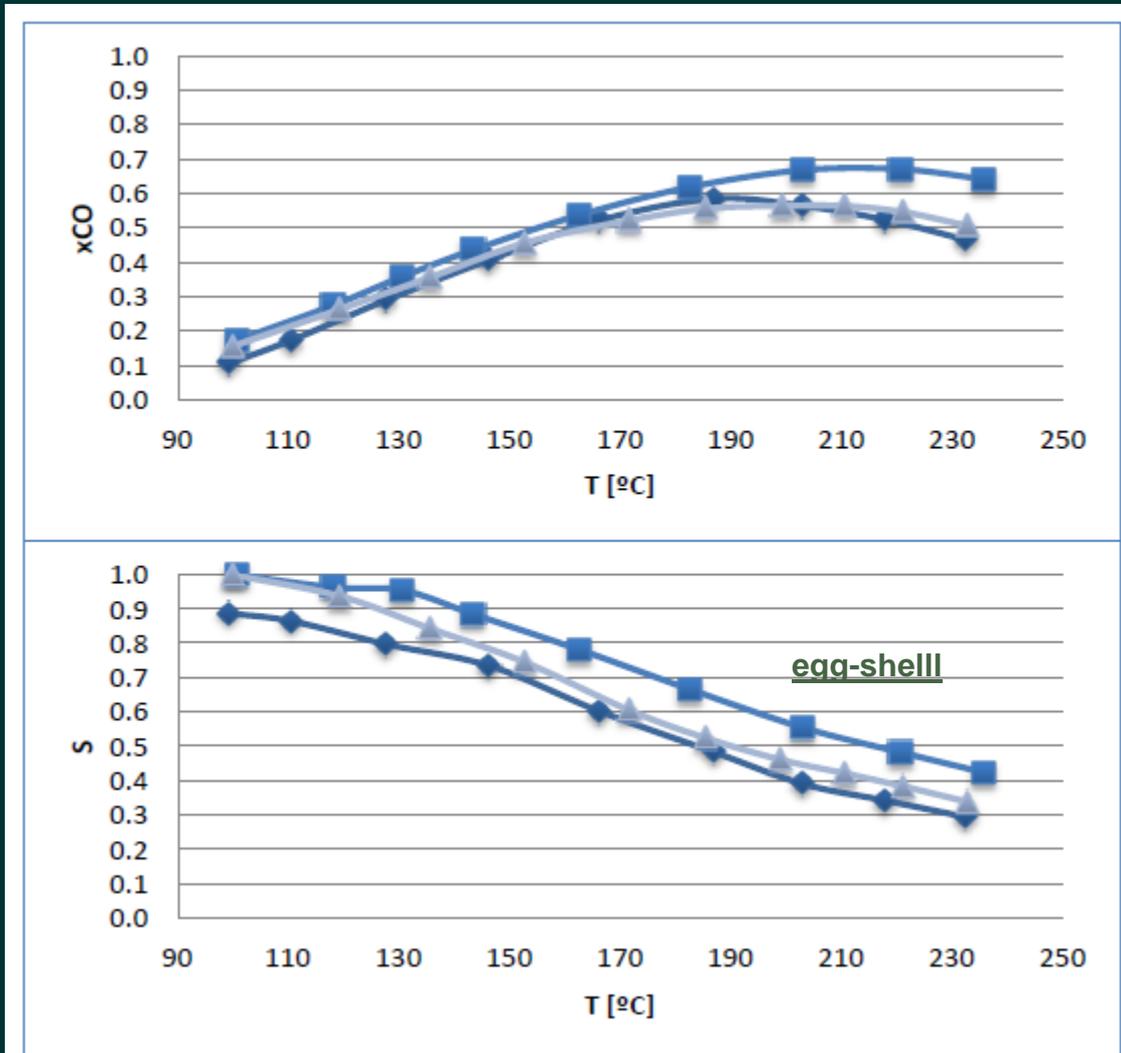


Figura V. 11. Curvas Light-off del catalizador  $2,5\text{Cu}/30\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con distintas distribuciones

$$D_p \text{ [mm]} = 3; W \text{ [g]} = 0,5770; W/F \text{ [g s/ml]} = 0,091$$

$$y_{\text{CO}} = 1\%; y_{\text{H}_2} = 79\%; \lambda = 1,7; y_{\text{N}_2} \text{ como balance}$$

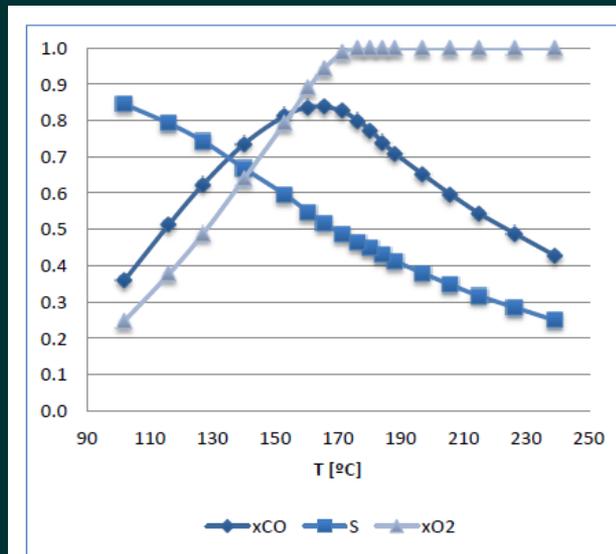


Figura II. 5. Curvas Light-off del catalizador  $2,5\text{Cu}/30\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$$D_p \text{ [mm]} = 3; W \text{ [g]} = 1,5787; W/F \text{ [g s/ml]} = 0,2$$

$$y_{\text{CO}} = 1\%; y_{\text{H}_2} = 73\%; \lambda = 1,7; y_{\text{N}_2} \text{ como balance}$$

Se mejora aún más la selectividad hacia la oxidación de CO

● Cu - C/S    ■ Cu - c/s    ▲ Cu - C/s

I. Iglesias, Tesis de grado FIUBA, 2013

# Diseño del reactor de COPROX

- ◆ Multiplicidad de estados estacionarios en un reactor , cuando?
- ◆ Cuando se produce algún proceso de retroalimentación (difusión, conducción de calor o contacto en contra-corriente), además de un comportamiento no-monotónico de la velocidad de reacción con respecto a la composición o la temperatura.
- ◆ Estas dos condiciones deben darse simultáneamente.
- ◆ Observamos experimentalmente que la velocidad de reacción aumentaba al aumentar el tamaño de la pastilla, debido a la dependencia no monotonica con la concentración de CO
- ◆ Calculation of Multiplicity of Steady States in a Catalyst Pellet by Homotopic Continuation Method. P. Giunta et al. *AIChE J.* 57(2) (2011) 473-481

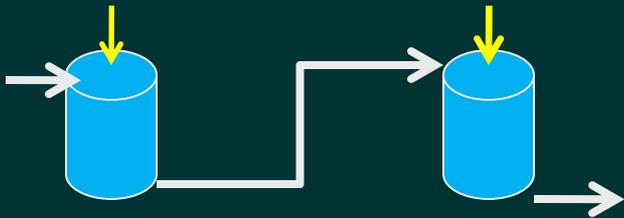
# Diseño del reactor de COPROX



El agregado de  $\text{O}_2$  y la temperatura son variables claves para lograr altas conversiones y altas Selectividades en  $\text{CO}$

En el diseño se observó que si la transferencia de calor se hacía en contracorriente pueden aparecer condiciones operativas en las cuales habría multiplicidad de EE.

La mejor opción para un reactor de lecho fijo son reactores adiabáticos en serie con inyección intermedia de  $\text{O}_2$



COPROX Fixed Bed Reactor. Temperature control schemes. P. Giunta et al. Chemical Engineering & Technology, 35(6) (2012), 1055-1063

# REACTORES ESTRUCTURADOS: MONOLITOS



el catalizador se dispone en una capa de washcoat cuyo espesor es del orden de los micrones



## Ventajas

- Baja pérdida de carga: elevada área transversal
- Baja resistencias difusionales externas e internas: factor de efectividad cercano a 1, alta área específica
- Resistencia mecánica elevada
- Fácil limpieza

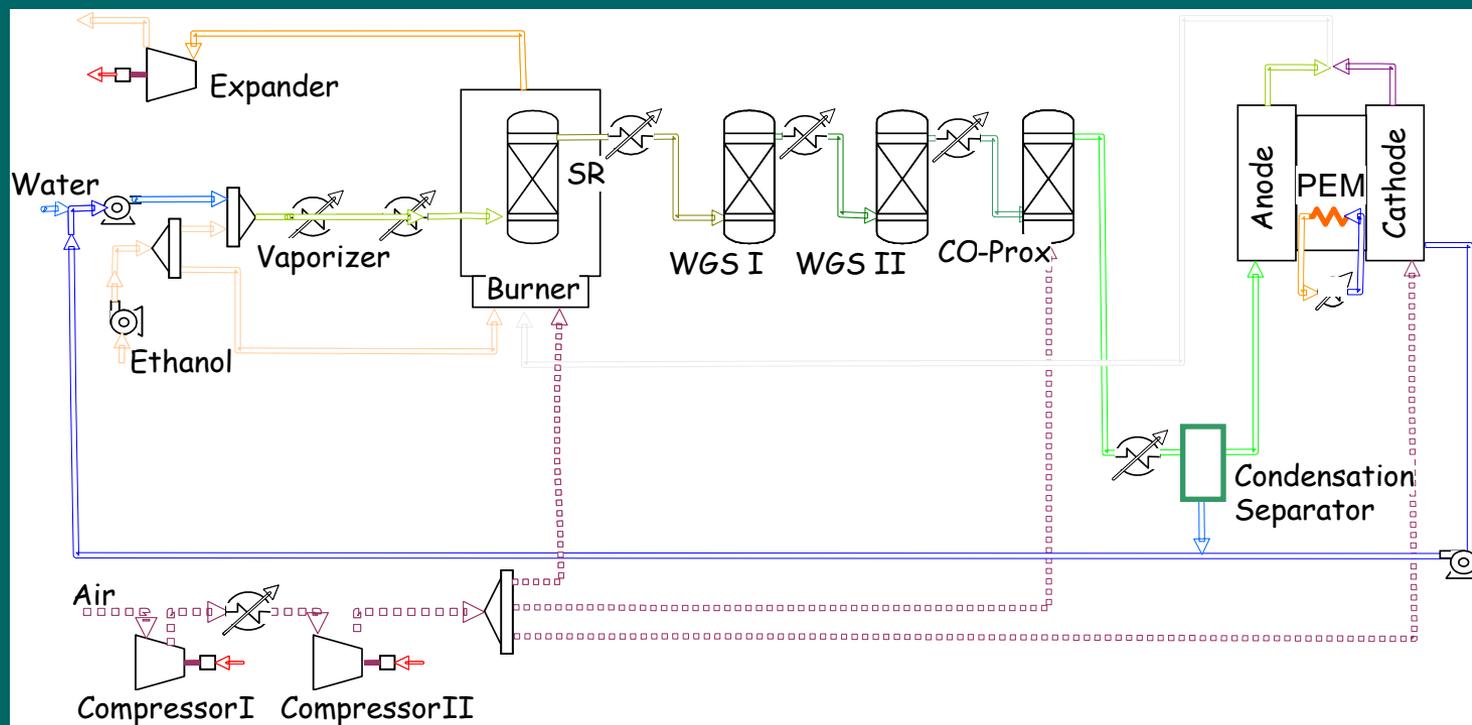
## Desventajas

- Deflectores para asegurar una correcta distribución de flujo
- Baja transferencia de calor radial
- Baja carga q<sub>a</sub> de catalizador por volumen de reactor
- Costos elevados
- Falta de desarrollo

# Integración energética del proceso con la pila PEM

El sistema incluye:

- Reformador y reactores de purificación (WGS + COPROX)
- Pila PEM
- Equipos como intercambiadores de calor, sopladores, bombas



# EFICIENCIA NETA DEL SISTEMA INTEGRADO (⚡)

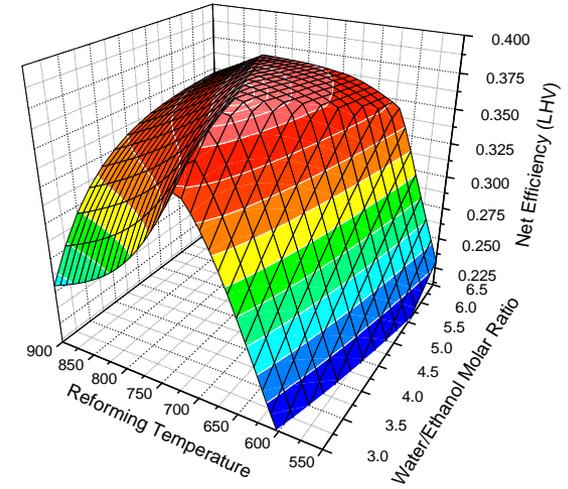
Potencia electrica neta del sistema

$$P_{elec} = LHV_{fuel} (f_{fuel}^{FC} - f_{fuel}^{add})$$

Etanol como combustible

Poder calorífico inferior

Etanol como materia prima

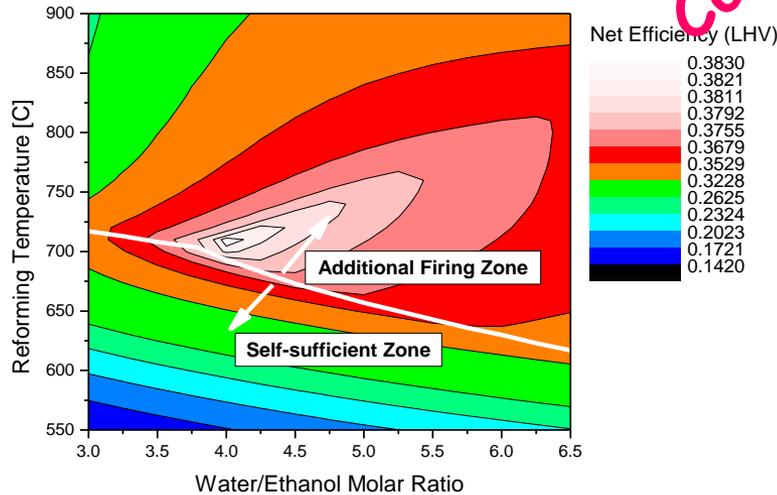


*Catalyst is the key*

System Pressure: 3 atm

PEMFC Cell T: 80°C

Condiciones óptimas del reformador  
 T: 704 °C  
 Relación molar agua/(etanol: 4  
 Eficiencia neta: 0.383



The Self-sufficient limit

**PROXIMA ETAPA**

**PROTOTIPO DE 5 KW CON QUEMADORES DE ALCOHOL**

**PID CON ENARSA**

**INGAR - LPC - HYTRON (CAMPINAS)**

**MONTO: 1.400.000\$ (¿?)**

## EMPRESAS NACIONALES

YPF ENARSA

## EMPRESAS EXTRANJERAS

ABENGOA ESPAÑA  
COOPERSUCAR BRASIL

### DIBANET (Development of Integrated Biomass Approaches Network) FP7

Desarrollo de catalizadores para la producción de biocombustibles diesel miscibles (DBMS) a partir de residuos de Europa y América Latina.

Danimarca, Grecia, Ungheria, Irlanda, Reino Unido, Brasil, Argentina e Chile

## COOPERACION INTERNACIONAL

INSTITUTO NICOLA GIORDANO  
MESSINA

UNIVERSIDAD DE MALAGA

UNIVERSIDAD DE POITIERS

UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO

INTI RIO DE JANEIRO

UNIVERSIDAD FEDERAL DE RIO DE  
JANEIRO

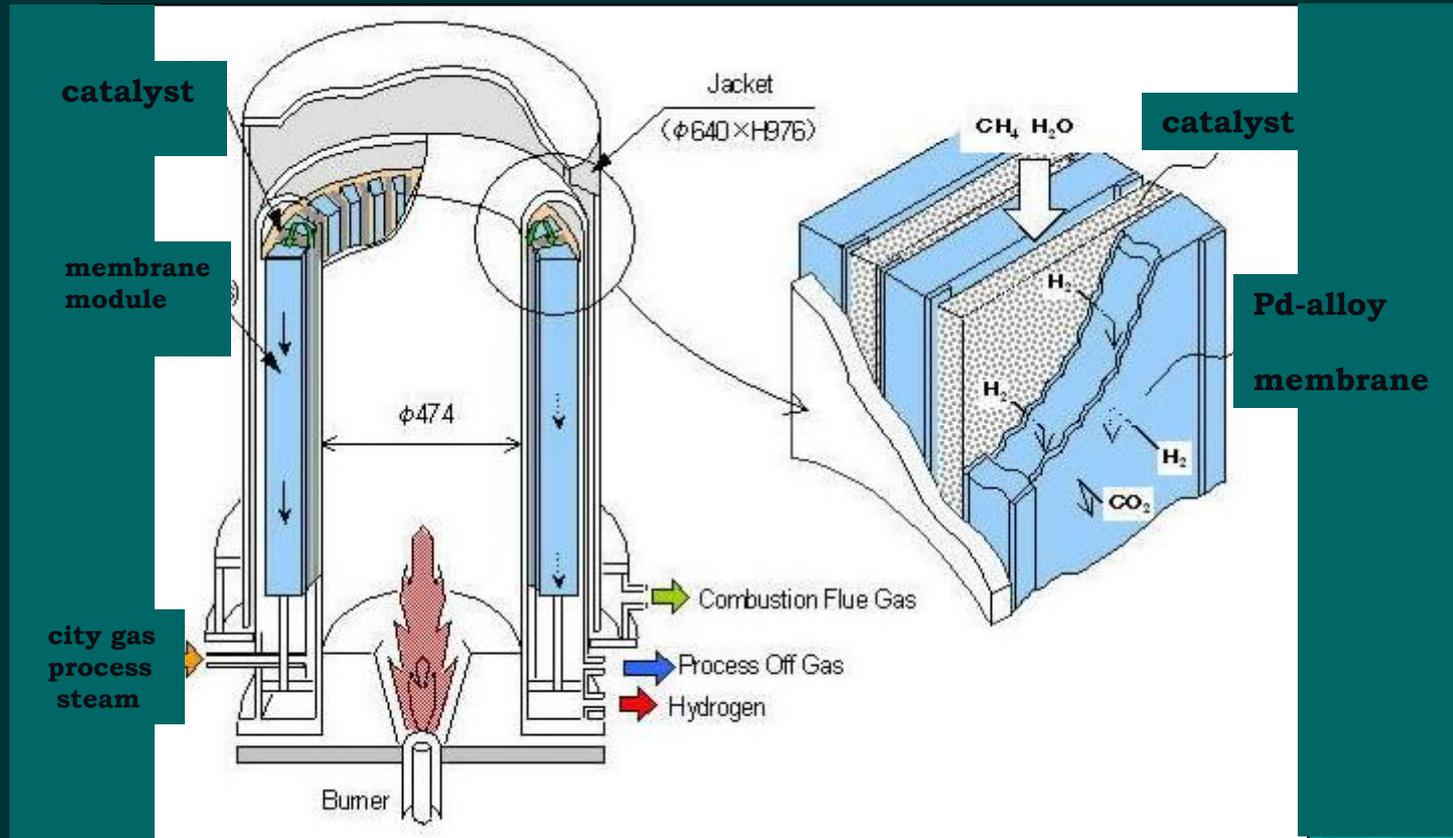
UNIVERSIDAD CENTRAL DE LAS  
VILLAS

ASTON UNIVERSITY BIRMINGHAM

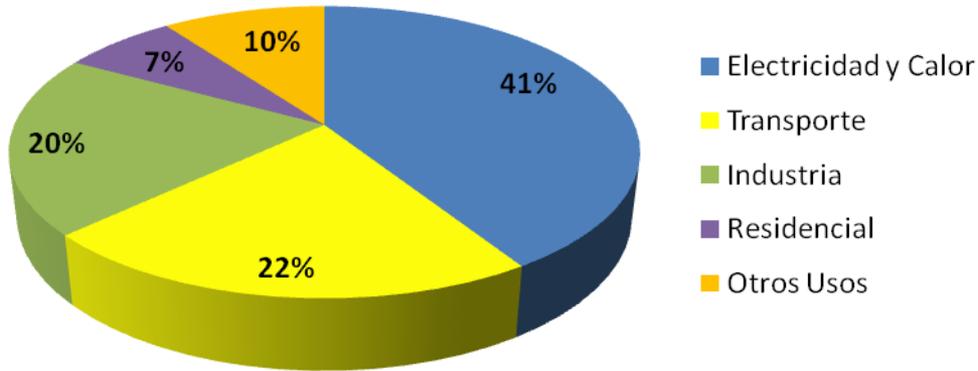
INSTITUTO CERTH GRECIA

UNIVERSIDAD DE LIMERICK

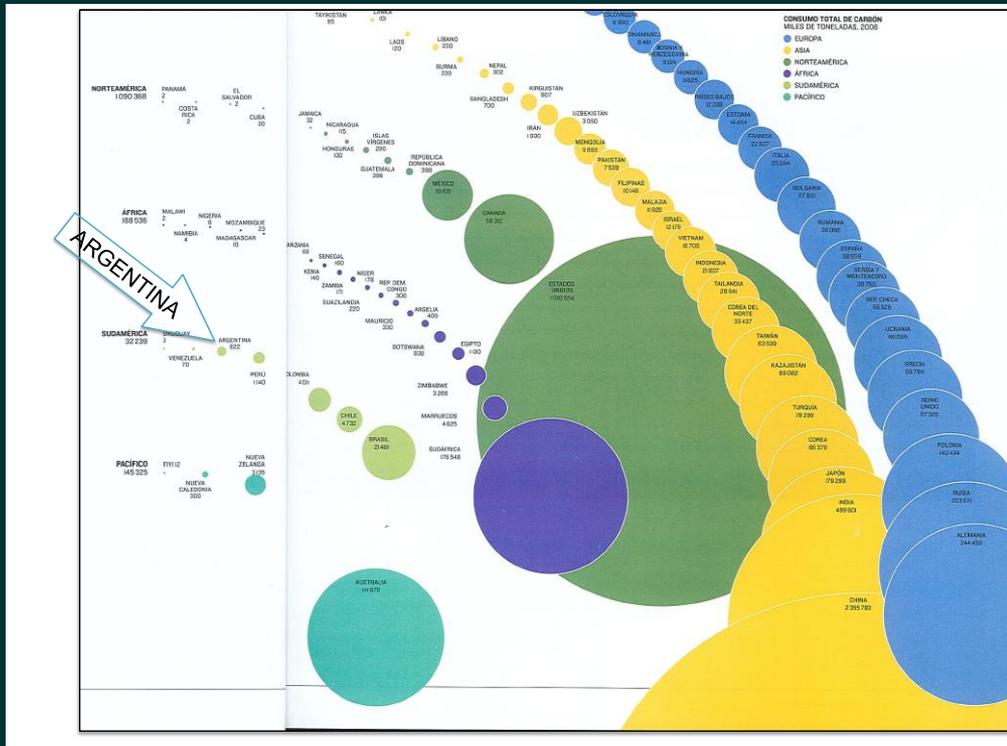
# Membrane reformer (Demo) developed by Tokyo Gas Company together with Mitsubishi Heavy Industries (40 Nm<sup>3</sup>/h)



# Emisiones Mundiales de CO2 (Año 2010) por sector



*Fuente: Informe International Energy Agency- 2012*



# Componentes de un reactor de membrana

- **Membrana**

**Pd o aleaciones de Pd, < 10  $\mu$ m espesor (100% selectividad), durable, costo competitivo.**

- **Catalizador**

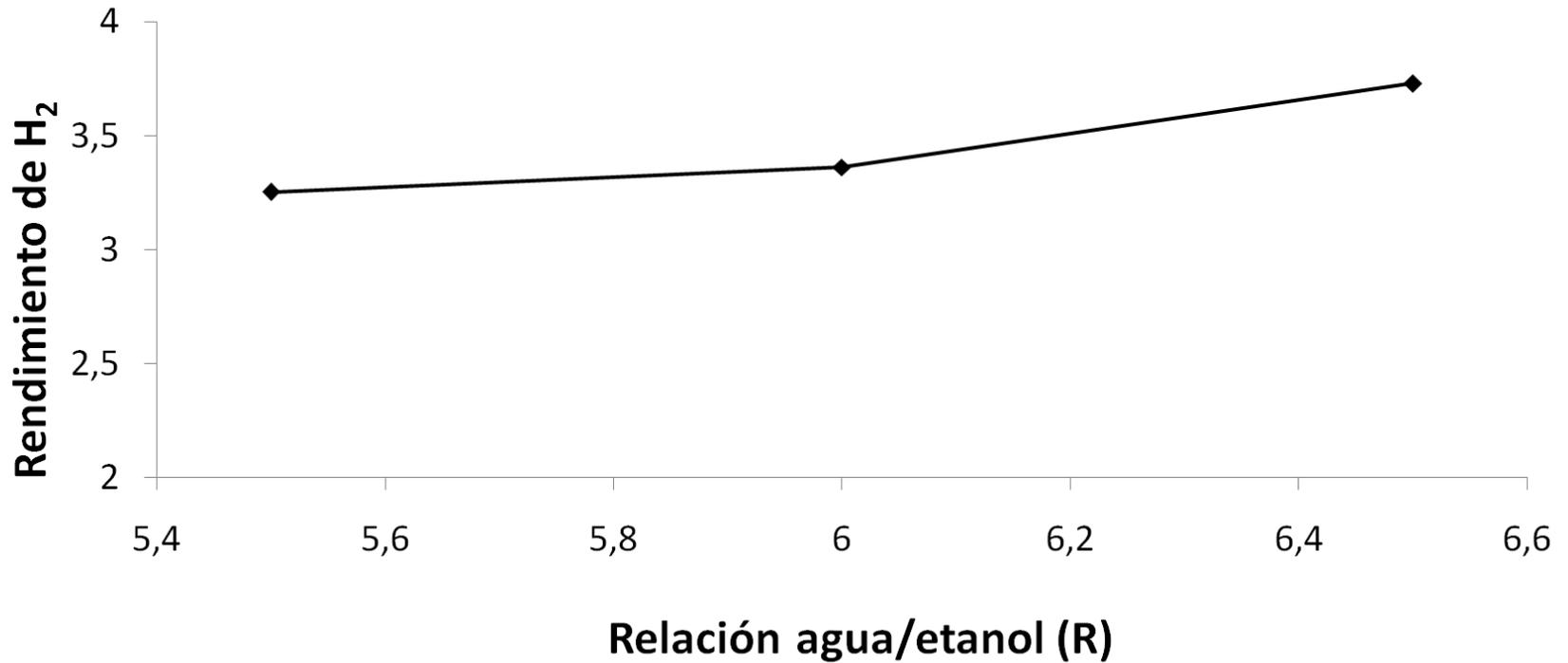
**-No debe formar carbón**

**-Debe operar a:**

**-T < 870K (M Reformador) [aleación de Pd].**

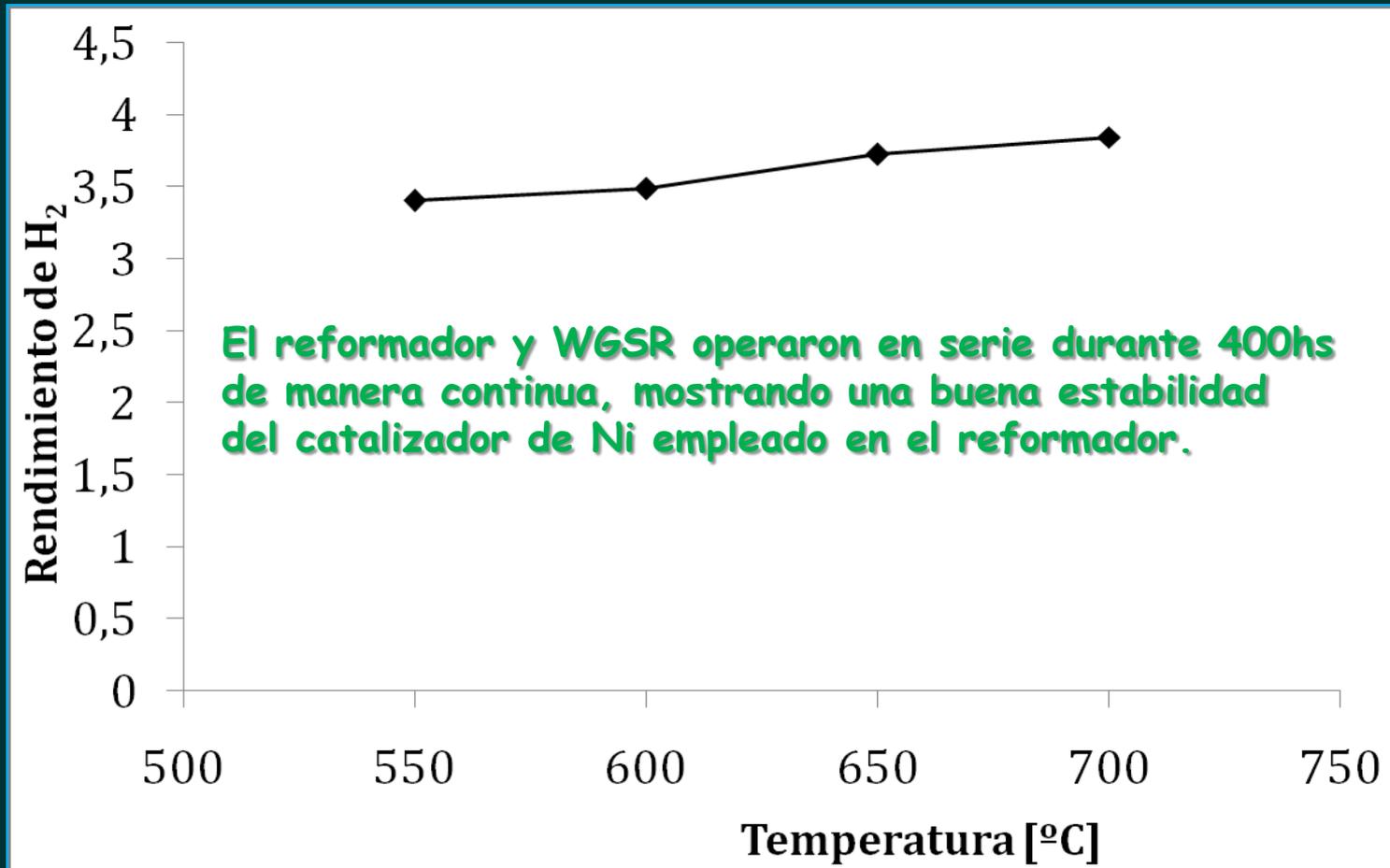
**-T ~ 670 K (WGS M Reactor) [Pd puro].**

# REFORMADOR



**T = 650°C; FvL = 11,9 ml/min; mcat= 15g**

## REFORMADOR Y WGS



Efecto de la temperatura en el rendimiento de H<sub>2</sub>  
Relación agua/etanol= 6.5; F<sub>v</sub><sup>0</sup>=11.9 ml/min (mezcla líquida); m<sub>cat</sub>=15g

## Estabilidad del catalizador

Resistencia mecánica de los pellets.

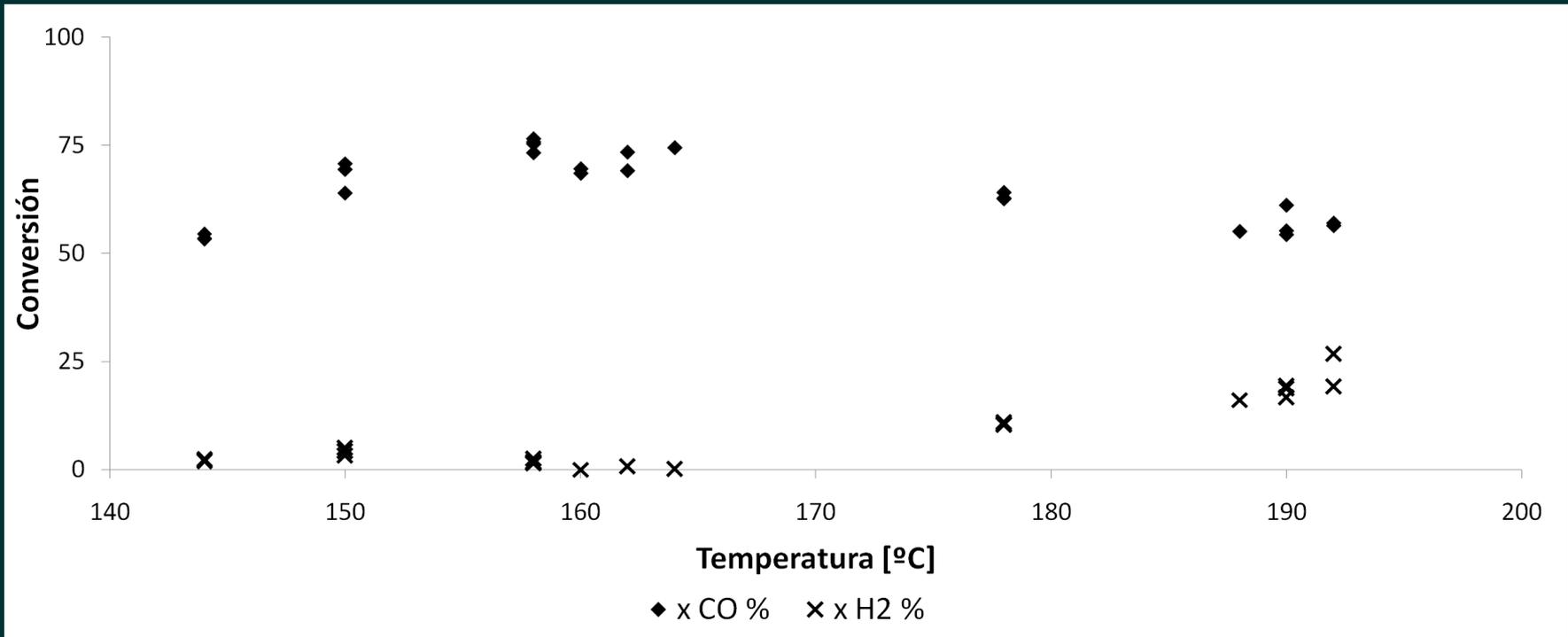
Formación de carbón.

**Parámetro de corte:**

**Presión medida a la entrada del reactor.**

**Presión de corte = 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>**

# COPROX



Efecto de la temperatura en la conversión de CO y H<sub>2</sub>  
F<sub>v</sub><sup>0</sup> = 0,23 Nm<sup>3</sup>/h (mezcla gaseosa); %H<sub>2</sub> = 65,2, %CO = 2,6, %CH<sub>4</sub> = 2,6,  
%CO<sub>2</sub> = 16,5, %O<sub>2</sub> = 2,7, %N<sub>2</sub> = 10,4; m<sub>cat</sub> = 20g;

Se realizaron pruebas con el reactor de COPrOx alimentando una mezcla representativa de la salida del reactor de WGS. Se detectó una máxima conversión de CO para una temperatura promedio de 164°C.

**GNC**



**H2**

**NAFTA**



**ETANOL**

**DIESEL OIL**



**BIODIESEL**

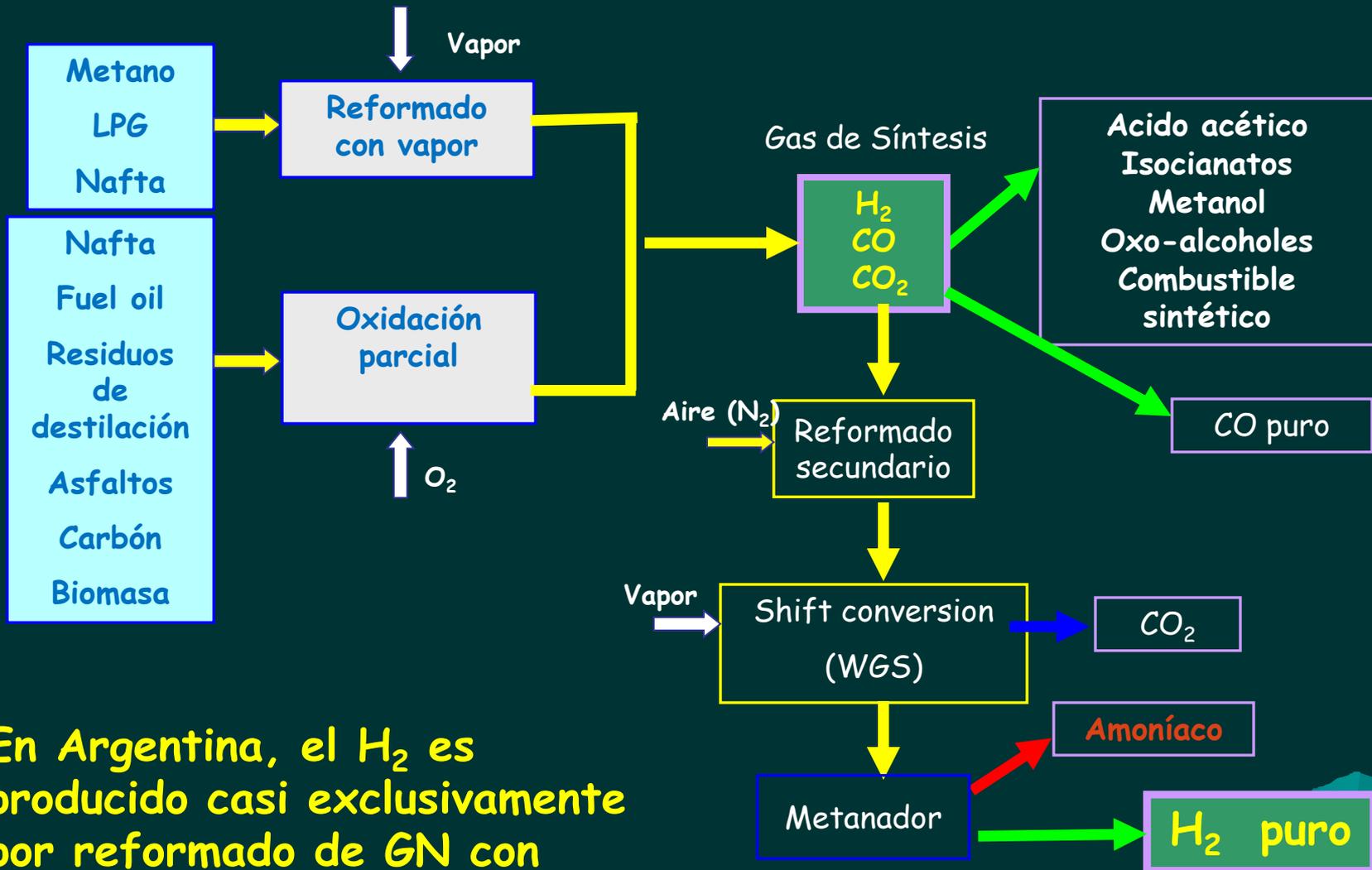
**FUEL OIL**



**BIOOIL**



## A PARTIR DE HIDROCARBUROS



En Argentina, el  $H_2$  es producido casi exclusivamente por reformado de GN con vapor

# Electrólisis del agua

- ◆ **Tecnología probada y bien conocida.**
- ◆ **H<sub>2</sub> libre de óxidos de carbono.**
- ◆ **Costo de producción depende fuertemente del costo de la electricidad.**
- ◆ **Los electrodos son de metales nobles. Opción: disminuir o eliminar su uso.**

**ELECTROLIZADORES MAS EFICIENTES**

**ENERGIA SOLAR**

**ENERGIA EOLICA**

# Oportunidades de I+D en producción, purificación y uso en PEM FC del H<sub>2</sub>

## Catálisis y electro catálisis

Desarrollo de catalizadores a base de metales no –nobles en:

- ◆ **Electrólisis**
- ◆ **En el reformado de hidrocarburos y alcoholes**
- ◆ **En los procesos catalíticos de purificación (COPROX y WGS)**
- ◆ **Catalizadores mas eficientes con menor contenido de MN, por ej. catalizadores “core-shell” en PEM FC.**
- ◆ **Adsorbentes para captura de CO<sub>2</sub>, eficientes a temperaturas de 500°C**
- ◆ **Catalizadores estructurados**

# Oportunidades de I+D en producción, purificación y uso en PEM FC del H<sub>2</sub>

## Ingeniería Química:

- ◆ Integración energética
- ◆ Desarrollo de nuevos reactores (estructurados, membrana, pared catalítica).
  - Menor pérdida de carga.
  - Resistencias difusionales mínimas.
  - Mejoran la transferencia de calor.
  - Mezclado rápido
- ◆ Reactores Multifásicos : Reformado en fase acuosa.
- ◆ Desarrollo de procesos de captura y confinamiento de CO<sub>2</sub>

# Oportunidades de I+D en ciencia de materiales

- ◆ **Membranas: Nuevos compuestos con menos Pd**
  - **Vida útil > 10,000 h.**
  - **Alta selectividad a H<sub>2</sub>**
  - **Altos flujos de permeación.**
- ◆ **Nuevas membranas poliméricas para las pilas PEM (para trabajar a mayor temperatura)**
- ◆ **Electrodos mas resistentes al CO**
- ◆ **Desarrollo de materiales para el almacenamiento de H<sub>2</sub>.**

# Hidrógeno como combustible

## *Ventajas*

- ◆ **Reducción de GEI.**
- ◆ **Disponible en todo el mundo.**
- ◆ **Reducción de contaminación local (factor clave en grandes ciudades).**
- ◆ **Puede ser usado en MCI o en PC: esta última mas eficiente, menos ruidosa y no contaminante.**

## *Desventajas*

- ◆ **Baja densidad energética en base volumétrica**
- ◆ **Su almacenamiento requiere altas presiones o licuefacción o empleo de hidruros.**
- ◆ **No se encuentra libre en la naturaleza. Debe consumirse energía para obtenerlo**

## POR QUE EL ETANOL

SE PRODUCE INICIALMENTE UNA MEZCLA DE OXIDOS DE CARBONO E HIDRÓGENO (GAS DE SINTESIS) A PARTIR DE LA CUAL SE PUEDEN OBTENER QUIMICOS QUE ACTUALMENTE SE FABRICAN A PARTIR DE RECURSOS FOSILES

# VENTAJAS DEL H<sub>2</sub> COMO COMBUSTIBLE

- Reducción de GEI
- Energía segura
- Reducción de la contaminación local
- Múltiples razones para usar pilas de combustible/H<sub>2</sub> en lugar de H<sub>2</sub> como combustible de un motor de combustión interna

# Captura de CO<sub>2</sub>. Sorption enhanced steam reforming SE-SR

Reformado con vapor en presencia de un sistema híbrido , catalizador y adsorbente apropiado de CO<sub>2</sub>

En condiciones óptimas , SE- SRE permite la producción de H<sub>2</sub> puro ( COX- libre ) a bajas temperaturas en un reactor de lecho único

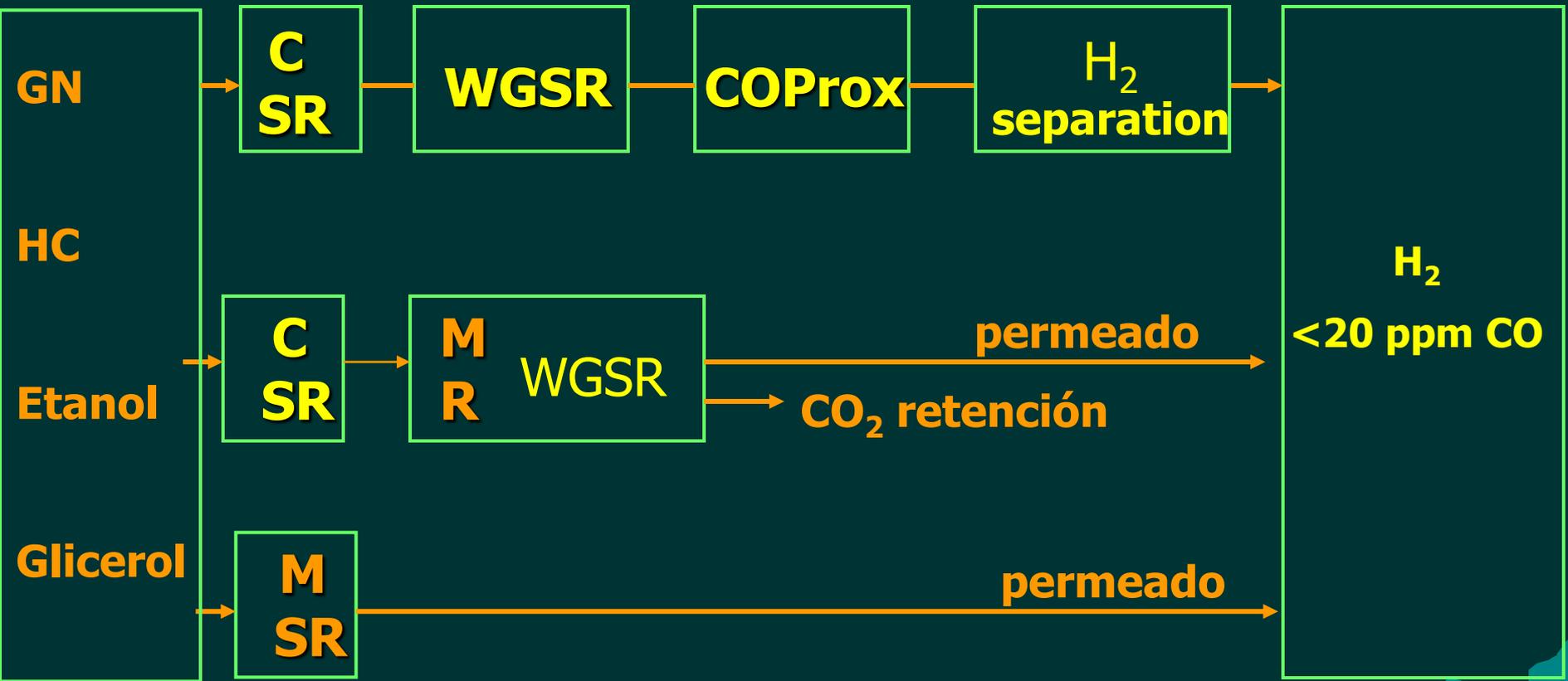
El adsorbente se puede regenerar in situ , utilizando una oscilación de la presión, un cambio de temperatura o la regeneración reactiva

Adsorbentes adecuados para CO<sub>2</sub> a alta temperatura :  
CaO; hidrotalcitas y Zirconia

Steam reforming of ethanol on a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst coupled with a hydrotalcite-like sorbent in a multilayer pattern for CO<sub>2</sub> uptake. Cunha et al., *Canad. J. Chem. Engng.* 90 (6),1514-1526, 2012.

Simulation of methane steam reforming enhanced by in situ CO<sub>2</sub> Sorption using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-promoted hydrotalcites for H<sub>2</sub> production. Chanburanasiri et al., *Energy & Fuels*, 27 (8),4457-4470, 2013

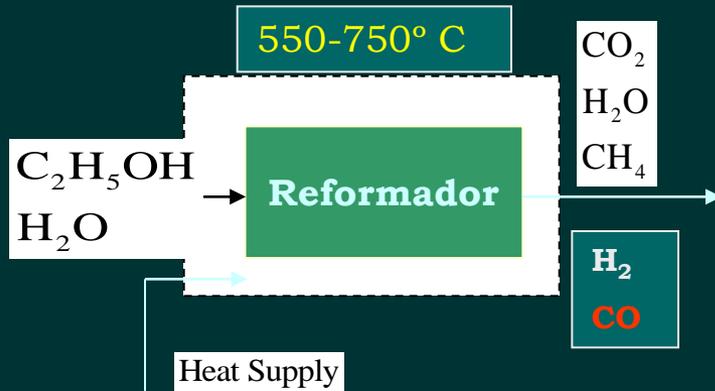
# Producción y purificación de H<sub>2</sub> con < 20 ppm CO



- Montar una planta piloto, a presión atmosférica, que produzca  $H_2$  a partir de etanol, desarrollando la ingeniería del proceso para utilizarlo en Celdas de Combustible tipo PEM de 1 kW de potencia.
- Corroborar los resultados experimentales a escala laboratorio, evaluar la estabilidad de los catalizadores preparados en el LPC y validar los modelos de reactores desarrollados por el INGAR.
- Lograr los conocimientos tecnológicos necesarios para poder patentar los catalizadores preparados, los reactores desarrollados y la tecnología de producción de hidrógeno a partir de bioetanol.
- Montar un prototipo de 5 kW

# Planta escala banco

## REACTORES DE LECHO FIJO

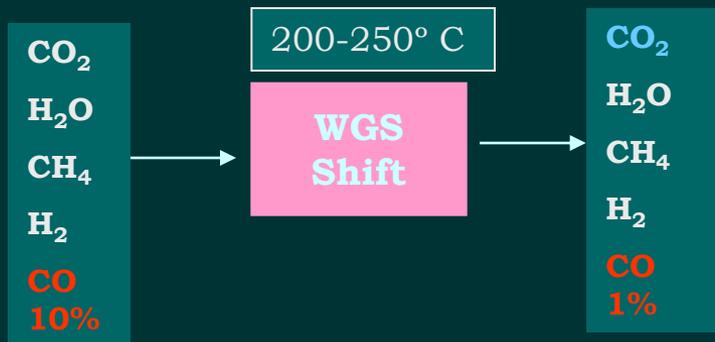


Catalizador:

Metales: Ni, Co, Rh, Ru

Soportes:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $La_2O_3$ , MgO

$Ni/Mg/Al_2O_3$



Catalizador:

Comercial  $Cu/Zn/Ba/Al_2O_3$

$Cu/Ni/CeO_2$



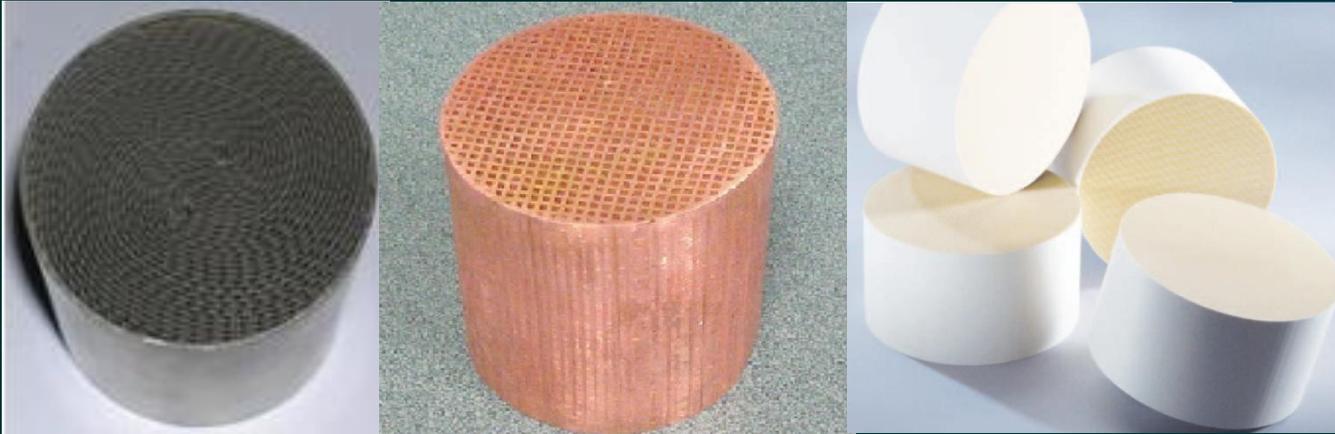
Catalizador:

Metales: Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Ni, Co

Soportes:  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $SiO_2$

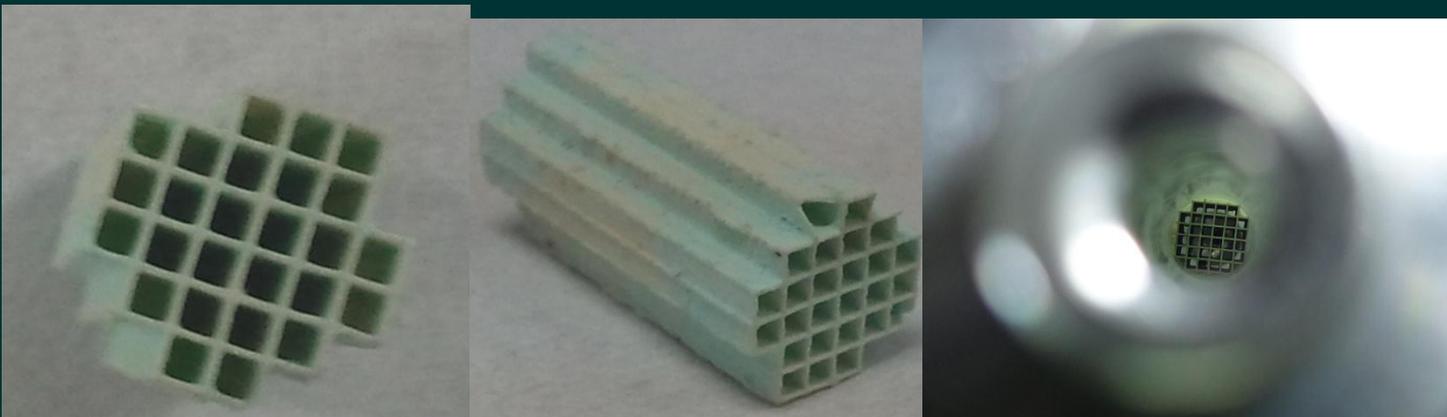
$Cu/CeO_2 / Al_2O_3$

# REACTORES ESTRUCTURADOS (MONOLÍTICOS)



VENTAJAS: Baja pérdida de carga; baja resistencia a la transferencia de masa; alta transferencia de calor para los monolitos metálicos

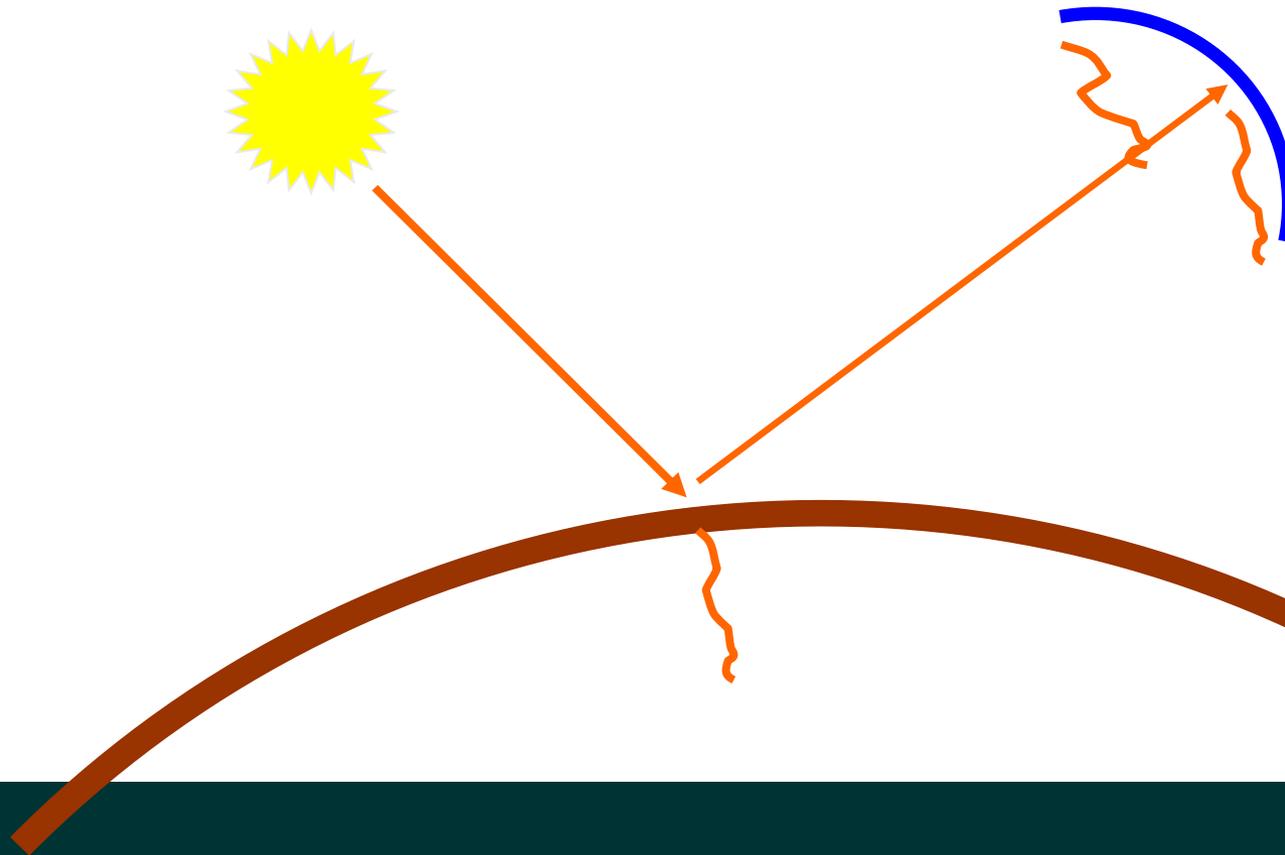
DESVENTAJAS: Baja carga de catalizador; mayores costos, desarrollo incipiente



## CATALIZADORES MONOLITICOS

# EFECTO INVERNADERO

## GASES RESPONSABLES DEL EFECTO INVERNADERO



### BIOSFERA

Moléculas de **dióxido de carbono**, óxidos de nitrógeno, ozono, vapor de agua, compuestos fluorados y **metano**



Moléculas de  
dióxido de  
carbono,  
óxidos de  
nitrógeno,  
ozono,  
vapor de agua,  
compuestos  
fluorados,  
metano