



H₂

EN LA UNLP

DEL PIONERO A
LOS PROYECTOS
ACTUALES

COORDINADOR: **FRANCISCO JAVIER DÍAZ**

HIDRÓGENO EN LA UNLP: DEL PIONERO A LOS PROYECTOS ACTUALES

Francisco Javier Díaz
Coordinador

oo

Coordinadores de edición: Marina Semper, Claudia Guidone, Florencia Zelaya,
Melany De Juana y Juan Franco Ricciardi

Diseño: Nancy Vara

Derechos de autor: Universidad Nacional de La Plata

ISBN: 978-950-34-2555-8

Fecha: La Plata, marzo 2025

Contacto: jdiaz@unlp.edu.ar

ÍNDICE

oooooooo

Prólogo

Avances y desafíos de un modelo de universidad pública. Proyecto Institucional de la Universidad Nacional de La Plata ----- 04
Dr. Arq. Fernando Tauber

Introducción

Hidrógeno en la UNLP: una perspectiva integral y multidisciplinar ----- 22
Lic. Javier Díaz

Trayectorias

Walter Triaca, memoria y homenaje ----- 28
Dr. Carlos José Giordano

Chemical looping reforming:

obtención de hidrógeno empleando sólidos transportadores de oxígeno ----- 32
Juliana López van der Horst y Francisco Pompeo

Purificación de H₂ mediante la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX) utilizando catalizadores bimetálicos Pt-Fe/Al₂O₃ ----- 50
Hernán P. Bideberripe, Guillermo J. Siri y Mónica Laura Casella

Obtención de hidrógeno/gas de síntesis a partir de reformado de biogás utilizando catalizadores basados en perovskitas ----- 72
María Florencia Volpe Giangiordano y Francisco Pompeo

Producción de hidrógeno renovable mediante reformado con vapor de bio-oil proveniente de pirólisis de biomasa ----- 90
Paula Osorio Vargas, Daniela Correa Muriel, Ileana Daniela Lick y Mónica Laura Casella

Cuadro situacional sobre los aspectos normativos e institucionales del hidrógeno ----- 121
Homero M. Bibiloni y Guillermo Piovano
Docente invitada: Débora Guerra

Control automático avanzado para la optimización de pilas de combustible basadas en hidrógeno ----- 134
Jorge L. Anderson, Paul F. Puleston, Jeronimo J. Moré y Valentin M. Graselli

Sistemas ecocompatibles de conversión y almacenamiento de energía en base a hidrógeno	161
Diego R. Barsellini, Alejandro Bonesi, René Calzada, Silvina Ramos, Walter E. Triaca [†] y Gustavo Andreasen	
Producción de BioH₂ a partir de residuos de biomasa	200
Paula S. Mateos, Sofia Sampaolesi y Laura E. Briand	
El lignito de Río Coyle, provincia de Santa Cruz: un importante recurso para la generación de hidrógeno azul en Patagonia Argentina	216
Isidoro Schalamuk, María José Correa y Daniela Marchionni	
Vectores energéticos en la transición energética: energía eléctrica e hidrógeno	231
María Beatriz Barbieri, Raúl Bianchi Lastra, Fabián Corasaniti, Carlos Wall, Carlos Biteznik, Germán Rubbo, Matías Guerrero, Mario Beroqui y Patricia Arnera	

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA 2024

Avances y desafíos de un modelo de universidad pública.
Proyecto Institucional de la Universidad Nacional de La Plata¹

LINEAMIENTOS GENERALES

Dr. Arq. Fernando Tauber²

Director del Plan Estratégico de la UNLP (2004-2026)

Cada vez que das un paso adelante, estás destinado a perturbar algo. Agitas el aire mientras avanzas, levantas polvo, alteras el suelo. Vas atropellando cosas. Cuando una sociedad entera avanza, ese atropello se hace en una escala mucho mayor; y cada cosa que trastornes, los intereses creados que quieras suprimir, todo se convierte en un obstáculo (NdeA: un obstáculo a vencer, siempre a vencer).

MAHATMA GANDHI

Los objetivos de nuestra Universidad Pública

Las universidades de América Latina y el Caribe acordamos hace tiempo que la educación superior es un bien público y social, un derecho humano universal y una responsabilidad del Estado. Desde la década del 90 defendimos esa visión en cada debate dado en los foros educativos mundiales, contraponiendo este modelo al representado en otros países del resto del mundo que entiende el acceso a los conocimientos superiores como un bien selectivo, transable en el mercado.

La expectativa de nuestro desarrollo como país y nuestro progreso individual estuvieron siempre sustentados en la igualdad universal de oportunidades basada en principios fundamentales de inclusión. El ingreso irrestricto y la gratuidad de la enseñanza universitaria garantizadas definitivamente en la Argentina por la ley 27.204, sancionada el 28 de octubre y promulgada por la Presidenta Cristina Fernández de Kirchner el 9 de noviembre de 2015, ya nacieron en las ideas de la Generación del '80 –Sarmiento, Avellaneda, Roca- plasmadas en 1884 en la Ley 1.420 de Educación Común con los preceptos de “laica, obligatoria y gratuita” para la educación primaria, extendida luego a la secundaria; se plasmaron en el ideario de la Reforma Universitaria de 1918, y se concretaron inicialmente en el Decreto 29.337 que firmara el Presidente Juan D. Perón el 22 de noviembre de 1949.

Hoy a nadie se le ocurre proponer revisar los conceptos de gratuidad para la educación obligatoria inicial, primaria y secundaria, y debemos asegurarnos que en esa línea no

¹ Este documento sintetiza el Proyecto Institucional de base para gestionar el Plan Estratégico de la UNLP 2026-2030 –esta vez en su 7ª versión desde su inicio en el año 2004-. Es un documento que describe el estado de situación y propone y confirma modelo, objetivos generales, particulares, orientaciones y acciones en marcha y a seguir en cada capítulo de las políticas activas que moviliza la institución y justifica su existencia evolucionando de acuerdo a sus objetivos: a las necesidades propias y sociales, responsabilidades y compromisos, dificultades y oportunidades propias de su tiempo.

² Director de Asuntos Municipales 1996-1998, Secretario de Extensión Universitaria 1998-2004, Secretario General de la UNLP 2004-2010, Presidente de la UNLP 2010-2014, Vicepresidente Institucional de la UNLP 2014-2018, Presidente de la UNLP 2018-2022, Vicepresidente Académico de la UNLP 2022-2026.

queden bolsones de resistencia al derecho universal a la gratuidad de la enseñanza universitaria de grado, aspirando a multiplicar esa oferta gratuita en el posgrado. El modelo nacional, largamente centenario, impone el derecho a la educación de todo el que esté dispuesto a hacer el esfuerzo de superarse, adquiriendo y acreditando más conocimientos.

La universidad debe ser un espacio para tener ideas y discutirlos, alejada del pensamiento único, promotora del pensamiento diverso, original y propio; caracterizada por estar llena de inquietudes, rechazos, audacias, escrúpulos y esperanzas que custodian el comportamiento ético, transparente, republicano y democrático de sus miembros.

Debe ser firmemente inclusiva, y entender a “la educación” como una línea ininterrumpida e ininterrumpible que no corresponde que se corte por una falla del sistema que frene el proceso de toma de conocimientos de aquel que quiere seguir sumándolos por un fracaso, dificultad o deficiencia circunstancial.

Si un estudiante no sabe lo suficiente para avanzar a un estadio superior en el proceso de su formación, pero tiene la firme voluntad de resolver sus déficits esforzándose en sus estudios, la universidad debe darle siempre esa oportunidad. No puede dejarlo flotando en un limbo que no le permita ni retroceder ni avanzar. Y esto debe suceder desde el ingreso hasta la finalización de sus estudios.

Esto no significa resignar calidad (ni pertinencia, ni la siempre bien defendida búsqueda de la excelencia), por el contrario, significa agregarle responsabilidades al Sistema. Ese es el verdadero “contrato” que firmamos cuando este modelo fue concebido para desarrollar al país, y multiplicar las oportunidades para el progreso colectivo. La calidad y la masividad, asociada al esfuerzo y al compromiso, son un conjunto indisoluble. Si existe uno de estos factores, necesariamente deben existir los otros en la universidad pública argentina.

No puede considerarse realmente de calidad la educación superior de un país que acepta dejar afuera a la mayoría de la población, y no apunta a ofrecer oportunidades de acceso. La calidad incluye a la ética y a la conciencia social, y es claro que cuando el acceso a la educación superior se limita a pocos, ella tiene características que la asemejan a un bien de mercado y no a un derecho humano universal.

Los principios de la Reforma de 1918, nacidos en la Universidad Nacional de Córdoba-quizás la última gran revolución en la Educación Superior de alcance continental-, fueron asimilados inmediatamente por las Universidades Nacionales de La Plata y Buenos Aires, y las Provinciales de Tucumán y el Litoral (únicas en ese momento en la Argentina), y se propagaron inmediatamente por América Latina y el Caribe.

Sus postulados de autonomía, cogobierno, libertad de cátedra, gratuidad, ingreso irrestricto, ingreso a la docencia por concurso, extensión universitaria, y la concepción de la Universidad como el ámbito natural de debate de los temas que le importan e interesan a la Sociedad, señalaron el camino ya centenario para la construcción de un modelo de inclusión, todavía incompleto en su concreción en vastos territorios de nuestro continente, que se sostiene en la enseñanza, la investigación y la extensión universitaria.

Sin embargo, las tremendas asimetrías sociales en contar con oportunidades de progreso, y la permanente y creciente defensa de la construcción de nuestros países a partir de decisiones democráticas y soberanas, imponen sumar a esos postulados básicos, a la producción (sostenida en el desarrollo de proyectos científico tecnológicos y su transferencia) y al trabajo (impulsado por la innovación, el emprendedorismo y el

fortalecimiento de nuestros recursos humanos formados en todos los niveles, incluso el de educación formal alternativa, desde la propia gestión universitaria).

Es un objetivo laborioso y difícil, pero no nos atrevemos a muchas cosas porque son difíciles, pero son difíciles porque no nos atrevemos. Todo parece imposible hasta que se hace y, desde ya, lo importante nunca es fácil, pero nos estamos demostrando que desde el conocimiento podemos concretar nuestros sueños y convicciones. “Somos lo que hacemos” diría J. P. Sartre, y como universidad pública, debemos hacer lo que es necesario (no es suficiente con lo posible) por el mejor futuro para nuestro pueblo.

Necesitamos que la Universidad Pública reafirme su condición de herramienta para la transformación positiva de nuestra Patria y de progreso generalizado de sus habitantes, fundamento de las decisiones soberanas, y fábrica de oportunidades para el conjunto de nuestra sociedad ¿Puede ésta o cualquier coyuntura que nos desafía e interpela, aunque amenace a ser recurrente, hacernos arriar las banderas que aprendimos a levantar con enorme sacrificio, pero también con firme convicción y compromiso? No sintamos nostalgia por lo que todavía no sucedió. Ayudemos desde la universidad pública a construir el mejor futuro para nuestra Patria.

El modelo de universidad en la Universidad Nacional de La Plata

Este modelo transparente e inclusivo comprende brindar los conocimientos específicos para concebir al mejor profesional, pero también generar el ambiente imprescindible para contribuir fuertemente a dotarlo de los valores fundamentales para consolidarlo como el mejor ciudadano, pleno de solidaridad, consciente de su responsabilidad para los que menos tienen, tolerante hasta la exageración (para algunos), sabiendo que el debate, el pensamiento diferente y las culturas generacionales siempre son más que el silencio homogéneo e indiferente.

Estamos convencidos de que la democracia es un bien indispensable para poder alcanzar nuestros objetivos más preciados, que nos costó mucho lograrla y sostenerla, y que no es una condición natural inextinguible si no la protegemos y la mejoramos con más calidad y más derechos; que la defensa firme del medio ambiente es una acción de conciencia para dejarle a nuestros hijos y a sus hijos un mundo mejor que el que recibimos y en el que vivimos; que los derechos humanos no sólo significan la custodia de nuestra memoria en la búsqueda de la verdad y de la justicia para saldar las deudas de un pasado injusto, brutal y doloroso, y un presente inquietante, sino que acompañan cada acto de nuestra vida, basados en la convivencia, en la mentada búsqueda de la igualdad, en el reconocimiento del diferente, de las minorías y de cada uno de nosotros como un par.

En un mundo donde el conocimiento, la ciencia, la tecnología y el arte juegan un papel de primer orden, el desarrollo y el fortalecimiento de la Universidad Pública, tal como la concebimos, constituyen un elemento insustituible para el avance social, la generación colectiva de riqueza, el fortalecimiento de las identidades culturales, la cohesión social, la lucha contra la pobreza y el hambre, la prevención del cambio climático y la crisis energética, así como para la promoción de una cultura de paz, en la convicción de que la búsqueda de la igualdad y la inclusión, a partir de una sociedad con las mismas oportunidades de acceso al conocimiento, es indispensable para consolidar una Patria soberana.

Para entender la base conceptual que fundamenta la razón de ser de la UNLP en estos tiempos, nuestra universidad tiene y confirma como objetivos primordiales:

1- Formar estudiantes en el pregrado, grado y posgrado volviéndolos graduados firmes en sus conocimientos específicos, y en sus condiciones y convicciones ciudadanas, comprometidos siempre con su comunidad, buscando el crecimiento constante de la matrícula, la permanencia con avances sostenidos y continuos en sus carreras que permitan su culminación en tiempos acordes y conscientes del esfuerzo social y personal necesario de hacer para alcanzar su graduación. No debemos conformarnos con sospechar que el sólo paso por la universidad transforma positivamente al individuo. El país necesita de profesionales probos que apunten su transformación, y la universidad pública tiene la alta responsabilidad de proporcionarlos.

Este supuesto “del sólo paso” puede valer para el conjunto de la sociedad. No para quienes tenemos la responsabilidad de educar y ayudar a formar. Para nosotros, cada estudiante que abandona sus estudios es un “fracaso” que debemos impedir con nuestro esfuerzo.

2- La UNLP también se propone producir conocimientos útiles para el desarrollo del país y el bienestar de la humanidad, con una agenda científica, tecnológica y artística convergente con las necesidades de nuestra sociedad, y las demandas de nuestro país para su desarrollo soberano. Entendemos que no hay soberanía sin conocimiento propio y generalizado. El hambre, la pobreza, las enfermedades y plagas que nos aquejan sin acceso universal a vacunas y medicamentos, la falta de una vivienda digna, y toda demanda insatisfecha para una mejor calidad de vida, la preservación de los recursos y bienes naturales, la producción ambientalmente sustentable y responsable, y la colaboración con toda política pública apuntada a las necesidades sociales y al desarrollo nacional y regional, constituyen las grandes líneas para una investigación orientada, emergente de una sólida investigación básica y promotora de una investigación aplicada transferible y traducida en producción concreta y tangible, que se constituya en guía experimental de avanzada, funcional a la concreción de estas metas.

Para esto debe proteger y crecer en sus recursos humanos formados que son su mayor capital. La infraestructura y el equipamiento adecuado y los insumos indispensables son fundamentales, pero también cáscaras vacías de contenido si no contamos con un capital humano capacitado y dotado de los valores en los que creemos, creciente y convencido de que ese es el camino. Lo demuestra el papel de nuestros investigadores, tecnólogos y artistas, respaldados por nuestros docentes, Nodocentes y estudiantes, quienes cumplen un rol fundamental en esta crisis humanitaria estructural de nuestro pueblo, rodeada además de otras pestes prioritarias de resolver para y desde nuestra región, como por ejemplo el dengue, el chagas o el hambre.

3- Es una responsabilidad y objetivo fundamental interactuar con nuestros graduados emprendedores e innovadores que integren o no formalmente el sistema científico-tecnológico-artístico, pero que invierten esfuerzo y conocimiento en un sistema productivo nacional y regional, siempre constructor de soberanía y de una mayor equidad. Además de actualizar permanentemente sus conocimientos, procuramos igualar oportunidades y protegerlos, entusiasmarlos e incentivarlos ofreciéndoles nuestra infraestructura, nuestro equipamiento sofisticado (que se vuelve obsoleto antes de volverse viejo, muchas veces subutilizado si su único rol es la enseñanza y la investigación), nuestros vínculos, promoción y avances, sin abandonarlos ni tomar distancia una vez concluido el ciclo formativo formal.

La Universidad tiene múltiples relaciones con el sistema productivo e institucional regional, nacional y mundial, pero las que debe conformar con sus graduados deben ser

nítidas, contundentes y permanentes. Nuestro país y nuestra región necesitan de profesionales, de recursos humanos formados para la ciencia, el desarrollo tecnológico, el artístico, y también para ser capaces de insertarse en el tejido productivo y de servicios indispensables para un país más soberano y para una sociedad más integrada. Cada vez más profesiones requieren de equipamientos y logística que resulta inaccesible desde un emprendimiento particular, sea individual o colectivo. En nuestra universidad lo puede encontrar, y nosotros se lo tenemos que brindar. La Universidad Pública y sus graduados son eslabones de una misma cadena que será robusta e indestructible si comprende que su alianza permanente en la formación, el trabajo y la producción, es desarrollo generalizado, fortaleza en las circunstancias amenazantes, y certeza de progreso colectivo.

4- La UNLP se obliga, con vocación infinita, a integrar la red social en todos sus niveles e interactuar naturalmente con la comunidad, intercambiando saberes y miradas, como parte de un proceso formativo recíproco, especialmente con aquellos conciudadanos que tienen menos, y sufren más necesidades. La extensión universitaria como parte del proceso formativo de estudiantes, docentes y Nodocentes debe ocupar un lugar de jerarquía que se ensanche con la capacitación formal alternativa de aquellos sectores de la comunidad que precisan adquirir y certificar conocimientos y habilidades que multipliquen sus oportunidades en el mundo del trabajo, y formalizar y fortalecer capacidades comunitarias para mejorar sus condiciones de vida. La universidad pública debe saber armonizar en su actividad la educación formal de pregrado, grado y posgrado, la producción científica, tecnológica y artística, la transferencia de sus frutos y su integración académica a la región y al mundo, con la necesaria cercanía a las necesidades coyunturales y estructurales del Pueblo del que proviene.

La inmensa mayoría de nuestros conciudadanos con necesidades de más conocimientos para vivir mejor, mira a la universidad pública como fuente de oportunidades, demandándole conocimientos para insertarse mejor en su medio, espacios de encuentro para intercambiar saberes, construir agendas y trabajar en su desarrollo, no asumiendo la función de otros estamentos, pero sí su propio rol como parte del Estado.

El aula universitaria, el taller, el laboratorio, tienen tiempos y espacios disponibles para poblarse de ciudadanía con voluntad y entusiasmo por aprender siempre y a toda hora. Esto nos consolidará como una sociedad más fuerte, hábil, sabia, capaz de entender que las oportunidades están hasta en los tiempos más difíciles y debemos saber producirlas.

5- Además, nuestra Universidad debe responder a las demandas institucionales crecientes que le hace la sociedad y crecer en diversidad, flexibilidad y articulación. Formar parte de la comunidad académica regional y mundial, intercambiar saberes y experiencias, integrar redes universitarias formativas, científicas, artísticas, solidarias, que nos permita estar a la altura de nuestro tiempo y comprender los escenarios en los que nos toca evolucionar, movilizand o estudiantes, profesores, artistas e investigadores en un intercambio productivo que sume siempre en la interacción; y además, integrar redes de instituciones no universitarias, comunitarias, profesionales –especialmente de nuestros graduados-, siendo rigurosos en la prioridad de la selección, conscientes de que pertenecemos y construimos un modelo que tiene como objetivo fundamental lograr la inclusión social generalizada.

Sobre estas bases asentamos nuestra acción y nuestras estrategias académicas, pero también científicas, tecnológicas, artísticas y de compromiso institucional ante el devenir de nuestra historia, plagada de deudas sociales y con el desarrollo nacional y de necesidad de crecimiento soberano.

Las prioridades en la UNLP

Una institución educativa de gran complejidad como la Universidad Nacional de La Plata afronta y desarrolla centenares de programas y proyectos emergentes de políticas académicas, científicas, artísticas y sociales que trazan objetivos acordes con las definiciones expuestas. El Plan Estratégico de la UNLP, instrumento de gestión participativa emergente de un proyecto institucional que comenzó a sistematizarse como herramienta en el año 2004, cuenta hoy con más de 1.400 programas y proyectos, que distingue a los prioritarios de acuerdo a nuestros objetivos, y que se renuevan con distinta periodicidad.

Todos coadyuvan a consolidar el modelo, los objetivos y las estrategias o caminos expuestos para poder alcanzarlos. La mayoría estuvo siempre presente en el Plan, sin embargo, su concreción o la celeridad y profundidad de los cambios de escenarios en todas las escalas, exigen y definen prioridades. Este es un tiempo para gestionar por prioridades:

1- El mayor rendimiento académico y el incremento de la graduación en tiempos proporcionados con la vida útil de cada ciclo formativo, son una condición imprescindible para situar a nuestra universidad como una institución útil a la demanda insistente de un país y una sociedad que nos sostiene. Debemos atender las razones particulares y generar políticas para resolver las razones generales. No podemos darnos el lujo como institución y como país, de tener un desgranamiento estudiantil feroz, una duración laxa de las carreras, ni de un raquítico nivel de egreso. No nos lo debemos permitir.

La mejora del rendimiento académico y del egreso se basan en la voluntad del estudiante de hacer mayores esfuerzos para progresar en su carrera, pero hemos avanzado en proveerle más opciones que las que tenía hasta ayer:

Implementamos una ampliación optativa del calendario académico con los estudiantes de grado activos. Todavía en muchos casos –carreras y materias-, un tercio del año el docente se separa del estudiante, salvo para tomarle algún examen. Ahora los cursos de ingreso y de adaptación a la vida universitaria empiezan entre la segunda quincena de enero y la primera de febrero en la mayoría de las facultades. Si las cursadas normales comienzan en abril, entonces febrero y marzo son meses de cursadas intensivas de verano y recuperatorios. Las vacaciones de julio y las de verano sirven para recuperar parciales, reforzar conocimientos, completar cursadas que quedaron incompletas, tener mesas de consulta para aclarar dudas previo a los exámenes, hacer cursos integradores que reemplacen al examen si la cursada está aprobada, o preparatorios de repaso previos al examen. Incluso para cursar en forma intensiva materias cuatrimestrales.

Pasamos de un calendario de 8 a uno de 11 meses con el alumno con voluntad de avanzar en su carrera en el aula. Las materias tienen, en su inmensa mayoría, un sistema promocional alternativo para toda la cursada, igual de exigente en la aprobación, pero dando la opción al muchas veces traumático examen final. Los tutores alumnos avanzados y los docentes tutores hacen un acompañamiento personalizado del estudiante en la masividad durante toda la carrera, poniendo énfasis en el año de ingreso y en los trabajos finales para el egreso. Si las materias son cuatrimestrales, deben brindarse en los dos cuatrimestres. Debemos recuperar a los estudiantes avanzados que por alguna causa dejaron la carrera con más del 80% de las materias aprobadas, si es necesario yéndolos a buscar. La sociedad invirtió mucho en ellos para que puedan ser profesionales.

La tecnología necesaria para la educación virtual forzada desde el 2020 en tiempos de pandemia con el Covid, avanza para transformarse en un complemento definitivo de la educación y la evaluación presencial que permita más inclusión en esta universidad masiva. Ya pensamos que la “presencialidad” también puede ser virtual y alternarse con la presencia física con el objetivo central de poder seguir creciendo, incluyendo. Sería imposible e impensable pensar en lograr una verdadera inclusión masiva basada solamente en el crecimiento de nuestra infraestructura edilicia. Tenemos que lograr que la tecnología educativa sea una herramienta de inclusión que permita presencialidad a distancia, mixta, en grupos integrados por estudiantes en el aula y en otros lugares, participando e interactuando de la misma forma. La presencialidad a través de la virtualidad digital debe ser una herramienta más para multiplicar las posibilidades de la mayoría.

Empezamos este proceso de calendario continuo en junio de 2018 y aunque el calendario académico se mide del 1° de abril al 31 de marzo, en marzo de 2024 llevamos más de cinco años de implementación paulatina de este ensanche de oportunidades para el estudiante con voluntad de avanzar en su carrera, invirtiendo un mayor esfuerzo, y los resultados son muy importantes: en marzo de 2024 (ciclo 2023) los estudiantes de grado de la UNLP aprobaron 53.044³ materias más en el año, que en el ciclo 2017, último con el sistema anterior (que cerró en marzo del 2018). Esto es un 18,6% de crecimiento en materias aprobadas en cinco años, y con un sistema que recién empieza a implementarse y que crece permanentemente.

La pandemia nos encontró en medio de este proceso y nos impuso un nuevo desafío: la adecuación a la educación virtual en nuestros cinco colegios de Educación Inicial, Primaria y Secundaria con sus 5.000 estudiantes, en nuestras 17 facultades con sus más de 130.000 estudiantes de grado y 30.000 de posgrado, y en nuestra Escuela de Oficios y otras dependencias con más de 40.000 estudiantes de educación formal alternativa en tiempos de pandemia.

Compramos patentes, utilizamos software libre, acompañamos la gestión generalizada de la gratuidad de los pulsos telefónicos, aprovechamos nuestras plataformas. Cada Facultad, Colegio y Cátedra fue produciendo la modalidad que le resulta más cómoda y funcional. También nos capacitamos fuertemente en cada una de esas modalidades. Desde marzo de 2020, las primeras 20 semanas dimos cursos virtuales de capacitación a nuestros docentes que seguimos complementando y actualizando, con aceptación y asistencia masiva.

En la UNLP funcionan 3.270 cátedras de grado. Entre las cuatrimestrales y las anuales, en el primer cuatrimestre deben funcionar 1.975 y durante 2020 lo hicieron virtualmente 1.916 –el 97%-. Lo mismo sucedió en el segundo cuatrimestre y, desde ya, se normalizaron en los años siguientes.

Equipamos nuestro taller de recuperación de computadoras, tablets y notebooks, que acepta miles de donaciones de artefactos en desuso de instituciones y particulares, los actualiza y repara, y además compramos tablets, lanbooks y notebooks (hasta ahora aproximadamente 5.000) para dotar de tecnología a aquellos estudiantes que no tienen ni siquiera un teléfono celular. Son miles y los artefactos son caros, pero estamos enfocados en lograrlo.

³ En el ciclo 2017 nuestros estudiantes aprobaron 284.643 materias y en el ciclo 2023 aprobaron 337.687 materias.

La virtualidad cumple un rol complementario mucho más importante del que cumplía antes de la pandemia. La presencialidad se enriqueció. Por lo pronto, estamos transitando la crisis avanzando por el mismo camino y con el mismo objetivo prioritario: incluir a todo estudiante que esté dispuesto a hacer el esfuerzo y avanzar.

Este conjunto de acciones conformó el Programa de Rendimiento Académico y Egreso -PRAE-. Hoy se consolida y subordina a un proceso estructural de titulaciones intermedias, tecnicaturas, reducción de las carreras de grado que lo permitan, a 4 años teóricos y gratuidad de los posgrados. A partir de la reforma de nuestro estatuto en el año 2008, ya son gratuitos los doctorados para los docentes y Nodocentes de la UNLP, y triplicamos con creces la cantidad de doctorandos y doctores entre nuestros docentes investigadores⁴. También son gratuitas para nuestra Comunidad (y masivas) las especializaciones en Docencia Universitaria y en Gestión de la Educación Superior. Avanzamos en el Programa gratuito 4+2 para que nuestros estudiantes puedan alcanzar la titulación en el grado a los 4 años en la mayor cantidad de carreras posible y puedan alcanzar opcionalmente, y también en forma gratuita, formación de posgrado, sea en especializaciones o maestrías.

La consecuencia directa de estos nuevos procesos es el acercamiento entre la duración real de las carreras a la duración teórica, las titulaciones sistemáticas acreditando conocimientos, y el crecimiento en la cantidad de graduados. Cambiamos el paradigma del funcionamiento en el pregrado, grado y posgrado. La conclusión elemental es que cuando el Estado está presente exigiendo esfuerzos individuales y colectivos, pero ofreciendo oportunidades de progreso, la Comunidad las aprovecha y la Sociedad en su conjunto se beneficia.

Por su lado, las prioridades para las nuevas carreras de grado en una Universidad prolífica en su oferta, están reservadas a las demandas acuciantes de una sociedad en transformación, y a las necesidades de estar a la altura de un rumbo mundial de producción de nuevos conocimientos y tecnologías. Mucho tenemos para hacer en la adecuación a las demandas contemporáneas de nuestro actual sistema.

2- El crecimiento de los desarrollos científicos, tecnológicos y artísticos enfocados en las necesidades sociales, el cuidado ambiental y el desarrollo soberano de nuestro país ocupan un lugar central en nuestras políticas. Como universidad pública tenemos que ser y demostrar ser una herramienta imprescindible para el progreso colectivo nacional, y para eso debemos producir conocimiento útil y transferirlo intensamente a las instituciones de la Sociedad Civil, a la micro, pequeña y mediana empresa, al Estado en todos sus niveles. Sin embargo, el crecimiento y la protección firme de nuestros recursos humanos formados son la única garantía para que podamos seguir dando respuesta al sinnúmero de demandas sociales e institucionales a la ciencia, a la tecnología, al arte.

Nuestros programas apuntan a garantizar el funcionamiento de nuestras unidades de investigación y transferencia (cerca de las 200 incluyendo 150 Laboratorios, Centros e Institutos), muchas de doble y triple dependencia con la CICpBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires) y el CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), en dotarlas de infraestructura y equipamiento adecuado, de asegurarnos que esos equipamientos sean reparados cuando tienen alguna

⁴ La UNLP contaba en marzo del año 2024 con 2.859 docentes con título de doctor, 626 con título de magíster y 757 con título de especialización –total: 4.242 (cifra de crecimiento satisfactorio ya que tenía 918 doctores en el año 2008, año en el que se reformó el Estatuto y se garantizó la gratuidad de los doctorados para los docentes de la UNLP)-.

dificultad (y esto significa muchas veces grandes esfuerzos), pero fundamentalmente se enfocan en nuestros recursos humanos: que cuenten con las becas y subsidios elementales para sostenerse en el sistema y seguir produciendo, haciendo todo lo posible para brindarles estabilidad y máxima dedicación, protegiéndolos en las épocas en las que otros sectores del Estado los rechazan o expulsan, ayudándolos en sus viajes de estudio en épocas de normalidad, en los eventuales costos para publicar, en la organización, gastos y logística de encuentros de intercambio virtuales, presenciales o mixtos.

Desarrollamos un sistema propio de categorización docente más amplio e inclusivo que los nacionales vigentes: el SICADI, Sistema de Categorización de Docentes Investigadores/as de la UNLP, para involucrar a más docentes en proyectos de investigación con reconocimiento curricular y crecer en actores y directores de proyectos, rigurosamente evaluados en todos los campos del conocimiento. Dimos el debate y transformamos el programa en Ordenanza en nuestro Consejo Superior por unanimidad de nuestro cogobierno. Fuimos por el mismo camino y con el mismo objetivo en una nueva Ordenanza para acreditar nuestros Laboratorios, Centros, Institutos y Unidades de Investigación. El crecimiento de nuestra comunidad de investigadores y de las instituciones que los contienen es notable.

El aporte de nuestros investigadores en las tareas de diagnóstico, en avances científicos y tecnológicos funcionales y convergentes a la causa de nuestra crisis social y necesidades de desarrollo soberano, y en el voluntariado social en los más diversos campos, es formidable.

3- Insistimos en afirmar que es imprescindible involucrarnos con el sistema productivo y de servicios, sobre todo a partir de nuestros graduados emprendedores e innovadores, articulando con ellos nuestro inmenso dispositivo de infraestructura, equipamiento y producción de nuevos conocimientos. Poniéndolo a disposición de facilitar y acelerar su creatividad, su cultura emprendedora y su capacidad de asociarse produciendo sinergias mucho más potentes que las posibles desde su esfuerzo aislado e individual, constituyéndonos en núcleos de vinculación complejos y útiles al progreso de quienes formamos. Esto promueve un efecto multiplicador que acentúa el perfil de una región como la nuestra, que se caracteriza por una alta proporción de población formada y que sin embargo, no tiene activos naturales, ni humanos que tengan ni cerca, la dimensión que le puede dar el valor agregado del conocimiento.

El paso en esta etapa es lograr la construcción de Centros Logísticos Tecnológicos y de Extensión dotados de equipamiento y fibra óptica potente que además complementan la actividad formativa y de investigación de cada Facultad en las más diversas ramas del conocimiento. Las Empresas de Base Tecnológica –EBT– conformadas por nuestros graduados, son fundamentales y crecen en forma permanente.

Creamos Mesas de debate entre nuestros investigadores y tecnólogos sobre temas estratégicos para nuestro desarrollo, que promuevan el ambiente emprendedor: las Mesas del Litio, del Cobre, del Hidrógeno, de la vivienda social y de la Inteligencia Artificial, convocaron a decenas de grupos que están investigando en esos campos, la mayoría, desde hace décadas. Seguramente se formarán otras Mesas. El desarrollo y lanzamiento de satélites universitarios, el desarrollo propio de vacunas, la electromovilidad traducida en colectivos urbanos, trenes y hasta un avión eléctrico con baterías de litio, son ejemplos de estos procesos. El emprendedorismo público, público /privado y de nuestros graduados, se consolida como línea fundamental de nuestro modelo de universidad.

Construimos un Centro Informático de la Facultad homónima asociado a grandes y hasta micro empresas nacidas en la Universidad –más de 70- y los resultados son muy alentadores. Un Centro de Desarrollo Tecnológico –FAUtec- en la Facultad de Arquitectura y Urbanismo, un Centro de Extensión (en calle 2 entre 43 y 44) de la Facultad de Psicología, una Escuela de Oficios que lidera la Facultad de Trabajo Social, un Centro Público de Arte que dirige la Facultad de Artes que también cuenta con un moderno set de cine y un taller de escenografía, un Hotel Escuela para la carrera de Turismo de la Facultad de Ciencias Económicas (42 habitaciones dobles con auditorio para 180 personas y aulas), un Hospital Integrado con alta tecnología que usa la robótica para la simulación en las prácticas tanto en la Facultad de Medicina como en la de Odontología, nuevos Hospitales Escuela en las Facultades de Veterinarias, Psicología y Trabajo Social en la carrera de Fonoaudiología.

La Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas cuenta con el Planetario y con un complejo de edificios astronómicos del siglo XIX que es considerado para ser declarado Patrimonio de la Humanidad.

Y la Facultad de Ciencias Naturales coordina el Centro Interdisciplinario de Investigaciones Aplicadas al Agua y al Ambiente –CIIAAA-, acompañada por las Facultades de Ingeniería y la de Ciencias Astronómicas y Geofísicas, y otras universidades e instituciones científicas. La Facultad de Ciencias Naturales cuenta también con el Museo de La Plata, uno de los museos de Ciencias Naturales más importante de América Latina, considerado Patrimonio Nacional.

La Facultad de Humanidades y Ciencias de la Educación, en las carreras de Educación Física, dispone además de su propio complejo de canchas, polideportivos y pileta cubierta climatizada, con el Centro de Educación Física de la UNLP, pero también cuenta con herramientas potentes de vinculación comunitaria como el PEPAM –Programa de Educación Permanente de Adultos Mayores-, y la Escuela de Lenguas que ofrece enseñanza para diversas lenguas: francés, inglés, italiano y portugués, y que articula con el Instituto Confucio que funciona en el Instituto de Relaciones Internacionales de la Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales para la enseñanza del chino mandarín. El IRI además dicta cursos de enseñanza de los idiomas japonés, coreano y ruso.

La Facultad de Ingeniería cuenta con el complejo tecnológico del “Instituto Malvinas”, y participa de múltiples actividades con otras Facultades, la Facultad de Periodismo y Comunicación Social lidera el funcionamiento del Canal, la Radio AM y FM y la Editorial de la UNLP, y realiza una intensa tarea de extensión y voluntariado en su propia sede y en diversos centros periféricos al igual que la Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales, esta última encabeza la larga lista de oferta de formación universitaria en contexto de encierro.

Las Facultades de Ciencias Agrarias y Forestales, y de Ciencias Veterinarias comparten varios campos y centros experimentales. La primera además cuenta con el Centro Tecnológico de la Madera orientado a construir todo tipo de piezas, pero en particular unidades habitacionales y muebles para la emergencia social. Con un centro de producción de alimentos deshidratados -150.000 raciones diarias de legumbres, hortalizas y carnes- para contribuir a dar respuesta a la emergencia social en su lucha contra el hambre, apuntalado fuertemente por el CIDCA, Centro de Investigación especializado en alimentos de la Facultad de Ciencias Exactas y el CONICET, articulado con nuestro importante corredor hortícola, ayudándolos con la deshidratación de sus excedentes, los que siempre fueron desechados. Esta Fábrica pública de alimentos deshidratados se transformó en el núcleo de un sinfín de emprendimientos alimenticios con el valor agregado de nuestros conocimientos: prebióticos, probióticos, kéfir, subproductos de la horticultura regional, y

tantos otros que conocemos y otros que se fueron incorporando, como la Biofábrica, que produce fertilizantes y pesticidas naturales sobre la base de la fermentación de la ortiga, de gran efectividad y bajísimo costo, y que gana cada vez más espacio entre los productores de diversa escala en nuestro corredor flori, frutihortícola, el más extenso de la Argentina, abarcando centralmente, los distritos de La Plata, Berazategui y Florencio Varela.

Ciencias Veterinarias comparte con otras facultades múltiples proyectos y cuenta, como ya hicimos referencia, con el Hospital Escuela de Grandes y Pequeños Animales.

Seguimos con Energía alrededor de Y-TEC, una empresa pública potente, de YPF y el CONICET, que logramos que se asentara en una parcela proporcionada por la UNLP formando parte de un predio mucho mayor. También en ramas del conocimiento en donde tenemos fortalezas que ofrecer: agua, alimentos, medicamentos y vacunas, industrias culturales, de la madera para vivienda social y muebles, viviendas de hormigón levantadas con Impresoras 3D diseñadas por la UNLP junto a los Astilleros Río Santiago, entre otras que se van conformando desde nichos más específicos.

Construimos y pusimos en marcha el Polo Tecnológico "Jorge Sábato", un complejo edilicio de 10.212 m² que integran las Facultades de Informática, Ciencias Exactas, Naturales, Arquitectura, Ingeniería, Veterinarias, Medicina, entre otras, destinado a alojar desarrollos y producciones de un alto valor agregado de conocimientos. Entre ellas un centro para la investigación, desarrollo, evaluación y sobre todo producción de vacunas, una Fábrica de celdas y baterías de litio -UNILIB-, articulados y asociados a Y-TEC (YPF, CONICET). También la Facultad de Ciencias Exactas cuenta con una Unidad de Producción de Medicamentos capaz de producir todo el vademécum básico de los hospitales públicos de la región y de la provincia.

El Hospital Escuela Odontológico Universitario de esa Facultad es el más importante del país, con 200 sillones en sala y 60 unidades de atención periféricas a las que se suman los 16 sillones en consultorios del ex Sanatorio de la Carne de Berisso, dotado de tecnología de última generación -totalmente gratuito, atiende hasta 2.000 personas diarias- es un ejemplo de solidaridad, pero también de sinergia y articulación con sus graduados.

El sistema de enseñanza en Ciencias de la Salud es una particularidad. Lo integran 14 carreras de diferentes facultades con unos 25.000 estudiantes y 3.000 docentes. Avanza en un sistema integrado de prácticas denominado Hospital Público Universitario en red, con el sistema de salud pública regional tanto provincial como municipal, integrado por 7 hospitales públicos de alta complejidad, 14 de complejidad intermedia y 67 unidades de atención primaria a la salud. La práctica se inicia desde el primer año del grado.

Implementamos el Programa SURES (Sistema Universitario Regional de Salud), que persigue el objetivo de fortalecer las redes locales para contribuir al acceso del derecho a la salud en barrios de La Plata. El SURES, pensado inicialmente con 5 salas y una posta itinerante, es una forma de continuar con las tareas de coordinación y articulación que se llevaron adelante desde esta Universidad en conjunto con el sistema de salud provincial en el marco del voluntariado desarrollado durante la pandemia COVID-19, y se realiza conjuntamente entre la Secretaría de Extensión y la Secretaría de Salud de la UNLP a través de propuestas de curricularización de prácticas extensionistas y profesionales.

4- La capacitación extracurricular formalizada que acerque y nos integre a sectores de nuestra comunidad que siempre estuvieron alejados de la universidad pública, sin advertir (ambos) que podemos ser el soporte sobre el cual puedan asentar sus expectativas de progreso o la satisfacción de sus inquietudes sobre determinados conocimientos, es el

desafío más importante de nuestro tiempo para la extensión universitaria. Debemos adecuar los criterios de la educación formal en todos sus niveles a las demandas de nuestra sociedad en este tiempo, pero existe un sector enorme de esa sociedad que no recorrerá ese camino y sin embargo necesita de nosotros, de lo que sabemos hacer y requiere que lo compartamos y comprendamos lo que ellos saben y pueden hacer. Esa conjunción de saberes nos dará la oportunidad de consolidarnos como universidad popular, naturalizada en la vida cotidiana de nuestro pueblo. Esa política no solo nos llevó a construir una Escuela –Fábrica- de Oficios, sino a ofrecer saberes y capacitaciones alternativas a un colectivo social que crece de a miles por año. El último relevamiento anual sumó más de 40.000 personas formándose en estas capacidades en nuestra universidad pública.

Una muestra puntual de su potencialidad fue la convocatoria 2021 en pandemia, a sólo 12 talleres virtuales de oficios en los que se inscribieron 43.000 vecinos en sólo 3 días, inédito desafío que derivó en el diseño en tiempo real de un Programa Abierto a la Formación Profesional con soporte en Aulas Web mediante el que 14.000 personas pudieron establecer un recorrido autoadministrado por el contenido de los cursos en diversos formatos didácticos de apoyo, y la posibilidad de adquirir certificaciones de esos saberes teóricos que continuó en años posteriores.

La enseñanza de oficios y el dictado de cursos que amplíen los conocimientos de nuestra sociedad de acuerdo a sus necesidades e inquietudes, acentúa la naturalización de la institución universitaria en sectores que no registran o no encontraban un sentido firme de vincular sus vidas con la universidad pública. El Centro Regional de Extensión Universitaria –CREU- que aloja a la Escuela de Oficios articula su plan regional de extensión con centros de extensión universitaria en los barrios periféricos de la región y otros centros comunitarios que conforman una amplia red de contención e intercambio social.

5- La construcción e integración de redes sociales con los distintos actores institucionales formales y no formales de nuestra región, nuestra consolidación como ámbito de debate e instrumento de acción colectiva, y la multiplicación de vínculos activos y productivos con los distintos espacios de educación superior y ciencia en la región y el mundo, consolidando una agenda de intercambio orientada a la convergencia de necesidades concretas para alcanzar los objetivos trazados, conforman un núcleo de actividades que debe consolidarse y crecer, y que se ponen en valor en estas circunstancias críticas. La cohesión social es la amalgama de sus instituciones y de sus organizaciones en general.

La UNLP consolidó importantes redes de vinculación en su región como el Consejo Social, el Consejo Consultivo de Instituciones de la Comunidad, el Consejo Consultivo de Colegios Profesionales, y el Consejo Consultivo Empresario, además de vínculos estrechos con organizaciones de Derechos Humanos, de la Tercera Edad y de Organizaciones de Base, así como con las diversas Redes Interuniversitarias dependientes del CIN (Consejo Interuniversitario Nacional). Trabaja articulada con los gobiernos locales, provinciales y el Gobierno Nacional. En la macro-región sus vínculos y participación crecen en redes de universidades como el Grupo Montevideo, UDUAL (Unión de Universidades de América Latina) y Macrouniversidades. En el mundo, interactúa en el campo académico y científico con numerosas universidades en proyectos de intercambio de estudiantes, docentes y científicos e investigaciones comunes, manteniendo su visión integradora en la convergencia de saberes que consoliden su compromiso con el fortalecimiento de la agenda social, la ambiental y de desarrollo soberano.

Hoy la agenda propone una convergencia de las tecnologías y la presencialidad para reconfigurar la agenda universitaria mundial. Por lo pronto, nosotros vamos en esa dirección.

También el crecimiento de los servicios a los estudiantes que ayuden a su integración armónica a la vida universitaria y su sostenimiento, la continuidad del plan de obras y equipamientos, el mejoramiento constante de los sistemas de administración y finanzas, los beneficios, estabilidad y acompañamiento a la comunidad trabajadora docente y Nodocente, la atención especial a las identidades de género autopercibidas, los derechos humanos y en su contexto la discapacidad y la importancia creciente social, académica y científica de comprender holísticamente a la salud, así como cada una de las actividades que nos transforma en una institución activa y en crecimiento sostenido, son fundamentales en nuestra agenda que se acentúa en las actuales circunstancias.

Todas estas son condiciones que reunimos para asumir con más fuerza la responsabilidad máxima de ser una institución comprometida en su presente y en su futuro con la construcción de oportunidades para nuestra gente, y de alternativas de progreso para nuestra Patria.

El modelo centenario de la Reforma Universitaria tal como la vivimos hoy, promueve un conjunto de principios y condiciones que nos definen como Institución. Es un proceso en constante evolución acompañando las demandas de una sociedad que también evoluciona vertiginosamente, más allá de la pandemia. Cada momento de nuestra historia se configura en un escenario distintivo, y cada escenario ordena las prioridades de ese proceso según las circunstancias que alinean nuestras más profundas convicciones con el tiempo que nos toca vivir. Comprender estas condiciones es nuestra oportunidad de ser realmente útiles al progreso de nuestra sociedad.

Nuestro Proyecto Institucional reafirma nuestros principios y consolida con fundamentos sólidos su defensa, dándole al debate general el respaldo necesario para poder afrontar un presente desafiante y crítico, e imaginar responsablemente un futuro deseado, con la certeza que estamos respaldados por la mirada atenta y lúcida de nuestra sociedad y nuestros pares, que nos alerta sobre cada intento de desvirtuar nuestra esencia y fundamenta las aristas más sutiles que nos permiten avanzar en la construcción de una universidad comprometida con su historia y con una Comunidad que la reclama. Ese debe ser nuestro compromiso, cortar la maleza que nos enreda, lastima y demora, y avanzar, siempre avanzar.

Algunas cifras orientativas de la evolución de la UNLP desde el inicio de su Plan Estratégico

En 9 de los 11 rankings mundiales que aparecieron en la web en el 2023 /2024, la UNLP fue ubicada 2ª. en la Argentina, entre las 10/20 más importantes en América Latina y el Caribe de las hasta 4.000 universidades registradas en el subcontinente, y entre las 500/600 más importantes en el mundo entre las hasta 31.000 universidades registradas. En los otros dos rankings la ubican primera en Argentina, una 2ª y otra 4ª en América Latina, y 281 y 315 en el mundo.

En el ranking de impacto de la producción científica a julio de 2024 medida en citas a la producción de sus investigadores, la UNLP, con 1.970.971 citas⁵, se ubica 1ª en Argentina, 6ª en América Latina y el Caribe, y 281 en el mundo, sobre un total de 6.054 instituciones de educación superior (de un universo de 32.000) que cumplieron con la condición mínima y básica de superar las 1.000 citas en toda la universidad.

La UNLP cuenta con 17 facultades y cinco colegios (una escuela inicial y primaria, y cuatro bachilleratos con anexos barriales con orientación laboral). Dicta 160 carreras de grado y 233 carreras de posgrado acreditadas -221 carreras validadas: 31 doctorados, 68 maestrías, 122 especializaciones-.

La UNLP contaba con 40.000 integrantes -estudiantes y trabajadores docentes y Nodocentes- en el período normalizador democrático de 1984. En marzo del 2024 ronda los 223.000 discriminados en 5.000 estudiantes de educación inicial, primaria y secundaria; 130.000 estudiantes de grado, 17.000 estudiantes de carreras de posgrado, 13.000 estudiantes de cursos de posgrado, 40.000 estudiantes de oficios y cursos alternativos a la formación de grado, 3.322 Nodocentes, 15.659 docentes y 3.400 preuniversitarios.

La UNLP pasó de 2.221 graduados en el año 2013 a 6.548 graduados en el grado en 2023. Proyecta, con las medidas en marcha, llegar a los 10.000 graduados anuales en los próximos 5 años sin crecer en cargos docentes, sino reforzando el salario por una mayor carga horaria de quienes se sumen al Programa de Promoción del Rendimiento Académico y el Egreso -PRAE-. La tasa ingreso-egreso en los últimos años ha oscilado entre un 20 y un 30% según cómo se la mida. Aspiramos a mejorar sistemáticamente esa relación, para que llegue al menos a un 50% en el período expuesto.

La educación formal alternativa a la formación de grado era inorgánica e incipiente hace diez años. Hoy suma un acumulado de 4.000 estudiantes de oficios con certificación de competencias en cursos de hasta dos años y otros 36.000 en otros refuerzos de conocimientos no convencionales.

Como referencia, en marzo de 2021 -en medio de la pandemia del COVID-19- se llamó a inscripción a 12 cursos a distancia con una mínima carga presencial, y se anotaron 43.000 personas.

Las redes institucionales microregionales de la UNLP integran 500 instituciones de la Sociedad Civil y organizaciones de base nucleadas en Consejos Consultivos y el Consejo Social. El trabajo en red es cotidiano y creciente.

El sistema científico tecnológico de la UNLP comprende 151 Laboratorios, Centros e Institutos de Investigación y 50 Unidades independientes que concentran unos 7.000 investigadores y becarios que acreditan unos 750 proyectos de investigación por año, y producen más de 5.000 publicaciones indizadas (27 Institutos comparten la dependencia con el CONICET y 35 con la CICBA).

Desde que pusimos en marcha el Plan Estratégico de la UNLP en el año 2004 construimos unos 220.000 m2 y recuperamos, restauramos y pusimos en condiciones

⁵ El Ranking Google Académico de Transparencia actualizado semestralmente en el mundo, mide la cantidad de citas a los artículos de los investigadores más importantes de cada universidad descartando los 20 primeros y contando las citas de los segundos 290. Es decir, del 21 al 310. Este sistema favorece a las instituciones de menor producción y de comunidades científicas reducidas. La UNLP suma en julio del 2024 unos 6.741 investigadores con perfiles en el Google Académico y sus primeros veinte -que no se consideran en el ranking- suman 2.332.763 citas, cifra superior a las 1.970.971 citas que suman los 290 que les siguen. Y la UNLP reúne entre todos sus investigadores 6.784.961 citas.

150.000 m² de los 310.000 que existían hasta ese momento (71% de m² nuevos y 50% de m² reacondicionados).

Se construyeron y recuperaron aulas, laboratorios, bibliotecas, facultades enteras, colegios y anexos, y numerosas infraestructuras especiales: un planetario, un centro de convenciones y eventos para 4.000 personas, un hotel escuela universitario para 84 personas (42 habitaciones, auditorio y aulas), un centro de arte y hasta un Banco.

En el área de la salud: un hospital odontológico escuela con 200 sillones (más 70 sillones externos), un hospital médico integrado de prácticas y simulaciones totalmente robotizado, un hospital escuela de psicología, un hospital escuela de fonoaudiología, un hospital escuela para grandes y pequeños animales, cuatro bioterios grandes y medianos, una unidad de producción social de medicamentos y otra de vacunas, un laboratorio de análisis clínicos gratuitos y una unidad de producción de anteojos gratuitos.

En el área académica, científica y tecnológica; un centro de posgrado de 60 aulas y auditorios que complementan las instalaciones de cada unidad académica, una escuela de oficios, centros de innovación tecnológica con unidades de producción de alimentos deshidratados (con deshidratadoras de 3 toneladas diarias de legumbres, hortalizas y frutas), articulada con frigoríficos y con el cinturón hortícola de la región, con una capacidad de producir 150.000 raciones diarias. Una biofábrica de fertilizantes y pesticidas, de viviendas, de medicamentos, de vacunas, y de celdas y baterías de litio.

En el área vivienda, además de la fabricación de distintos modelos de viviendas prefabricadas y muebles, y el desarrollo de impresoras 3D para viviendas de hormigón; un albergue estudiantil de 200 habitaciones individuales y dependencias, un barrio de 72 viviendas para Nodocentes. Estamos dando los primeros pasos para construir un barrio de 100 viviendas para docentes, y un barrio de viviendas con alquiler social de 1.000 unidades para estudiantes del interior que crece en alojamiento para 100 estudiantes por año.

En el área de la comunicación: un set de cine, uno de televisión, un canal de aire y dos radios.

Además, la Universidad cuenta con 17 museos y 23 bibliotecas, con una larga tradición de excelencia de calidad en productos, servicios y patrimonio.

Los servicios estudiantiles sumaron en el año 2006, la reapertura después de 30 años, del Comedor Universitario con turnos al mediodía y viandas nocturnas, y de fin de semana al que asisten hasta 10.000 estudiantes diarios. Es gratuito para el estudiante de escasos recursos y con un costo subsidiado desde un 60% para el resto.

Como mencionamos, también sumamos el Albergue Universitario para 200 estudiantes sin recursos (habitaciones individuales con calefacción centralizada), que no podrían acceder a los estudios universitarios sin la asistencia total de nuestra universidad pública. Disponen de las cuatro comidas diarias, bicicleta, salas de estudio, recreación, canchas y espacios de deportes, SUM, atención médica, psicológica y social. El requisito de ingreso son sus dificultades económicas extremas, y el de permanencia es acreditar la aprobación del 17% de las materias de su carrera por año. Se recibe el 90% de los ingresantes en las más diversas disciplinas.

Pusimos en marcha una línea de micros universitarios de 4 unidades, denominada "Rondín Universitario", que une el centro de la ciudad con la puerta de las 17 facultades y 4 colegios urbanos de la UNLP. También un Tren Universitario, recuperando 9 km de vías existentes y construyendo 10 paradores que contribuyen con el transporte público de

universitarios y de toda la sociedad, uniendo la estación central de 1 y 44 con el Hospital San Juan de Dios, pasando por varias Facultades y el Hospital Policlínico. Ya firmamos un convenio con el Ministerio de Transporte para ampliar en 5 km más con 4 paradores el recorrido original, pasando por Gambier y llegando a Los Hornos. También contamos con dos rondines de “Ecobus” (pequeños micros eléctricos urbanos gratuitos que funcionan con baterías de Litio) que recorren la zona de El Bosque, y entregamos anualmente centenares de bicicletas estudiantiles en comodato hasta el final de la carrera.

Las otras becas estudiantiles que se suman a las del comedor, del albergue y de transporte (de ayuda económica, para estudiantes inquilinos, para estudiantes con hijas/os, para acceder a una PC, para una mejor conectividad, para acceder a una bicicleta, para estudiantes con alguna discapacidad, para estudiantes liberados) se multiplican en forma permanente en monto y número.

Participamos en la redacción y fuimos la única universidad que gestionó para todos la Ley del Boleto Estudiantil en la provincia de Buenos Aires (N°14.735). Con una fuerte participación estudiantil, en múltiples marchas y acciones, conseguimos la aprobación unánime en ambas cámaras de la Legislatura Bonaerense. El 16 de septiembre de 2016, día del 40 aniversario de “La Noche de los Lápices”⁶ (hecho luctuoso en épocas de la dictadura cívico-militar donde una decena de estudiantes secundarios –la mayoría de la UNLP- fueron torturados y muertos por luchar y reclamar el boleto estudiantil) el transporte público urbano empezó a recoger estudiantes universitarios con 45 pasajes mensuales gratuitos, y la totalidad de los estudiantes de educación primaria y secundaria de toda la Provincia y de otras universidades en forma gratuita.

También fuimos la única Universidad que gestionó en forma constante hasta conseguir su sanción y promulgación la Ley Nacional 27.204 de reforma de la vieja Ley de Educación Superior 24.521/95, a partir de la cual reafirmó la autonomía universitaria y se garantizó el ingreso irrestricto y la gratuidad de los estudios universitarios en todo el territorio nacional. La Ley fue sancionada el 28 de octubre y promulgada el 9 de noviembre de 2015.

Profundizando lo que enunciamos, en acuerdo con el Movimiento Estudiantil, en 2024 empezamos a construir la “Ciudad Universitaria”, un complejo de 1.000 departamentos en bloques de 24 unidades en planta baja y dos pisos más terraza, con sala de estudios, lavadero y solarío, para 5.000 estudiantes que mediante “alquileres sociales” determinados por el Consejo Superior de la UNLP, influye en el precio del alquiler para estudiantes en

⁶ La denominada “Noche de los Lápices” formó parte del plan sistemático de exterminio efectuado por la última dictadura cívico-militar, tal como lo demostraran sentencias judiciales e investigaciones académicas que dieran sustento a la Resolución 1048/15 producida por la Presidencia de la UNLP a partir de las contribuciones de su Secretaría de Derechos Humanos. Esas producciones dan cuenta de la persecución iniciada a fines de 1975 con el asesinato de Ricardo Arturo “Patulo” Rave, dirigente de la UES de La Plata; y de los secuestros y desapariciones forzadas de estudiantes secundarios -en su mayoría con militancia política y estudiantil- perpetrados durante septiembre de 1976. La conquista del gobierno democrático y la realización del Juicio a las Juntas posibilitaron visibilizar este hecho cuyo sentido político fue profundizándose a lo largo de los años en torno a las reivindicaciones del Boleto Estudiantil Secundario. En 2011 se sancionó la Ley provincial 10.671 que establece la fecha del 16 de septiembre como el “Día de los Derechos del Estudiante Secundario”; y más recientemente, en 2015 con la activa participación de la UNLP, se sancionó la Ley provincial 14.735 de Boleto Especial Educativo, que establece su gratuidad para estudiantes de todos los niveles del sistema educativo reglamentada con el Decreto 863/2016.

Para ampliar ver: <https://drive.google.com/drive/folders/1JxLpyNt6lUMCd12Y5sOPf6XeZxuavm2o?usp=sharing>

toda la región, y facilita el acceso y la permanencia fundamentalmente de los estudiantes del interior. Este año licitamos el primer bloque e iremos escalando todos los años con nuevas etapas.

Cada uno de estos pasos hacia la consolidación de nuestro modelo de universidad pública, complementan el trabajo contundente de nuestro sistema de investigación y transferencia fuertemente articulado con la Comisión de Investigaciones Científicas de la PBA y con el CONICET, que nos posicionan entre las Universidades más destacadas del país, el continente y el mundo, marcando una vocación que incorpora al proceso de producción y transferencia de conocimientos, la producción propia, administrada y articulada.

Esta Publicación, que apunta a difundir los aportes de nuestros investigadores desde distintas disciplinas a un tema de importancia estratégica como lo es el hidrógeno, para agregarle valor preservando la sustentabilidad ambiental y la identidad de los territorios, es un aporte desde el conocimiento al crecimiento nacional soberano, pero también un reflejo de la importancia que tiene la Universidad Pública y la capacidad y vocación de su Comunidad, como herramienta para facilitar el avance de políticas públicas indispensables para el desarrollo de nuestra Sociedad.

BIBLIOGRAFÍA

Antecedentes del Plan Estratégico de la UNLP

1. Tauber, F. (2006). Plan Estratégico de la Universidad Nacional de La Plata (2006)
2. Tauber, F. (2007). Plan Estratégico de la Universidad Nacional de La Plata 2007-2010
3. Tauber, F. (2010). Pensar la Universidad nacional de la Plata
4. Tauber, F. (2010). Plan Estratégico de la Universidad Nacional de La Plata 2010-2014
5. Tauber, F. (2011). Pensar la Universidad Nacional de La Plata 1 (2010-2014). Universidad Nacional de La Plata (UNLP)
6. Tauber, F. (2013). Pensar la universidad 1 (2013)
7. Tauber, F. (2014). Plan Estratégico de la Universidad Nacional de La Plata 2014 – 2018. (Director)
8. Tauber, F. (2014). Compromiso: Gestión 2010-2014
9. Tauber, F. (2015). Hacia el segundo manifiesto: los estudiantes universitarios y el reformismo hoy. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP)

10. Tauber, F. (2016). Proyecto Institucional de la Universidad Nacional de La Plata (2018-2022). Pensar la Universidad.
11. Tauber, F. (2016). Pensar la universidad 2. Proyecto institucional de la Universidad Nacional de La Plata 2018-2022
12. Tauber, F. (2016). Pensar la universidad 2 (2016)
13. Tauber, F. (2018). Pensar la universidad 3 (2018)
14. Tauber, F. (2019). UNLP Un Modelo de Universidad Pública Argentina. Revista Universidades
15. Tauber, F. (2020). UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA 2020. Avances y desafíos de un modelo de universidad pública
16. Tauber, F. (2020). Construyendo los cimientos para una segunda reforma universitaria.

- 17.** Tauber, F. (2020). Las respuestas de la universidad pública a los desafíos actuales.
- 18.** Tauber, F. (2020). Respuesta institucional ante la pandemia. Radio Universidad
- 19.** Tauber, F., & Díaz, F. J. (2020). La visión de la UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA en la promoción del desarrollo.
- 20.** Tauber, F. (2021). Fábrica Universitaria de Alimentos Deshidratados para fines sociales. Una apuesta de la UNLP en la lucha contra el hambre
- 21.** Tauber, F. (2021). Relaciones entre el sistema de Ciencia y Técnica de Argentina y las Universidades Públicas para el desarrollo industrial del litio con perspectiva soberana.
- 22.** Tauber, F. (2022). Presentación del Plan Estratégico de Gestión 2022-2026 de la UNLP.
- 23.** Tauber, F. (2023). Entrevista al Dr. Arq. Fernando Tauber sobre las líneas de investigación, desarrollo y acciones que lleva a cabo la UNLP en materia de energías sustentables. In-Genium.
- 24.** Tauber, F. (2023). El modelo de la UNLP para un desarrollo sustentable de la región incluye a todos.
- 25.** Tauber, F. (2023). La autonomía energética y el desarrollo regional.
- 26.** Tauber, F. (2023). El esfuerzo de las instituciones públicas argentinas para desarrollar la soberanía.
- 27.** Tauber, F. (2023). El rol del conocimiento como insumo del desarrollo soberano.
- 28.** Tauber, F. (2023). Reconstruyendo la universidad reformista en el siglo XXI.
- 29.** Tauber, F. (2023). Construyendo soberanía a través del conocimiento.
- 30.** Tauber, F. (2023). Universidad, ciencia y soberanía.
- 31.** Tauber, F. (2023). La soberanía a través del conocimiento: una utopía posible.
- 32.** Tauber, F. (2023). La Universidad Pública y el compromiso ante un país en crisis.
- 33.** Tauber, F. (2024). Universidad y Ciencia Pública: el camino para resolver las necesidades de la comunidad.
- 34.** Tauber, F. (2024) La importancia de la UNLP para el desarrollo del país.
- 35.** Tauber, F. (2024) Desafíos y estrategias de la UNLP en el contexto actual.

Hidrógeno en la UNLP: una perspectiva integral y multidisciplinar

Lic. Javier Díaz

Secretario de Vinculación e Innovación
Tecnológica de la UNLP

Introducción

En 2019, la Universidad Nacional de La Plata dio inicio a una estrategia institucional orientada a coordinar mesas de trabajo en torno a la energía, reconociendo que numerosos laboratorios, centros e institutos de distintas facultades cuentan con una vasta experiencia y desarrollan investigaciones desde diversas perspectivas disciplinares. Estos grupos han generado producción científica y tecnológica a través de artículos, tesinas, tesis, pruebas de concepto, prototipos y productos concretos. La articulación de estos esfuerzos impulsó sinergias entre equipos de trabajo y habilitó la posibilidad de conformar proyectos inter y transdisciplinarios.

En este contexto se inscribe la labor de la Mesa de Hidrógeno de la UNLP, conformada por investigadores e investigadoras que, junto a la Secretaría de Vinculación e Innovación Tecnológica de la Universidad Nacional de La Plata, decidieron compilar este libro con el propósito de difundir algunas de las líneas de investigación y desarrollo que se llevan adelante en torno a esta temática.

La Universidad Nacional de La Plata, en materia de investigación, desarrollo e innovación, ha sostenido a lo largo de las últimas décadas un fuerte compromiso estratégico con la investigación en energías renovables, limpias y sostenibles. En este sentido, la UNLP asume la responsabilidad de contribuir de manera activa a la reducción de las emisiones de carbono y de los gases que provocan el efecto invernadero, con el objetivo de mitigar los impactos del cambio climático. En ese marco, se impulsaron iniciativas institucionales que dieron lugar, en primer término, a la conformación de una Mesa de Litio, de la cual surgió, entre otros resultados, la publicación del libro *El litio en la Argentina: visiones y aportes multidisciplinarios* desde la UNLP, compilado por el Lic. Javier Díaz, Secretario de Vinculación e Innovación Tecnológica de la UNLP.

Posteriormente, se constituyó la Mesa de Hidrógeno, presidida por el Dr. Fernando Tauber, presidente de la UNLP, y coordinada desde la Secretaría de Vinculación e Innovación Tecnológica. Este espacio de trabajo colaborativo reunió a expertos de diversas disciplinas, fomentando un diálogo abierto y multidisciplinario sobre el estado actual del conocimiento en el campo. El intercambio de saberes y experiencias ha permitido abordar, desde una mirada integral, los debates contemporáneos, las tendencias emergentes, los marcos normativos y las inquietudes que orientarán las investigaciones futuras.

Este libro surge, precisamente, como resultado de esa sinergia, con el objetivo de reunir una serie de artículos que reflejan la situación actual de la investigación, desarrollo e innovación vinculada al hidrógeno, llevada a cabo en distintos centros, laboratorios, institutos y departamentos de la UNLP.

La iniciativa pone de manifiesto el firme compromiso de la Universidad con la producción de conocimiento científico-tecnológico pertinente a nuestra región, y el aporte constante a la búsqueda de soluciones sostenibles frente a los desafíos globales presentes y futuros. Al mismo tiempo, esta publicación representa un acto de rendición de cuentas y establece un puente de comunicación hacia la comunidad académica y la sociedad en general que, mediante su esfuerzo y apoyo, sostiene el funcionamiento de esta Universidad pública, abierta, gratuita e inclusiva.

Este libro está compuesto por los siguientes artículos:

Trayectorias

Walter Triaca, memoria y homenaje
Carlos José Giordano

En esta reseña, marcada por el afecto y la admiración, el Dr. Carlos Giordano expone la trayectoria del Dr. Walter E. Triaca, pionero y figura reconocida en el estudio del hidrógeno. A través de sus destacadas actividades y contribuciones, el Dr. Triaca se ha consolidado como un referente nacional en el ámbito de las celdas de combustible y en la implementación de tecnologías que aprovechan el hidrógeno como fuente de energía alternativa.

Chemical looping reforming: obtención de hidrógeno empleando sólidos transportadores de oxígeno.

Juliana López van der Horst y Francisco Pompeo

Este artículo trata sobre El Chemical Looping Reforming (CLR), un proceso innovador de oxidación parcial de hidrocarburos en el que el oxígeno llega al reactor mediante un sólido portador de oxígeno (TO) en lugar de emplear una corriente de oxígeno gaseoso. Este método, afirman los autores, presenta una ventaja significativa sobre la tecnología convencional de producción de hidrógeno, ya que elimina la etapa de separación del aire, lo que conlleva una reducción de costos y de la demanda de energía asociada a dicho proceso. Además, el CLR es una técnica que permite obtener hidrógeno de alta pureza.

Purificación de H₂ mediante la reacción de oxidación preferencial de CO(CO-PROX) utilizando catalizadores bimetalicos Pt-Fe/Al₂O₃

Hernán P. Bideberripe, Guillermo J. Siri y Mónica Laura Casella

Este trabajo se centra en la oxidación selectiva del monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO₂), conocida como oxidación preferencial del CO (CO-PROX), como el método más adecuado para purificar la corriente de hidrógeno producida por reformado. Se presentan y discuten los resultados sobre la actividad y selectividad de tres series de catalizadores a base de platino (Pt).

Obtención de hidrógeno/gas de síntesis a partir de reformado de biogás utilizando catalizadores basados en perovskitas.

María Florencia Volpe Giangiordano y Francisco Pompeo

Los autores estudian la técnica de reformado de biogás para la obtención de hidrógeno. Se trata de una tecnología basada en el aprovechamiento de un recurso renovable que, en muchos casos, constituye un desecho o un producto secundario de otro proceso productivo. En este trabajo, específicamente, se propone la utilización de materiales tipo perovskitas a base de níquel como catalizadores sólidos en reacciones de reformado de biogás con el objetivo de obtener gas de síntesis (H₂ + CO).

En este sentido, experimentalmente se evaluó el desempeño catalítico en reacciones de reformado triple y reformado oxidativo de metano. Los resultados obtenidos posicionan a estos materiales como adecuados para continuar con su estudio ya que en las condiciones ensayadas los sólidos resultaron activos y estables llegando a obtenerse incluso en condiciones de reacción desfavorables rendimientos a hidrógeno cercanos al 70%.

Producción de hidrógeno renovable mediante reformado con vapor de bio-oil proveniente de pirólisis de biomasa.

Paula Osorio Vargas, Daniela Correa Muriel, Ileana Daniela Lick y Mónica Laura Casella

En el presente artículo, los autores argumentan que el aprovechamiento de la biomasa como materia prima puede propiciar la obtención de hidrógeno renovable con una huella de carbono significativamente reducida. Asimismo, presentan una visión general de los diversos procesos termoquímicos actualmente empleados para la degradación de la biomasa, los cuales permiten la generación de una fracción gaseosa rica en H₂ o una fracción líquida que puede ser valorizada para la producción de H₂ a través del proceso de reformado con vapor de bio-oils. Además, se examinan los tipos de reactores utilizados, las distintas rutas de reacción disponibles y los catalizadores más comúnmente empleados.

El énfasis del artículo radica en la necesidad de comprender a fondo las reacciones involucradas y el papel de los catalizadores, con el fin de superar las limitaciones actuales en términos de estabilidad.

Cuadro situacional sobre los aspectos normativos e institucionales del hidrógeno.

Homero M. Bibiloni, Guillermo Piovano

Docente invitada: Débora Guerra

Tal como se menciona en el resumen del artículo, los autores afirman que el desarrollo del hidrógeno en Argentina requiere la implementación de esquemas de cadenas de valor, así como una trazabilidad precisa de las actividades relacionadas. La existencia de un marco institucional y regulatorio sólido es fundamental para establecer las normas que faciliten la atracción de inversiones de calidad y el empleo verificable. De igual manera, es imperativo garantizar la producción dentro de un contexto que respete la sostenibilidad socioambiental, así como generar una certidumbre integral en esta materia para reducir el riesgo de conflictos.

Control automático avanzado para la optimización de pilas de combustible basadas en hidrógeno.

Jorge L. Anderson, Paul F. Puleston, Jerónimo J. Moré y Valentín M. Graselli.

Este artículo aborda el diseño, análisis y validación experimental de un nuevo sistema de control destinado a sistemas híbridos de energía que integran pilas de combustible o Fuel Cells (FCs) y supercapacitores. El módulo de potencia bajo estudio es analizado en detalle, obteniendo modelos matemáticos para la representación de su comportamiento dinámico. Se realiza un análisis exhaustivo del módulo de potencia en cuestión, derivando modelos matemáticos que permiten representar su comportamiento dinámico.

A continuación, se propone un controlador para el módulo de la pila de combustible, desarrollado a partir de un algoritmo de control de modo deslizante (SM) del tipo Super-Twisting. Finalmente, el sistema de control diseñado es validado de manera rigurosa tanto a través de simulaciones como experimentalmente, utilizando una pila de combustible con una potencia de 1.2 kW.

Sistemas eco-compatibles de conversión y almacenamiento de energía en base a hidrógeno.

Diego R. Barsellini, Alejandro Bonesi, René Calzada, Silvina Ramos, Walter E. Triaca[†] y Gustavo Andreasen

En este trabajo se presenta una revisión de los estudios realizados por el grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), con un enfoque en tecnologías relacionadas con el hidrógeno. Se detallan los avances logrados en la síntesis de nanopartículas de platino, que se utilizan como electrocatalizadores en celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM). Además, se describe el desarrollo, construcción y evaluación de celdas

de combustible PEM, tanto en su configuración unitaria como en la de sistemas multimodulares (stacks).

Asimismo, se abordan los progresos realizados en el desarrollo de almacenadores de hidrógeno basados en aleaciones formadoras de hidruros metálicos. También se detalla el diseño, construcción y evaluación del desempeño de un sistema de demostración de energía sustentable a escala banco, que integra paneles solares fotovoltaicos, un convertidor de voltaje, un electrolizador productor de hidrógeno, un almacenador de hidrógeno y celdas de combustible.

Producción de BioH₂ a partir de residuos de biomasa.

Paula S. Mateos, Sofía Sampaolesi y Laura E. Briand

A lo largo de este artículo los autores presentan los diversos procesos para generar hidrógeno sobre todo en los basados en la producción de biohidrógeno (bioH₂), obtenido a partir de fuentes de biomasa. En este sentido, sostienen que la fermentación oscura, la foto-fermentación, la biofotólisis y la electrólisis microbiana son ejemplos de procesos biológicos que se pueden utilizar para producir biohidrógeno.

Además, afirman que para lograr una producción por métodos biológicos económicamente competitivos, es crucial considerar materias primas de bajo costo como los residuos derivados de actividades agroindustriales.

El lignito de Río Coyle, provincia de Santa Cruz: un importante recurso para la generación de hidrógeno azul en Patagonia Argentina.

Isidoro Schalamuk, María José Correa y Daniela Marchionni

Este artículo analiza la viabilidad de desarrollar los extensos depósitos de lignito situados en Río Coyle, en la Patagonia argentina, a través de la aplicación de tecnologías de gasificación subterránea de carbón. Esta metodología se propone para la generación de gas de síntesis (syngas), incorporando al mismo tiempo procesos de captura y almacenamiento de carbono.

El objetivo principal es aprovechar la energía contenida en los recursos de lignito para producir hidrógeno azul, el cual se caracteriza por sus bajas emisiones de gases de efecto invernadero. Además, se consideran alternativas para la producción de otros productos de alto valor económico, tales como metanol, urea en sus formas líquidas y granuladas, así como diversos insumos amoniacales.

Vectores energéticos en la transición energética: energía eléctrica e hidrógeno.

María Beatriz Barbieri, Raúl Bianchi Lastra, Fabián Corasaniti, Carlos Wall, Carlos Biteznik, Germán Rubbo, Matías Guerrero, Mario Beroqui y Patricia Arnera

Este trabajo aborda la relación entre el hidrógeno y los sistemas eléctricos, con especial énfasis en las particularidades del sistema eléctrico argentino. Además se analizan las ventajas, desafíos y perspectivas del hidrógeno verde en el contexto global, destacando su papel en sectores clave como el transporte, la industria y el almacenamiento de energía. Asimismo, se abordan las barreras tecnológicas, económicas y regulatorias que deben superarse para su adopción masiva, junto con las estrategias y políticas necesarias para su desarrollo a gran escala.

Walter Triaca, memoria y homenaje

Carlos José Giordano

“Walter Triaca es la principal y primera referencia al hablar de los estudios sobre hidrógeno en Argentina”. “¿Walter?”, dije, “¿Walter, el de buzo verde?”

Con esa impunidad que da la ignorancia, pero también la familiaridad de lo cotidiano, este pequeño diálogo que cito, sucedió hace 42 años en el parque de una casa quinta donde terminábamos de jugar un “picado” con varios invitados a los que yo conocí de pantalones cortos, zapatos de cordones y zoquetes como toda línea de elegancia.

Manolo, Héctor, Jorge, Vicente, Dionisio, Pocholo, Carlitos, Carlos “barba”, Agustín y algún otro que ya no recuerdo, más Walter y yo, nos habíamos prendido a un partidito de fútbol post una simple choripaneada que a ellos los había distraído de una reunión (que luego aprendí a llamarlas “de trabajo” y que fueron habituales en mis primeros pasos platenses) que habían mantenido -y que luego continuó con mates de por medio y unos budines que aún huelen rico a canela y trocitos de manzana) junto a las “chicas”: Chuchi, María Elisa, la Japo Mishima, Velia, Susana y una muy joven Marisa.

El partido terminó antes de cualquier lesión y mucho antes de lo que me hubiese gustado (yo tenía 20 años, toda la vida me parecía poca, pero empezaba a escuchar que esos amigos y amigas de mi hermana algo hacían que era importante).

La anécdota termina aquí porque lo importante de este recuerdo no son mis tribulaciones existenciales sino aquel tremendo equipo de científicos que se reunían algunos fines de semana para seguir trabajando mientras vivían ratos de aire libre, sol, patadas y azúcares en demasía: Manuel López Teijelo, Héctor Videla, Jorge Vilche, Vicente Macagno, Dionisio Posadas, Jorge “Pocholo” Arvía -el único colado, pero presencia infaltable si se trataba de un picadito ocasional- Carlitos De Pauli, Carlos “barba” Marschoff, Agustín Bolzán, Alejandro Jorge Arvía, María Cristina “Chuchi” Giordano, María Elisa Martins, Beatriz “Japo” López de Mishima, Velia Solís, Susana Marchiano y Marisa Sosa eran y son sus nombres. Y Walter, Walter Enrique Triaca, el “de buzo verde” de mis recuerdos, la referencia en los estudios sobre Hidrógeno en la Argentina, claro. Walter, el que se encargó de repartir las porciones de budín a todas las chicas y que participó varias veces en la conversación que siguió y sobre la cual no reconocí siquiera si estaban hablando en castellano.

La discusión era sobre -luego supe- un artículo que les habían aceptado en no sé qué Congreso y algunos no estaban de acuerdo en hacerlo público aún.

Era aún la Dictadura del “Proceso” y el INIFTA¹ -a pesar de la maestría por la ubicuidad “científica” de sus gestiones- no estaba exento de las arbitrariedades gubernamentales. No recuerdo el saldo de la discusión, pero lo que sí me quedó grabado fue la imagen de aquel hombre de anteojos permanentes que pasó de ser al que le tirábamos un pase y encaraba hacia el arco -estuviera donde estuviera de la cancha-, a quien ya había producido antecedentes suficientes como para que sus “pares” lo mencionarán distintivamente.

Walter Enrique Triaca falleció el pasado 19 de enero de 2024 y no alcanzamos a concretar la entrevista con que íbamos a repasar su trayectoria científica en referencia al Hidrógeno en Argentina. El obituario del diario lo anunció en el mensaje que dejaron sus hijas Claudia y Adriana, sus nietas Sofía y Martina Morales, sus hermanos Enrique y Gladys. Susana Campi fue su esposa. Pero con dos de sus principales discípulos, el Ingeniero Gustavo Andreasen y el Dr. Arnaldo “Aldo” Visintin, coincidimos en que la muerte no iba a impedir más que alguna palabra sabia, pero no que Walter estuviera presente en este libro que la Universidad Nacional de La Plata dedica al conocimiento científico-técnico-académico que producimos sobre el Hidrógeno, y que pudiéramos homenajearlo al hacerlo.

Vaya, entonces, una somera reseña sobre la trayectoria del Dr. Walter E. Triaca, pionero y referente reconocido en los estudios sobre Hidrógeno.

El Dr. Triaca nació en La Plata en 1939 y realizó sus estudios universitarios en la Universidad Nacional de La Plata, finalizándolos con su Tesis Doctoral en la entonces Facultad de Química y Farmacia en 1963, bajo la dirección del Prof. Dr. Alejandro J. Arvía. Entre 1965 y 1966 realizó estudios posdoctorales en el John Harris Laboratory of Chemistry de la Universidad de Pennsylvania (EEUU), bajo la dirección del Profesor J.O'M. Bockris, trabajando sobre celdas de combustible en medios fundidos.

A su regreso al país, ingresó a la Carrera del Investigador del CONICET² y se reincorporó al INIFTA continuando sus estudios cinéticos de reacciones electroquímicas en sales fundidas hasta 1984 y, posteriormente, y hasta 1992, trabajó en los campos de Electrocatálisis y Ciencia de los Materiales. En los últimos años su labor de investigación se orientó especialmente hacia el diseño y desarrollo de nuevos materiales de electrodos aptos para su empleo en sistemas avanzados de conversión y almacenamiento de energía.

Su vasta labor de investigación queda claramente documentada en alrededor de un centenar de publicaciones científicas realizadas en el país y el exterior, así como en presentaciones a un importante número de Congresos nacionales e internacionales. Asimismo, publicó capítulos de libros y artículos de revisión, en temas de su especialidad.

¹ INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas -UNLP/CONICET)

² CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas)

Por otra parte, el Dr. Triaca y sus colaboradores publicaron un "Manual de Componentes en Operación de Baterías de Ni/H₂ tipo CPV para Misiones Espaciales", edición publicada por la CONAE³, institución para la cual se efectuaron valiosos trabajos en el marco del Plan Satelital. También resulta importante señalar que el Dr. Triaca efectuó trabajos y desarrollos tecnológicos para instituciones y empresas que han sido efectivamente transferidos (algunos muy importantes como el arriba señalado para la CONAE) y debidamente documentados en informes técnicos y en dos patentes de invención. Para el desarrollo de las tareas comentadas recibió en forma continuada subsidios y apoyos de organismos nacionales e internacionales.

La labor de investigación científica original que realizó Walter Triaca en los campos de la Electrocatalisis y de Conversión Electroquímica de Energía mereció el reconocimiento de la comunidad científica en el ámbito internacional. Así, por ejemplo, fue elegido en 1993 Co-chairman (Division Officer) de la División 5: "Electrochemical Energy Conversion and Storage" de la International Society of Electrochemistry (ISE) por el período 1994-1998. Mientras estuvo en esas funciones se le confirió la responsabilidad de organizar reuniones científicas internacionales de la ISE, de actuar como Chairman del Simposio en el 45th ISE Annual Meeting, Porto, Portugal (1994) y en el 46th ISE Annual Meeting, Xiamen, China (1995) y como Miembro del Comité Científico del 47' ISE Annual Meeting, Veszprém-Balatonfüred, Hungría (1996).

Por otra parte, muchas de sus publicaciones científicas han sido citadas frecuentemente en numerosos trabajos de muy alto nivel realizados en prestigiosos laboratorios internacionales. Además, merecen ser mencionadas las numerosas y valiosas acciones de cooperación científica que durante su carrera logró concretar con laboratorios internacionales de reconocido prestigio.

El Dr. Triaca inició su actividad docente en la UNLP a partir de 1960 alcanzando la categoría de Profesor Titular en el año 1978. En el año 2005 fue distinguido con la designación como Profesor Extraordinario Emérito y en 2012 como Graduado Ilustre, distinción otorgada por la UNLP a los Profesores Eméritos por su trayectoria docente y aportes muy significativos en su disciplina. También fue invitado, en reiteradas oportunidades, como Profesor Visitante por diversas universidades nacionales, así como por universidades y centros de Investigación de Alemania, Italia, Brasil, México, y los Estados Unidos de Norteamérica y participó en el dictado de una treintena de cursos de posgrado. En el año 1967 ingresa a la Carrera del Investigador Científico del CONICET, alcanzando la categoría de Investigador Superior en el año 2005.

Asimismo, es destacable su valioso aporte a la formación de recursos humanos ya que dirigió las tareas de un importante número de becarios, tesistas, técnicos y pasantes, cabiendo destacar que una buena parte de los discípulos que ha formado ocupan

³ CONAE (Comisión Nacional de Actividades Espaciales).

actualmente posiciones importantes en el ámbito académico o empresarial. Creó el Grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía en Base a Hidrógeno en el INIFTA el cual recibió el Premio “Dr. José Antonio Balseiro” a las Iniciativas Universitarias de Vinculación Tecnológica, otorgado por el Foro de Ciencia y Tecnología para la Producción, 15 de noviembre de 2005. Ha sido editor del 1° libro sobre tecnologías de hidrógeno del país “Hidrógeno y la Energía del Futuro”⁴.

Ha realizado también numerosas tareas en la dirección de grupos y de centros de investigación. Ya en 1975 fue nombrado Coordinador de la División Electroquímica del INIFTA y también fue miembro de su Consejo Asesor. Desde 1988 y hasta 2002, fue Subdirector del INIFTA y, en varias oportunidades, y por diferentes períodos, estuvo como Director a cargo de ese Instituto. Asimismo, ha tenido una continuada y activa participación en comisiones asesoras y organismos de evaluación del sistema nacional de ciencia y tecnología, habiendo actuado en el ámbito del CONICET, la CICpBA⁵ y la SECyT⁶. Ha sido también asesor del Programa Nacional de Ciencia y Tecnología de Materiales, consultor de la JICA (Agencia de Cooperación Internacional del Japón) en el área de la catálisis.

Hasta aquí la enunciación sumaria de sus principales actividades y acciones que lo constituyeron como un referente nacional en el campo de las celdas de combustible y en la utilización de tecnologías basadas en el uso de Hidrógeno como fuente de energía alternativa.

Walter E. Triaca, aquel fervoroso mediocampista de llegadas futboleras a tiempo y destiempos, el científico ejemplar para sus discípulos y todo el campo académico universitario nacional e internacional, referente y merecido homenajeado en esta publicación que reseña muchos de los resultados que prohió con fervor y precisión.

Carlos José Giordano

Universidad Nacional de La Plata, Argentina

carlos.giordano@presi.unlp.edu.ar / cjgior@gmail.com

⁴ R. Dubois, R. Perazzo, W.E. Triaca, Editores. “Hidrógeno y la Energía del Futuro”. Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y Academia Nacional de Ingeniería, pp. 1-187, Buenos Aires (2004).

⁵ CICpBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires)

⁶ SECYT (Secretaría de Estado de Ciencia y Tecnología). Luego Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva y hoy Subsecretaría dentro del Ministerio de Capital Humano (2023-2027).

Chemical looping reforming: obtención de hidrógeno empleando sólidos transportadores de oxígeno

Juliana López van der Horst y Francisco Pompeo

Resumen

El Chemical Looping Reforming (CLR) es un novedoso proceso de oxidación parcial de hidrocarburos en el que el oxígeno llega al reactor mediante un sólido portador de oxígeno (TO) en lugar de emplear una corriente de oxígeno gaseoso. Este método posee una ventaja considerable en comparación con la tecnología convencional de producción de hidrógeno ya que se elimina la etapa de separación del aire, evitando así altos costos y la demanda de energía asociada a esa etapa del proceso. El CLR se trata de una técnica que permite obtener hidrógeno de alta pureza. Los sólidos portadores de oxígeno deben ser capaces de convertir el combustible en H_2 y CO. El éxito de este proceso consiste en hallar un material con propiedades adecuadas para la producción de H_2 , lo cual implica una elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno, propiedades de reacción redox favorables, velocidades de reacción elevadas y adecuada estabilidad térmica y mecánica. En una primera instancia, un análisis termodinámico del sistema reactivo permite predecir la capacidad del material para reaccionar con el metano para producir los productos de interés. En un caso de estudio, se analizó la factibilidad de emplear $MnWO_4$ como transportador de oxígeno, encontrándose que el mismo permite obtener elevados rendimientos a hidrógeno, evitando la deposición de carbón a temperaturas de $800^\circ C$ con relaciones molares de reactivos por encima de la estequiométrica. Al mismo tiempo, al

analizar la regeneración del material con aire o vapor de agua, se observó que en ambos casos es factible recuperar el material de partida.

Palabras clave: Hidrógeno; Metano; CLR; Autotérmico; Análisis termodinámico; Transportadores de oxígeno; $MnWO_4$

Abstract

Chemical Looping Reforming (CLR) is a hydrocarbon partial oxidation process that uses a solid oxygen carrier (OC) to deliver oxygen to the reactor instead of a gaseous oxygen stream. This method offers a significant advantage over conventional hydrogen production technology by eliminating the air separation step, which reduces costs and energy demand. CLR is a technique for obtaining high-purity hydrogen. The solids that contain oxygen must be able to convert the fuel into H_2 and CO. The success of this process depends on finding a material with suitable properties for H_2 production: high oxygen storage capacity, favorable redox reaction properties, high reaction rates, and adequate thermal and mechanical stability. As a first step, a thermodynamic analysis of the reactive system can be used to predict the ability of the material to react with methane and to produce the desired products. Upon analyzing the regeneration of the material with air or water vapor, it was observed that it is feasible to recover the starting material in both cases.

Keywords: Hydrogen; Methane; CLR; Autothermal; Thermodynamics analysis; Oxygen carriers; $MnWO$

1. Introducción

Actualmente, el gas de síntesis y el hidrógeno son ampliamente utilizados como materias primas en la síntesis de amoníaco, fertilizantes, metanol, en la industria del acero, la electrónica, la refinería y la petroquímica entre otras.

En los últimos años, el hidrógeno ha cobrado gran relevancia ya que se lo ha señalado como una pieza clave en la generación de sistemas energéticos sostenibles dada su capacidad de actuar como vector energético ya que permitiría almacenar la energía generada en un momento y lugar fijo para aprovecharla posteriormente de manera controlada. Debido a su alta densidad energética, tiene potencial para reducir la dependencia de los combustibles fósiles, dado que su combustión puede proporcionar tres veces más energía por unidad de masa que la nafta [1]. Como combustible limpio, el hidrógeno puede ser empleado para generar energía, tanto calor como electricidad, sin producir emisiones de CO₂, lo cual permite la descarbonización de la industria, el transporte, la calefacción y la generación eléctrica distribuida. Además, tiene el potencial de actuar como medio de almacenamiento para la energía renovable (lo que se denomina Power-to-Hydrogen) [2, 3], permitiendo desacoplar la generación del consumo eléctrico.

Por otra parte, el hidrógeno puede ser obtenido localmente a partir de una amplia gama de sustancias, como agua, petróleo, gas natural, biocombustibles, residuos de biomasa, etc., por lo que es posible pensar en menores escalas de producción en función de las materias primas de cada lugar, lo que además permite reducir la dependencia de proveedores externos de energía [1].

1.1 Hidrógeno bajo en carbono

Aunque el hidrógeno se presenta como una pieza importante del cambio hacia las energías limpias, al tratarse de una fuente secundaria de energía, el rendimiento medioambiental del mismo depende esencialmente de la materia prima y del proceso que le da origen. A finales de 2021, casi el 47% de la producción mundial de hidrógeno provino del gas natural, el 27% del carbón, el 22% del petróleo (como subproducto) y solo alrededor del 4% de la electrólisis del agua. Teniendo en cuenta que la electricidad tuvo una participación renovable promedio global del 33% aproximadamente, solo alrededor del 1,32% del hidrógeno se produjo de manera 100% renovable (hidrógeno verde) [4] (Figura 1). Por lo tanto, hoy en día, la principal fuente de hidrógeno son los combustibles fósiles, entre los cuales se destaca el metano debido a que presenta la mayor relación H/C y una menor generación de subproductos en comparación con otros hidrocarburos [5]. Por otra parte, los bajos costos y el crecimiento en la producción del gas natural de la mano del shale gas [6], además de la posibilidad de obtener metano como parte del biogás, reafirman que éste se presente aún como la principal fuente de hidrógeno.

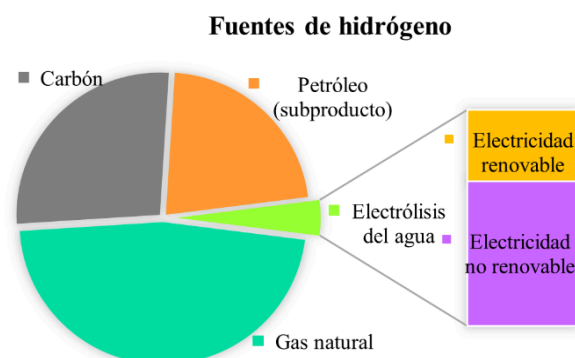


Figura 1. Fuentes de hidrógeno a nivel mundial (año 2021).

En este contexto, el hidrógeno bajo en carbono se presenta como un método ventajoso económicamente y viable que puede implantarse en la industria, lo que puede permitir seguir utilizando los combustibles fósiles con reducción de CO_2 y de esta manera actuar como vector de transición hacia una economía baja en carbono empleando la infraestructura existente. Esto representa un menor costo respecto al hidrógeno verde y un aumento en la diversidad energética, lo cual a su vez conduce a un sistema energético más robusto con más alternativas para hacer frente a la creciente demanda de energía.

Si bien la materia prima es de fuente no renovable, al plantear la captura y/o disminución de emisiones en origen, es posible emplear el hidrógeno de manera distribuida como combustible limpio, tanto en el transporte como en la generación eléctrica y de calor domiciliar e industrial.

Teniendo esto en cuenta, se han puesto esfuerzos en encontrar alternativas a las tecnologías ya existentes que permitan obtener hidrógeno de una manera más eficiente, tanto para reducir el consumo de energía, como para disminuir la emisión de gases contaminantes y aumentar la seguridad de los procesos. A nivel mundial el método más empleado es el reformado de metano con vapor de agua (SMR), una tecnología bien establecida, debido a su capacidad de producción a gran escala y a sus costos relativamente bajos [7]. Sin embargo, este es un proceso demandante de energía, debido a que involucra reacciones altamente endotérmicas, lo cual implica emisiones de carbono adicionales en los quemadores empleados para alcanzar las altas temperaturas de operación requeridas, lo cual además hace que el proceso sea propenso a la formación de NO_x [8]. Otra manera de producir H_2 es la oxidación parcial del metano con O_2 (POX), que a diferencia del SMR, es un proceso exotérmico. Sin embargo, se requiere separar el oxígeno del aire en una etapa previa, lo cual representa gran parte del costo operativo y de la inversión inicial [9]. Además, este proceso implica cuestiones de seguridad más complejas debido a la presencia de una mezcla inflamable a altas temperaturas [10].

En función de estas dificultades, se ha presentado la tecnología chemical looping (CL) que, a diferencia de los anteriores procesos, emplea dos etapas de óxido-reducción en la que un sólido actúa como agente oxidante (y se lo denomina por eso transportador de oxígeno). La primera etapa, que tiene lugar en el reactor de combustible, tiene como objetivo la producción del gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$) a partir de la reacción entre un combustible, en este caso CH_4 , y el sólido transportador de oxígeno (TO). Luego, el sólido reducido se regenera en el segundo reactor empleando un oxidante gaseoso, obteniéndose el material de partida y cumpliendo de esta manera un proceso cíclico.

En la regeneración es posible emplear diferentes agentes oxidantes, entre los que se encuentran el agua o el aire, por lo que, en términos globales, es posible hablar de CL-SMR o CL-POX, respectivamente. Al regenerar con aire, el agente oxidante es el O_2 , mientras que la principal ventaja de emplear H_2O como oxidante consiste en la obtención de una corriente extra de H_2 de elevada pureza (Figura 2).

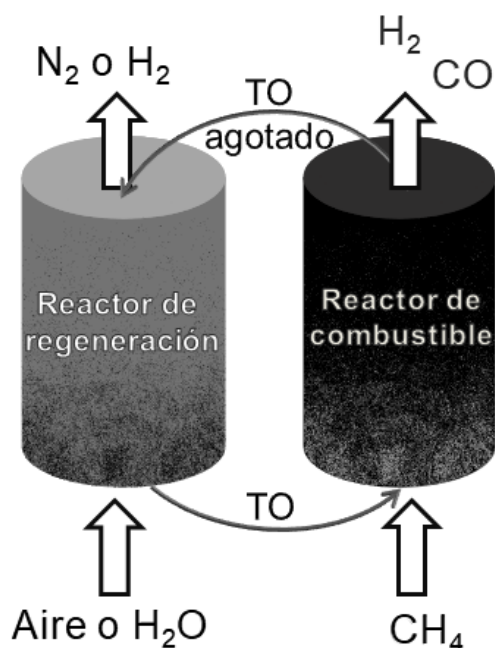


Figura 2. Esquema CLR para la producción de gas de síntesis.

La oxidación del metano con el TO es una reacción endotérmica, pero a diferencia del SMR, en donde el calor requerido es suministrado de manera externa mediante la combustión de hidrocarburos, en este caso, la energía es proporcionada por los sólidos circulantes que provienen del reactor de oxidación a mayor temperatura, ya que la regeneración del sólido es exotérmica. De esta manera, este esquema resuelve los inconvenientes asociados al SMR o al POX ya que minimiza el aporte externo de energía y permite lograr una operación autotérmica al ajustar los caudales de

alimentación y de recirculación de sólido [11]. Por otro lado, al separar espacialmente la conversión de CH_4 en dos pasos, evita el contacto directo entre el combustible y el oxidante gaseoso, eliminando la mezcla inflamable a elevada temperatura y la etapa de separación del O_2 del aire. Finalmente, debido a que opera a menores temperaturas y evita el uso de quemadores externos, la formación de NO_x se ve minimizada [8].

1.2 Sólidos transportadores de oxígeno

En general, los sólidos transportadores de oxígeno son óxidos metálicos que tienen la capacidad de reaccionar y liberar oxígeno bajo atmósferas reductoras y de volver a oxidarse regenerando el material de partida [11], por lo que la naturaleza de estos materiales es una cuestión crucial para su aplicación en procesos chemical-looping. En primer lugar, el TO debe poseer una termodinámica favorable respecto a la conversión de combustible y del agente oxidante y una selectividad dirigida hacia los productos deseados. También debe poseer una rápida cinética de reacción, la cual depende de factores como la composición, el tamaño de las partículas, la superficie específica y la porosidad, ya que la estructura porosa puede acelerar la liberación de oxígeno desde el seno del material hacia la superficie, lo que conduce a una buena movilidad del oxígeno y una mayor reducibilidad al beneficiar la difusión de reactivos. Finalmente, las propiedades estructurales de estos materiales son fundamentales, ya que deben ser capaces de experimentar reacciones redox cíclicas a altas temperaturas. En este sentido, deben poseer elevada estabilidad térmica para evitar sufrir aglomeración o sinterizado, además de una importante resistencia al desgaste mecánico.

Dentro de estos materiales se destacan los óxidos de níquel, hierro, cobalto, cobre y manganeso y los soportes inertes, tales como TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 . Los TO basados en níquel [12–17] son los materiales más extensamente estudiados para el reformado de metano, principalmente debido a su elevada reactividad y estabilidad en condiciones severas de reacción. Estos fueron los primeros materiales empleados para demostrar la viabilidad del CLR como tecnología de captura de carbono. La excelente actividad del níquel se asocia a su capacidad para romper los enlaces C-C, aunque esto puede traducirse en una gran deposición de carbón sobre la superficie del material, lo que repercute en la reducibilidad del mismo. Por otro lado, el rendimiento depende significativamente de los soportes metálicos que se utilicen en la preparación del material, ya que esto repercute tanto en la estabilidad térmica como en la reducibilidad del mismo al afectar a la movilidad del oxígeno. Se han estudiado diversos materiales como La_2O_3 , CeO_2 , MgAl_2O_4 , SiO_2 y Al_2O_3 , los cuales pueden afectar a la dispersión del NiO , mejorando así el problema de la sinterización.

Además, el soporte tiene la propiedad de conferir a la superficie del TO una basicidad que es útil para inhibir la deposición de carbón. A pesar de su buen rendimiento, los TO basados en níquel presentan una selectividad mayor hacia productos completamente oxidados (H_2O y CO_2) frente a los de oxidación parcial (H_2 y CO). Otras desventajas significativas de este tipo de materiales son los problemas de toxicidad y seguridad, además del envenenamiento que sufren en contacto con especies de azufre [18]. Por otra parte, los transportadores de oxígeno a base de hierro [12, 15, 17–22] presentan características prometedoras, principalmente por su baja tendencia a la formación de carbón y la elevada resistencia a la aglomeración, dos factores importantes para mantener la actividad a lo largo de los repetidos ciclos redox. Las grandes reservas naturales, el bajo precio y la resistencia a la formación de sulfuro o sulfato, los hacen adecuados para aplicaciones industriales. Además, los materiales a base de hierro presentan altos puntos de fusión y alta resistencia mecánica. Sin embargo, estos presentan varios inconvenientes, como su baja capacidad de almacenamiento de oxígeno y su baja reactividad frente a los combustibles gaseosos, especialmente para el metano. Por lo general, los TO a base de hierro se componen de óxido de hierro primario para el almacenamiento de oxígeno reticular y un soporte cerámico para mejorar la estabilidad redox y la actividad. El Fe_2O_3 es un material que se ha probado ampliamente para aplicaciones de chemical looping, pero a diferencia del NiO , los múltiples estados de oxidación del Fe le ofrecen ventajas únicas para la oxidación parcial del combustible cuando se combina con un diseño adecuado del reactor.

Los materiales basados en cobre [15, 19, 23–25] han sido ampliamente estudiados en la literatura debido a su capacidad de transporte de oxígeno, su baja toxicidad, su moderado costo y la alta reactividad tanto en ciclos de reducción como de oxidación. Además, éste no se ve significativamente afectado por las impurezas sulfurosas del combustible. Sin embargo, el principal problema de los materiales a base de cobre se basa en la aglomeración y sinterización que sufren a causa de su relativamente bajo punto de fusión, lo cual los hace inadecuados para operar a elevadas temperaturas. Desde el punto de vista de la reactividad, el costo, la estabilidad térmica y el medio ambiente, el óxido de manganeso [15, 26] se presenta con un gran potencial. Aunque el manganeso presenta una baja capacidad de transporte de oxígeno, sigue siendo mayor que la de los materiales a base de hierro. Además, presenta una elevada resistencia contra la aglomeración a altas temperaturas. Por otro lado, los múltiples estados de oxidación del mismo hacen que sus

óxidos (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4) presenten elevada actividad para reacciones redox. Sin embargo, se observa que el uso de materiales compuestos únicamente de óxidos de Mn puros presenta baja reactividad frente al CH_4 .

Al igual que el manganeso, el cobalto presenta varios estados de oxidación, lo cual es positivo para el proceso redox. Entre los posibles óxidos metálicos para la tecnología de chemical looping, el cobalto [13, 26–28] muestra la mayor capacidad de transporte de oxígeno, además de una alta temperatura de fusión y elevadas velocidades de reacción. La principal desventaja de los materiales a base de cobalto son los efectos negativos sobre la salud y el elevado costo, lo cual limita su aplicación en operaciones a gran escala. Por último, los transportadores de oxígeno basados en cerio [15, 29, 30] son unos de los óxidos más atractivos ya que las vacancias de oxígeno pueden formarse y eliminarse rápidamente en un amplio rango de temperaturas de trabajo, lo que permite una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno mejorando el rendimiento de las reacciones. Los catalizadores basados en cerio presentan una gran resistencia a la formación de coque y tienen propiedades redox únicas. Gracias a su gran capacidad redox, la ceria es el óxido más interesante en el CL-POX.

Como se ha expuesto anteriormente, los óxidos metálicos simples presentan múltiples limitaciones tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético y de estabilidad. En este sentido, en los últimos años, se ha explorado el efecto de la combinación de varios metales como una técnica útil para mejorar las características de los transportadores de oxígeno. En esta línea, los óxidos metálicos mixtos han sido ampliamente estudiados para su uso en esquemas chemical looping en la búsqueda de obtener mejores actividades, mayor resistencia mecánica, mayor selectividad a gas de síntesis y minimizar la deposición de carbón [12]. La combinación de iones modifica la movilidad del oxígeno, incrementa la capacidad de almacenamiento del mismo y permite mejorar la estabilidad térmica de los materiales.

2. Caso de estudio: Análisis termodinámico del MnWO_4 como transportador de oxígeno

2.1 MnWO_4

Diversos autores han reportado que los óxidos de tungsteno presentan un gran potencial para ser empleados en las tecnologías de chemical looping debido a su abundancia en la Tierra, su estabilidad física y su elevado potencial anti-sinterización dado el elevado punto de fusión del tungsteno metálico que le provee la estabilidad necesaria para soportar los repetidos ciclos redox [31]. Cálculos termodinámicos han demostrado que estos óxidos tienen una elevada selectividad a gas de síntesis, pero presentan como inconveniente la baja reducibilidad y reactividad con el metano, además de que las temperaturas de reacción requeridas son elevadas. Sin embargo, se ha reportado que la incorporación de otra especie permite modificar el seno y la superficie de estos materiales para debilitar el enlace W-O y de esta manera incrementar la disponibilidad del oxígeno reticular y la capacidad de activación del metano [32].

Por otro lado, se conoce que el manganeso tiene una gran capacidad de almacenamiento de oxígeno y una resistencia elevada a la aglomeración a altas temperaturas [5]. Los óxidos de manganeso son activos en varias reacciones de oxidación y reducción y además pueden

utilizarse como catalizadores para la oxidación del metano [8]. Además, diferentes autores reportan que el manganeso potencia las propiedades redox de los catalizadores al aumentar la movilidad del oxígeno superficial y reticular, además de mejorar el intercambio entre el oxígeno en fase gaseosa y el de red activando el oxígeno molecular [33–35].

2.2 Metodología: Análisis termodinámico

Para analizar la posibilidad de emplear un material como transportador de oxígeno, es esencial verificar su reacción con metano a diferentes temperaturas para asegurar la producción de gas de síntesis (H_2+CO), además de la reacción de regeneración del sólido agotado empleando un oxidante gaseoso, ya sea aire o vapor de agua. En este sentido, mediante el análisis termodinámico del sistema reactivo es posible establecer, en primera instancia, la factibilidad de emplear un determinado material en un esquema chemical looping.

En el presente trabajo, se estudió la posibilidad de emplear $MnWO_4$ como transportador de oxígeno. Cuando un sistema evoluciona a presión y temperatura constante lo hace disminuyendo su energía libre hasta alcanzar un valor mínimo en el equilibrio, lo cual permite determinar las composiciones alcanzadas, estableciendo un límite teórico para variables tales como conversión, rendimiento, etc. Además, un análisis de sensibilidad permite identificar las condiciones de temperatura de reacción y relación molar de los reactivos que favorecen el rendimiento a hidrógeno evitando la formación de carbón, así como los requisitos para la regeneración del material.

El valor de la energía libre de Gibbs para un sistema multicomponente puede representarse mediante la Ecuación 1, en función de los moles de cada componente (n_i), el potencial químico (μ_i) y la actividad (a_i).

$$G = \sum_i^N n_i \mu_i = \sum_i^N n_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \quad \text{Ec. (1)}$$

Para un sistema heterogéneo como el considerado, con componentes en fase sólida y gaseosa, trabajando a presión atmosférica y haciendo las simplificaciones de gas ideal y actividad unitaria para los componentes sólidos, la expresión anterior se transforma en la Ecuación 2.

$$G = \sum_i^{N_{\text{gas}}} n_i \left[\Delta g_{f,i}^\circ + RT \ln \left(\frac{n_i}{n_{\text{gas}}} \right) \right] + \sum_i^{N_{\text{sol}}} n_i \Delta g_{f,i}^\circ \quad \text{Ec. (2)}$$

Por lo tanto, teniendo en cuenta además los balances de materia de los elementos (Ecuación 3), los moles n_i que minimicen esta expresión, serán aquellos que determinen la composición de equilibrio.

$$\sum_i^N n_i \alpha_{i,k} = A_k \quad \text{Ec. (3)}$$

Para resolver el problema de minimización, deben definirse las especies químicas que pueden estar presentes en el equilibrio. La selección de especies sólidas se basó en lo

reportado en la literatura para reacciones de oxidación-reducción del Mn y W [36–38]. En el caso del reactor de combustible donde tiene lugar la producción de gas de síntesis, las especies consideradas para la fase gaseosa fueron H_2 , CO , CO_2 , H_2O y CH_4 mientras que para la fase sólida las especies definidas fueron $MnWO_4$, W , Mn , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , WO_2 , WO_3 y C .

A partir de los resultados de la etapa de reducción, se estudió la regeneración de los sólidos obtenidos. Para la fase sólida se consideraron las especies metálicas y sus correspondientes óxidos: W , Mn , $MnWO_4$, MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , WO_2 y WO_3 . Para la fase gaseosa, las especies definidas fueron O_2 y N_2 cuando se utiliza aire como oxidante, mientras que en el caso de emplear H_2O , las especies consideradas fueron H_2O e H_2 .

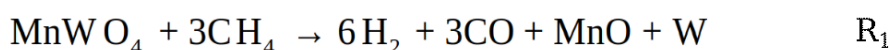
Las propiedades termodinámicas requeridas para el cálculo fueron obtenidas de la bibliografía [39–42] o en su defecto, calculadas a partir del método predictivo para sólidos inorgánicos reportado por Mostafa et.al [43, 44].

2.3 Resultados y discusión

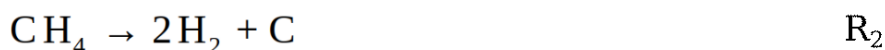
Dado que el proceso implica dos pasos de reacción, el análisis termodinámico se realizó en dos etapas, considerando en primera instancia el reactor de combustible, es decir, las reacciones del CH_4 y el $MnWO_4$, y posteriormente el reactor de regeneración, donde se realiza la re-oxidación de los sólidos resultantes empleando una corriente de aire o de vapor de agua. En ambos casos, la temperatura de reacción se varió en el rango 500-1000°C.

Reactor de combustible

En el caso del reactor de combustible, los moles de CH_4 se mantuvieron fijos en 3, mientras que los de $MnWO_4$ se variaron entre 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,25, 1,50, 1,75 y 2 moles. Se observó que en todos los casos analizados los productos sólidos de la reducción del $MnWO_4$ fueron únicamente MnO y W en iguales cantidades molares. En base a esto, se definió la oxidación parcial de CH_4 para producir H_2 y CO dada por la reacción R_1 , con una relación molar $CH_4:MnWO_4=3:1$ como la estequiométrica.



Otra posible reacción en la etapa de conversión del CH_4 está dada por la descomposición del mismo de acuerdo con R_2 .



Teniendo en cuenta que la reacción objetivo (R_1) tiene una relación entre el CH_4 y el $MnWO_4$ de 3 a 1, cuando la cantidad de $MnWO_4$ es menor a 1, el sistema estará en defecto del TO, mientras que mayores cantidades implican exceso del mismo. Las composiciones de equilibrio obtenidas demuestran que la temperatura y la relación molar de los reactivos afectan significativamente a la respuesta del sistema en el reactor de combustible, permitiendo identificar dos zonas. Para interpretar estos resultados, en primer lugar, se analizó el comportamiento del ΔG de dichas reacciones con respecto a la temperatura. Se observó que la espontaneidad de las reacciones, asociada a un ΔG negativo, se presenta en

diferentes rangos. Por un lado, la descomposición de metano será espontanea para temperaturas superiores a 550°C, mientras que para la oxidación parcial esto ocurre a partir de 720°C.

En la primera zona, definida por debajo de 700°C, las variables muestran el mismo comportamiento independientemente de la relación molar de los reactivos, resultando en una baja conversión de MnWO_4 (Figura 4), siendo H_2 y C los productos principales (Figuras 5 y 6), indicando así que la reacción predominante es la descomposición del metano dada por R_2 . La segunda zona, definida por encima de 700°C, presenta un aumento abrupto de la conversión de MnWO_4 y el comportamiento del sistema se diferencia dependiendo de la cantidad inicial del mismo. Estos resultados son esperables ya que por encima de 720°C la reducción del MnWO_4 se vuelve espontánea lo que se traduce en diferentes rendimientos, selectividades y conversiones de reactivo en función de la relación $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$.

Un análisis detallado muestra que mayores temperaturas favorecen la conversión de CH_4 (Figura 3), alcanzando valores superiores al 80% a 700°C. Luego, por encima de 700°C, los mayores valores de conversión se logran en exceso del TO, alcanzando un 95% a 775°C y conversión completa a temperaturas superiores a 850°C. Sin embargo, a la misma temperatura la relación estequiométrica presenta un 95% de conversión de CH_4 .

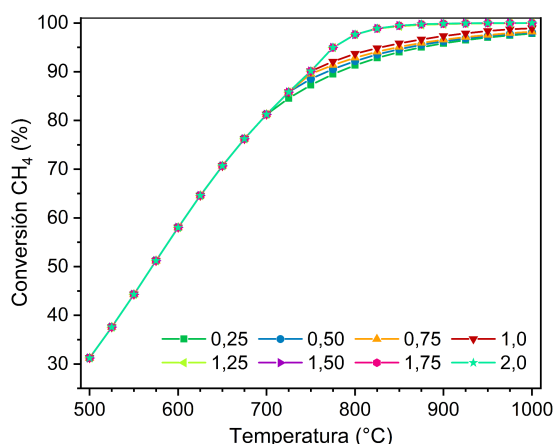


Figura 3. Conversión de CH_4 en función de la temperatura para diferentes cantidades de MnWO_4 .

Respecto al MnWO_4 se observa baja conversión a menores temperaturas (zona 1). Luego, en el intervalo de temperaturas 650-750°C se produce un aumento abrupto de la conversión de MnWO_4 (Figura 4), consistente con la espontaneidad de R_1 .

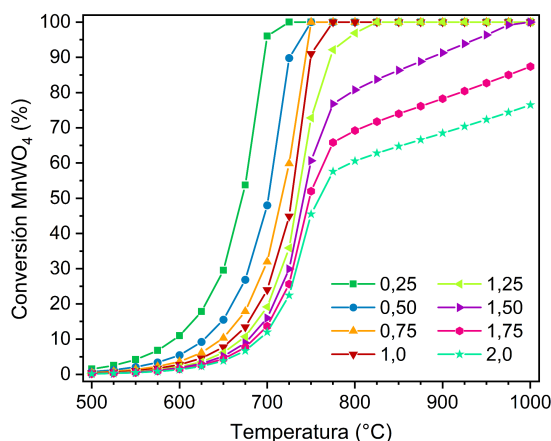


Figura 4. Conversión de MnWO_4 en función de la temperatura para diferentes cantidades de MnWO_4 .

En relación con el rendimiento a H_2 , la Figura 5 muestra que éste se ve favorecido al aumentar la temperatura hasta 800°C , alcanzando valores del 90%. Para temperaturas superiores, en exceso de $MnWO_4$ se obtienen menores rendimientos de H_2 . Sin embargo, pequeños excesos del TO no reducen significativamente el rendimiento hacia H_2 . Por el contrario, cuando las cantidades son muy superiores a las estequiométricas, se produce una disminución en el rendimiento a H_2 debido a la formación de H_2O como producto de la oxidación total del CH_4 que se ve termodinámicamente favorecida a mayores temperaturas. En los demás casos, para proporciones estequiométricas o incluso subestequiométricas, el rendimiento a H_2 aumenta en todo el rango de temperaturas analizado.

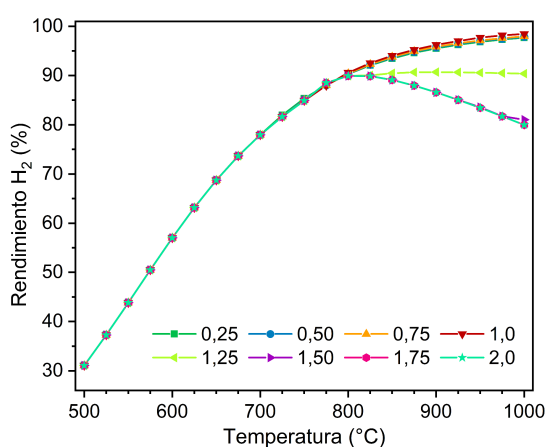


Figura 5. Rendimiento a H_2 en función de la temperatura para diferentes cantidades de $MnWO_4$.

De las Figuras 3 y 5 se observa que, por encima de 700°C , las relaciones estequiométrica y subestequiométrica de reactivos alcanzan un nivel similar de conversión de CH_4 y rendimiento a H_2 . Sin embargo, la principal diferencia radica en las reacciones implicadas, ya que en el caso estequiométrico la reacción predominante sería R_1 ,

mientras que en el subestequiométrico, sería R_2 , lo que se verifica por la cantidad de carbón formado en cada caso. Teniendo esto en cuenta, además de maximizar la producción de H_2 , es crítico evitar la formación de carbón para prevenir la desactivación del sólido y la formación de CO_2 en el reactor de regeneración como resultado de las reacciones de gasificación con los agentes oxidantes. Sin embargo, la deposición de carbón es significativa en una gran parte del rango analizado, como se ilustra en la Figura 6. Se puede identificar una región compatible con la zona 1 en la que, independientemente de la cantidad de $MnWO_4$, la formación de carbón aumenta con la temperatura hasta 675°C , alcanzando un 68% de deposición de carbón. Estos resultados también son coherentes con el ΔG de las reacciones analizadas, ya que la cantidad de $MnWO_4$ presente no afecta a la distribución de productos obtenida hasta 700°C . Cuando el TO está en defecto, la deposición de carbón es significativa en todo el rango de temperaturas alcanzando valores estables a 800°C de 24, 47 y 71%, correspondientes a 0,75, 0,50 y 0,25 moles de $MnWO_4$, respectivamente, lo que asegura que la reacción que gobierna el sistema en estos casos es la descomposición del CH_4 . Por otro lado, para la relación estequiométrica y mayores cantidades de TO, la deposición de carbón disminuye constantemente después de 675°C , alcanzando finalmente el 5% a 775°C para el primer caso, mientras que en exceso de $MnWO_4$ a partir de esta temperatura ya no se produce la formación de carbón.

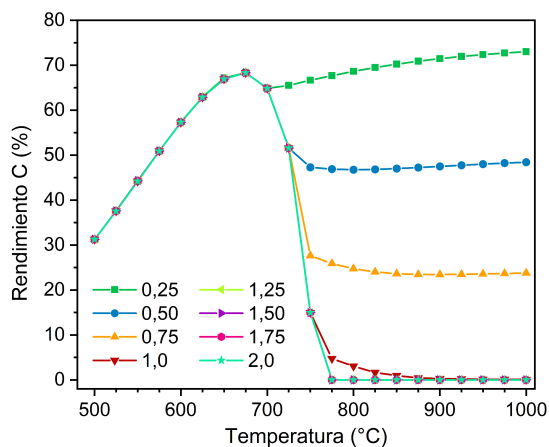


Figura 6. Rendimiento a carbón en función de la temperatura para diferentes cantidades de MnWO_4 .

En resumen, la operación debe ser llevada a cabo a temperaturas superiores a 720°C para garantizar la reducción del sólido transportador de oxígeno. Las bajas temperaturas o las relaciones de reactivos por debajo de la estequiométrica tienen un efecto perjudicial debido a la formación de carbón. La relación estequiométrica $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4=3:1$ da lugar a una elevada conversión de CH_4 y rendimiento a H_2 , pero la

formación de carbón se evita para temperaturas cercanas a 1000°C . Por el contrario, si se prioriza una temperatura de reacción menor, pueden utilizarse cantidades superiores de MnWO_4 a 775°C para producir un rendimiento similar de H_2 sin formación de carbón. Por otro lado, si se antepone la conversión de CH_4 , temperaturas superiores a 850°C pueden conducir a una conversión del 100%, aunque esto puede afectar negativamente los rendimientos a H_2 y CO hacia productos totalmente oxidados.

Por ejemplo, a 775°C se obtienen los resultados mostrados en la Figura 7. Mientras que para la relación estequiométrica aún se observa la formación de carbón menor al 10%, en exceso de MnWO_4 esta es nula, obteniéndose elevados valores de conversión de CH_4 (95%) y una selectividad a H_2 levemente inferior ($\sim 93\%$), con una relación H_2/CO cercana a 2.

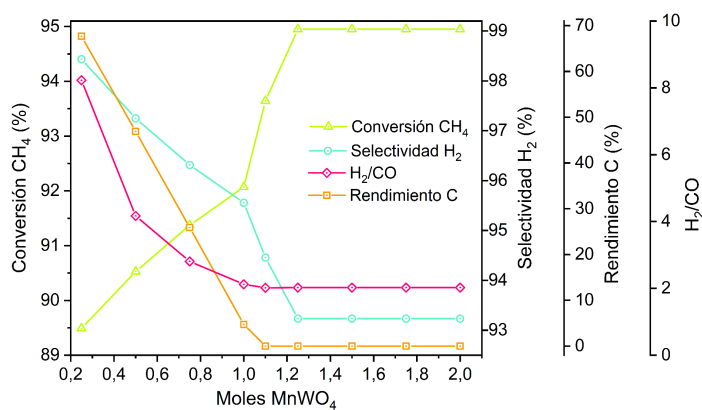


Figura 7. Conversión de CH_4 ; Selectividad a H_2 ; Rendimiento a carbón; Relación H_2/CO , a 775°C en función del número de moles de MnWO_4 en la alimentación.

Reactor de regeneración

En base a los resultados obtenidos en la etapa anterior, se realizó el análisis de la regeneración de los compuestos sólidos resultantes de la reducción del MnWO_4 , es decir el W y el MnO , considerando 1 mol de cada uno en la alimentación al reactor. Para la regeneración con aire, se utilizaron 0,5, 1, 1,5, 2 y 3 moles de O_2 (como parte de una

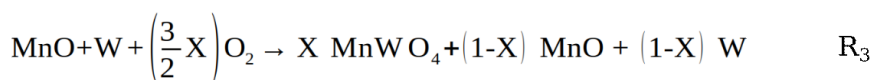
corriente de aire con 21% de O₂ y 79% de N₂), mientras que para el H₂O se analizaron variaciones con 1, 1,5, 3, 4,5 y 6 moles.

El aspecto más importante de la regeneración del TO es asegurar la oxidación completa de los compuestos sólidos resultantes de la etapa de reducción a MnWO₄, de manera de recuperar el material de partida. Por otra parte, dado que el reactor de regeneración proporciona el calor necesario para las reacciones endotérmicas del reactor de combustible, el ΔH de las reacciones de re-oxidación y la elección de la temperatura de funcionamiento del reactor tienen una importancia significativa, ya que la evaluación completa del sistema implica la operación autotérmica del mismo, lo cual es una de las principales ventajas de este esquema. En este sentido, la reacción de regeneración empleando H₂O tiene un ΔH sustancialmente menor en comparación con la regeneración con O₂ (-189,5 kJ/mol vs -915,0 kJ/mol). Así pues, aunque el uso de H₂O como oxidante genera una corriente de H₂ adicional, existen algunos inconvenientes respecto al balance energético que deben ser tenidos en cuenta.

Regeneración con aire

Se analizó la termodinámica del proceso de regeneración utilizando una corriente de aire. Aunque el N₂ es inerte y no interviene en la estequiometría de las reacciones, se incluyó en el cálculo del equilibrio termodinámico debido a su papel como diluyente, lo cual influye en el valor global de la energía libre del sistema.

Se observa que en el rango estudiado, el porcentaje de óxido regenerado no se modifica con la temperatura y que solo depende de la cantidad de O₂ presente en la alimentación. Los resultados indican que la oxidación completa a MnWO₄ se produce cuando los moles de O₂ igualan o superan la estequiometría dada por la ecuación R₃ con X=1, es decir 1,5 moles de O₂ por cada mol de especies reducidas. En defecto de O₂, sólo una fracción de los sólidos forma MnWO₄ a través de la reacción R₃ con X<1. Por otro lado, se observa que mayores cantidades de aire no afectan al equilibrio del sistema y el exceso del mismo se obtiene simplemente en el efluente gaseoso.



La Figura 8 presenta la distribución de productos obtenida para la regeneración de 1 mol de MnO y 1 mol de W, en función de los moles de O₂.

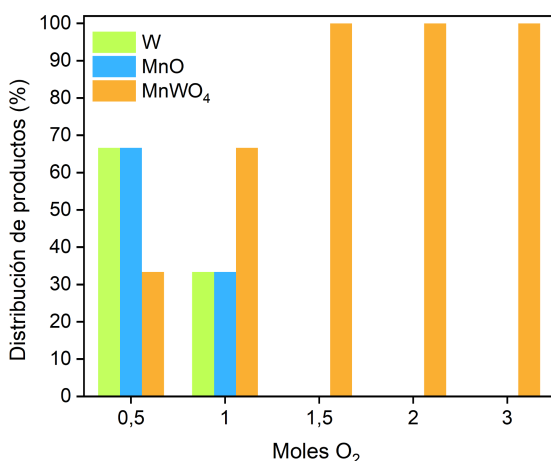
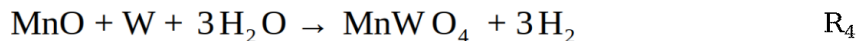


Figura 8. Distribución de productos en la regeneración con aire en función del número de moles de O₂ en la alimentación para el rango 500-1000°C.

Regeneración con H₂O

En el caso de emplear H₂O como agente oxidante, se encontró que la regeneración completa requiere un exceso de H₂O (más de 3 moles de acuerdo a la reacción R₄).



A diferencia del caso anterior, el aumento de la temperatura da lugar a una reducción en las cantidades de MnWO₄ obtenidas (Figura 9). Sin embargo, cuando hay un exceso suficiente de H₂O, la temperatura no tiene ningún efecto sobre la regeneración del TO.

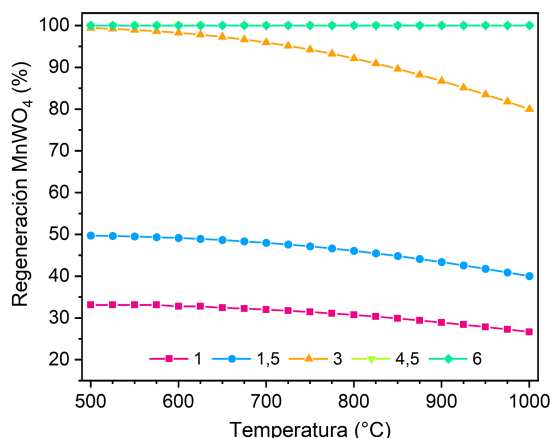


Figura 9. MnWO₄ regenerado en función de la temperatura para diferentes números de moles de H₂O en la alimentación.

El rendimiento a H₂ durante el proceso de regeneración es directamente proporcional a la conversión de H₂O (Figura 10), ya que es el único producto gaseoso obtenido de la reacción R₄. Como se ha indicado anteriormente, dado que para conseguir una regeneración completa del TO es necesario un exceso de H₂O, esto se traduce en una disminución de la fracción molar de H₂ debido a su dilución con H₂O.

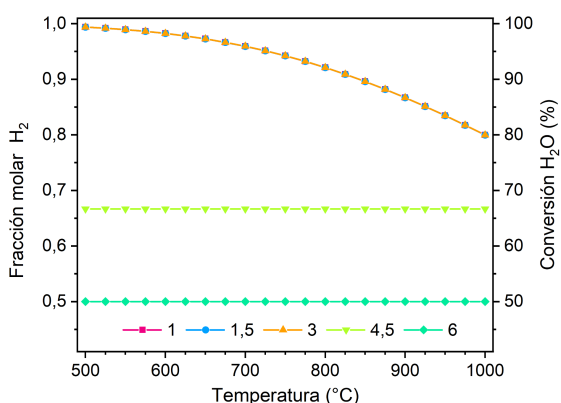


Figura 10. Fracción molar de H₂; Conversión de H₂O en función de la temperatura para diferentes números de moles de H₂O en la alimentación.

Conclusiones

El hidrógeno se presenta como una parte fundamental de la transición hacia un sistema energético sostenible y limpio. Sin embargo, el rendimiento medioambiental del mismo depende en gran medida de la materia prima y los procesos que le da origen. En este sentido, el chemical looping se considera una tecnología emergente para la producción de hidrógeno y gas de síntesis a partir de CH_4 , cuya principal ventaja es la ausencia de contacto directo del combustible y el oxidante mediante la reacción de un sólido que permite el intercambio de oxígeno de su estructura. Esto permite que el calor necesario para convertir el CH_4 en H_2 y CO se suministre de manera interna sin una costosa separación de oxígeno y evitando la mezcla de aire con gases combustibles que contengan carbono. Una cuestión clave en este esquema involucra la elección de un material transportador de oxígeno adecuado según sus características de oxidación y reducción, las cuales pueden ser abordadas en primera instancia a partir del análisis termodinámico del sistema reactivo. Esto permite, además, comprender el comportamiento del sistema en relación con dos variables operativas: la temperatura y la relación molar de los reactivos. En este caso, el análisis para el MnWO_4 abordado a partir del método de minimización de la energía libre de Gibbs permitió establecer que temperaturas mayores a 775°C y una relación $\text{CH}_4:\text{MnWO}_4$ superior a la estequiométrica son necesarias para evitar la deposición de carbón, lo cual conduce a un elevado rendimiento a H_2 y conversión de CH_4 , superiores al 90% y 95% respectivamente. Por otro lado, para garantizar la oxidación completa del sólido, durante la regeneración con aire es necesario utilizar cantidades estequiométricas de O_2 , mientras que para la regeneración empleando H_2O se requiere un exceso de la misma. Además, en este último caso, las altas temperaturas son desfavorables.

Al adquirir una comprensión superior de la termodinámica del sistema, es posible establecer rangos de operación beneficiosos, los cuales deben ser luego ajustados teniendo en cuenta factores adicionales como la cinética, las limitaciones difusionales y térmicas, y la estabilidad del material.

Los retos futuros en este campo incluyen la integración del balance energético en el análisis para definir las condiciones que, además de maximizar la producción de hidrógeno, permitan el funcionamiento autotérmico o minimicen el aporte externo de energía. Estos factores están estrechamente relacionados porque la relación de reactivos puede modificarse cambiando la tasa de recirculación del transportador de oxígeno, que a su vez afecta a la transferencia de calor entre los dos reactores.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue posible gracias a los fondos recibidos del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET- PIP 0386) y la Universidad Nacional de La Plata (UNLP-I248). Juliana López van der Horst agradece la beca doctoral otorgada por el CONICET.

Referencias

- [1] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, and D. Hissel, "Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 146, no. June 2020, p. 111180, 2021.
- [2] G. Diglio, P. Bareschino, E. Mancusi, and F. Pepe, "Novel quasi-autothermal hydrogen production process in a fixed-bed using a chemical looping approach: A numerical study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 22, pp. 15010–15023, 2017.
- [3] Z. Chehade, C. Mansilla, P. Lucchese, S. Hilliard, and J. Proost, "Review and analysis of demonstration projects on power-to-X pathways in the world," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 51, pp. 27637–27655, 2019.
- [4] IRENA, "International Renewable Energy Agency," 2023.
- [5] I. Alirezaei, A. Hafizi, and M. R. Rahimpour, "Syngas production in chemical looping reforming process over ZrO₂ promoted Mn-based catalyst," *J. CO₂ Util.*, vol. 23, no. December 2017, pp. 105–116, 2018.
- [6] U.S. Energy Information Administration, "International Energy Outlook 2021," Washington DC, 2021.
- [7] K. Chau, A. Djire, and F. Khan, "Review and analysis of the hydrogen production technologies from a safety perspective," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 29, pp. 13990–14007, 2022.
- [8] E. R. Stobbe, B. A. De Boer, and J. W. Geus, "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Promotive effect of Bi component on propane partial oxidation over," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 148–149, no. 3, pp. 1557–1566, 2013.
- [9] M. A. Pans, A. Abad, L. F. De Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, and J. Adánez, "Optimization of H₂ production with CO₂ capture by steam reforming of methane integrated with a chemical-looping combustion system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 27, pp. 11878–11892, 2013.
- [10] S. S. Bharadwaj and L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 42, no. 2–3, pp. 109–127, 1995.
- [11] Y. De Vos, M. Jacobs, P. Van Der Voort, I. Van Driessche, F. Snijkers, and A. Verberckmoes, "Development of stable oxygen carrier materials for chemical looping processes—A review," *Catalysts*, vol. 10, no. 8, p. 926, 2020.
- [12] M. Tang, L. Xu, and M. Fan, "Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review," *Appl. Energy*, vol. 151, pp. 143–156, 2015.
- [13] M. R. Quddus, M. M. Hossain, and H. I. De Lasa, "Ni based oxygen carrier over γ -Al₂O₃ for chemical looping combustion: Effect of preparation method on metal support interaction," *Catal. Today*, vol. 210, pp. 124–134, 2013.
- [14] L. Silvester, A. Antzara, G. Boskovic, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, and D. B. Bukur, "NiO supported on Al₂O₃ and ZrO₂ oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 24, pp. 7490–7501, 2015.
- [15] R. Ramezani, L. Di Felice, and F. Gallucci, "A review of chemical looping reforming technologies for hydrogen production: recent advances and future challenges," *J. Phys. Energy*, 2023.
- [16] M. A. Nieva, M. M. Villaverde, A. Monzón, T. F. Garetto, and A. J. Marchi, "Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 235, pp. 158–166, 2014.
- [17] U. S. Mohanty, M. Ali, M. R. Azhar, A. Al-Yaseri, A. Keshavarz, and S. Iglauer, "Current advances in syngas (CO + H₂) production through bi-reforming of methane using various catalysts: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 65, pp. 32809–32845, 2021.
- [18] J. Adanez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayan, and L. F. De Diego, "Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 215–282, 2012.
- [19] S. Nasr and K. P. Plucknett, "Kinetics of iron ore reduction by methane for chemical looping combustion," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 2, pp. 1387–1395, 2014.
- [20] C. Lu *et al.*, "Thermodynamic evolution of magnetite oxygen carrier via chemical looping reforming of methane," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 85, no. July 2020, p. 103704, 2021.

- [21] Z. Yu *et al.*, "Iron-based oxygen carriers in chemical looping conversions: A review," *Carbon Resour. Convers.*, vol. 2, no. 1, pp. 23–34, 2019.
- [22] N. Deshpande, A. Majumder, L. Qin, and L. S. Fan, "High-pressure redox behavior of iron-oxide-based oxygen carriers for syngas generation from methane," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 3, pp. 1469–1478, 2015.
- [23] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, and J. Celaya, "Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 1–2, pp. 533–549, 2007.
- vol. 42, no. 22, pp. 15010–15023, 2017.
- [24] G. Liu and G. Lisak, "Cu-based oxygen carriers for chemical looping processes: Opportunities and challenges," *Fuel*, vol. 342, no. October 2022, p. 127828, 2023.
- [25] C. R. Forero, P. Gayán, F. García-Labiano, L. F. de Diego, A. Abad, and J. Adánez, "Effect of gas composition in Chemical-Looping Combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of sulphur," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 4, no. 5, pp. 762–770, 2010.
- [26] A. Nandy, C. Loha, S. Gu, P. Sarkar, M. K. Karmakar, and P. K. Chatterjee, "Present status and overview of Chemical Looping Combustion technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, pp. 597–619, 2016.
- [27] S. Abuelgasim, W. Wang, and A. Abdalazeez, "A brief review for chemical looping combustion as a promising CO₂ capture technology: Fundamentals and progress," *Sci. Total Environ.*, vol. 764, p. 142892, 2021.
- [28] M. M. Hossain and H. I. de Lasa, "Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations-a review," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 18, pp. 4433–4451, 2008.
- [29] D. Li *et al.*, "Enhanced CH₄ and CO Oxidation over Ce_{1-x}Fe_xO₂-Hybrid Catalysts by Tuning the Lattice Distortion and the State of Surface Iron Species," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 21, pp. 19227–19241, 2019.
- [30] P. Min, S. Zhang, Y. Xu, and R. Li, "Enhanced oxygen storage capacity of CeO₂ with doping-induced unstable crystal structure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 448, pp. 435–443, 2018.
- [31] J. H. Kwak, G. Y. Han, and K. J. Yoon, "Zirconia-supported tungsten oxides for cyclic production of syngas and hydrogen by methane reforming and water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 20, pp. 8293–8305, 2013.
- [32] S. Chen, L. Zeng, H. Tian, X. Li, and J. Gong, "Enhanced Lattice Oxygen Reactivity over Ni-Modified WO₃-Based Redox Catalysts for Chemical Looping Partial Oxidation of Methane," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 5, pp. 3548–3559, 2017.
- [33] D. Kiani, S. Sourav, J. Baltrusaitis, and I. E. Wachs, "Oxidative Coupling of Methane (OCM) by SiO₂-Supported Tungsten Oxide Catalysts Promoted with Mn and Na," *ACS Catal.*, vol. 9, no. 7, pp. 5912–5928, 2019.
- [34] K. Zhao *et al.*, "Tungstate promoted CaMnO₃-based core-shell redox catalysts for efficient chemical looping oxidative coupling of methane," *J. Energy Inst.*, vol. 105, no. September, pp. 273–281, 2022.
- [35] Z. Jiang, H. Gong, and S. Li, "Methane activation over Mn₂O₃-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst and oxygen spillover," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 112, no. 931, pp. 481–490, 1997.
- [36] Q. Zafar, A. Abad, T. Mattisson, B. Gevert, and M. Strand, "Reduction and oxidation kinetics of Mn₃O₄/Mg-ZrO₂ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 23, pp. 6556–6567, 2007.
- [37] J. H. Kwak, G. Y. Han, J. W. Bae, and K. J. Yoon, "Tungsten oxides supported on nano-size zirconia for cyclic production of syngas and hydrogen by redox operations," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 6, pp. 961–971, 2014.
- [38] F. E. Sesen, "Practical reduction of manganese oxide," *J. Chem. Technol. Appl.*, vol. 01, no. 01, pp. 3–4, 2017.
- [39] D. W. Green and R. H. Perry, *Perry's Chemical engineers' handbook*, 8th ed. New York: McGraw-Hill, 1984.
- [40] Materials Project, "Materials Explorer." <https://materialsproject.org/>
- [41] Elsevier, "Knovel." <https://app.knovel.com/kn> (accessed Mar. 03, 2023).
- [42] Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), "NIST Webbook." <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed Mar. 03, 2023).
- [43] A. T. M. Golam Mostafa, J. M. Eakman, and S.

L. Yarbrow, "Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 12, pp. 4577-4582, Dec. 1995.

[44] A. T. M. Golam Mostafa, J. M. Eakman, M. M. Montoya, and S. L. Yarbrow, "Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 343-348, 1996.

AUTORES

oooooooooooo

Francisco Pompeo Juliana López van der Horst

CINDECA-UNLP CINDECA-UNLP

Departamento de Ingeniería Química Departamento de Ingeniería Química

Calle 50 N° 184 - La Plata, Argentina Calle 50 N° 184 - La Plata, Argentina

francisco.pompeo@ing.unlp.edu.ar juliana.lopez@ing.unlp.edu.ar

Doctor en Ingeniería (UNLP). Ingeniería Química (UNLP)

Profesor Titular Cátedras Introducción a la Jefa de Trabajos Prácticos de las cátedras
Ingeniería Química y Laboratorio de Termodinámica de Ingeniería Química I y II
Ingeniería Química.

Investigador CONICET. Becaria doctoral CONICET (doctorado en
ingeniería)

Director Ejecutivo y Director de Carrera
Ingeniería Química (UNLP).

Purificación de H₂ mediante la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX) utilizando catalizadores bimetálicos Pt-Fe/Al₂O₃

Hernán P. Bideberripe, Guillermo J. Siri y Mónica Laura Casella

Resumen

La utilización de H₂ como alimentación en celdas de combustible tipo PEM exige una concentración de CO en esa corriente por debajo de 10 ppm para un funcionamiento eficiente de las mismas. En este sentido, la oxidación selectiva del CO a CO₂ (CO preferential oxidation, CO-PROX) aparece como el camino más adecuado para purificar la corriente de hidrógeno generado por reformado.

En este capítulo, se presentan y discuten resultados de la actividad y selectividad de tres series de catalizadores de Pt soportados en γ -Al₂O₃ y modificados con Fe preparados usando diferentes metodologías: (i) el Fe se añade como promotor sobre un catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃; (ii) el Fe es primeramente impregnado sobre el soporte γ -Al₂O₃, sobre el cual luego se deposita el Pt y (iii) catalizadores Pt-Fe soportados, preparados utilizando precursores de clústeres organometálicos obtenidos a partir de sales de Pt y Fe. Se emplearon diversas técnicas de caracterización para explicar la relación estructura-performance catalítica.

Palabras clave: Celdas de combustible; Hidrógeno; CO-PROX; Platino; Hierro; Catalizadores heterogéneos.

Abstract

The use of H₂ as a feed in PEM fuel cells requires a CO concentration in this stream below 10 ppm for efficient cell operation. In this sense, the most suitable way to purify the hydrogen stream generated by the reforming process seems to be the selective oxidation of CO to CO₂ (CO Preferential Oxidation, CO-PROX). This chapter presents and discusses the results of the activity and selectivity of three series of Pt catalysts supported on γ -Al₂O₃ and modified with Fe, prepared by different methods (i) by adding Fe as a promoter on a Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst, (ii) by first impregnating Fe on the γ -Al₂O₃ support and then depositing Pt on it, and (iii) by supported Pt-Fe catalysts prepared using metal-organic cluster precursors obtained from Pt and Fe salts. Several characterization techniques have been used for the elucidation of the catalytic structure-performance relationship.

Keywords: Fuel cells; Hydrogen; CO-PROX; Platinum; Iron; Heterogeneous catalysts.

1.Introducción

La comunidad científica está preocupada por el cambio climático debido a la emisión de gases de efecto invernadero procedentes principalmente, de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) utilizados para la producción de energía y su aplicación en la industria, el transporte, la electricidad y la calefacción. El CO_2 es el principal gas de efecto invernadero, pero también contribuyen el metano, los óxidos de nitrógeno y algunos compuestos orgánicos volátiles (COV). Sus principales consecuencias son el aumento de la temperatura global, del nivel del mar, de la concentración de gases nocivos, la acidificación de los océanos, la mayor frecuencia de fenómenos meteorológicos extremos y el deshielo de las regiones polares.

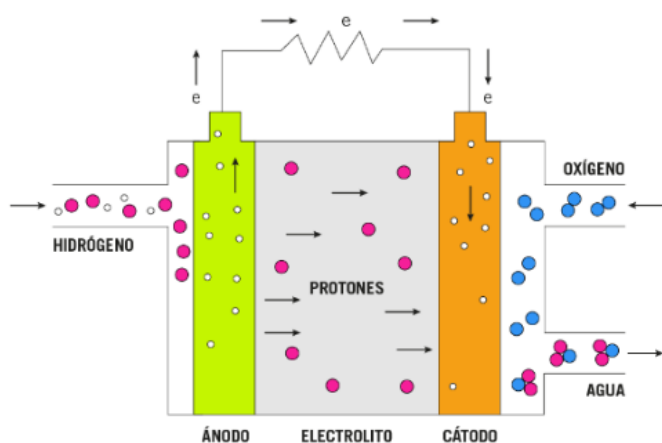
Se están estudiando métodos alternativos para obtener energía menos contaminante y más duradera, siendo las fuentes de energía renovables un punto clave. En este contexto, el H_2 es un vector energético estratégico y atractivo para descarbonizar los sectores responsables del calentamiento global, en particular en lo que se relaciona con la utilización de motores eléctricos alimentados con celdas de combustible, o "fuel cells" [1,2].

Las celdas de combustible son dispositivos que, mediante una reacción electroquímica entre un combustible y un comburente alimentados de forma continua a los respectivos electrodos, producen energía eléctrica. Estos equipos son capaces de aprovechar de manera más eficiente la energía química de los combustibles que los motores basados en ciclos termodinámicos [3,4]. Los principales tipos de pilas de combustible son las pilas de combustible alcalinas (AFC), las de membrana de electrolito polimérico (PEMFC), las de ácido fosfórico (PAFC), las de carbonato fundido (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC), todas ellas utilizan hidrógeno como combustible. Además, existen pilas de combustible de metanol directo (DMFC) que utilizan metanol como combustible [5].

Las temperaturas de funcionamiento de las pilas de combustible varían. Por ejemplo, MCFC y DMFC funcionan a temperaturas de entre 500 y 900°C, un valor alto en comparación con PAFC (180-220°C) y otras pilas de combustible (25-90°C). Estas temperaturas de funcionamiento hacen que sus aplicaciones sean diferentes. Las que operan a bajas temperaturas tienen aplicaciones a pequeña escala, como en vehículos, mientras que las demás pueden usarse en procesos de mayor escala comunes en la industria. De todas las pilas de combustible de baja temperatura una de las más prometedoras es la PEMFC debido a sus ventajas sobre otras pilas de combustible: una alta densidad de potencia, un arranque rápido y una eficiencia relativamente alta.

Como ilustración, en el Esquema 1 se muestra un diagrama de una celda PEMFC. El combustible hidrógeno se introduce continuamente en el compartimiento anódico donde se produce su oxidación liberando iones hidrógeno y electrones. Los electrones son forzados a moverse hacia el cátodo a través de un circuito externo, en tanto los iones hidrógeno se difunden a través de la membrana polielectrolítica hacia el cátodo. Por lo tanto, la membrana no sólo separa el ánodo del cátodo, sino que también actúa como un medio conductor de protones. En el cátodo se introduce el oxidante O_2 o aire. El oxígeno es reducido por los electrones procedentes del ánodo para formar O_2^- que se combinan con los H^+ para formar agua. Los productos finales de la reacción de la pila de combustible PEM son electricidad, agua y calor.

Debido a que actualmente la fuente más económica de hidrógeno es el reformado de hidrocarburos de bajo peso molecular, y que nuestro país cuenta con una extendida red de distribución de gas natural con numerosas bocas de expendio instaladas, una opción atractiva consiste en una combinación de celdas de combustibles con un sistema de reformado compacto en el propio vehículo.



Esquema 1. Diagrama de una pila de combustible tipo PEM que muestra los diferentes componentes de la misma.

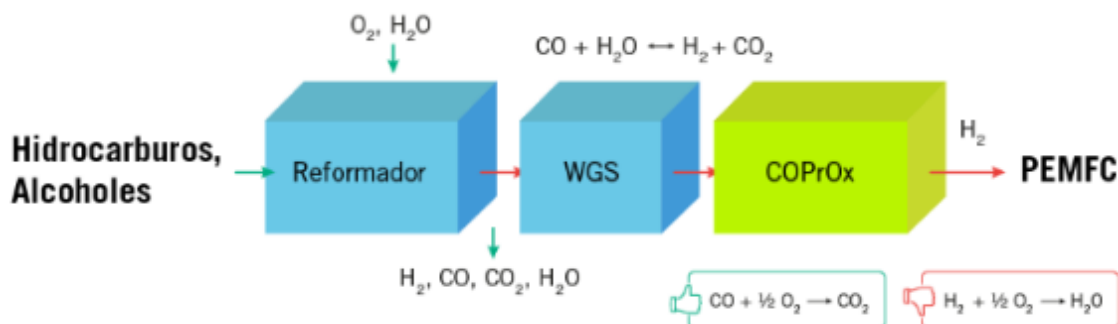
El problema que se presenta es que el hidrógeno, obtenido por este método, contiene una concentración del orden del 10% de CO. Este compuesto, a la temperatura de trabajo, se adsorbe fuertemente sobre los electrodos de las celdas de combustible tipo PEM que son de platino, lo que disminuye drásticamente la eficiencia de la celda. Este efecto genera la necesidad de disminuir la concentración de CO por debajo de las 10 ppm [6,7].

Para la purificación del hidrógeno, el gas efluente del reactor de reformado es tratado en una primera etapa por medio de la reacción de gas de agua WGSR ("Water Gas Shift Reaction"), la cual permite disminuir la concentración de CO a valores entre 0,1 y 1% [8], siendo necesaria luego una etapa de purificación con el fin de alcanzar las muy exigentes metas de contenido de CO. Entre las opciones para la segunda etapa de purificación se encuentran principalmente dos procesos catalíticos: la metanación y la oxidación selectiva (CO Preferential Oxidation CO-PROX) [6,8]. Esta última opción se considera como la más adecuada para la purificación de H₂ destinado a la alimentación de celdas de combustible tipo PEM en fuentes móviles.

A pesar de la aparente simplicidad de la reacción CO-PROX ($\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$), la complejidad puede aumentar fácilmente debido a reacciones secundarias, como la oxidación del hidrógeno ($\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$), y la reducción completa del CO a metano ($\text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$).

El **Esquema 2** muestra un diagrama de flujo de un procesador típico de pilas de combustible tipo PEM con una etapa de purificación del hidrógeno mediante el proceso CO-PROX.

Debido a la importancia de la reacción CO-PROX en la cadena de producción de H_2 , se han desarrollado y optimizado varios sistemas catalíticos con el objetivo de conseguir una alta actividad y selectividad a bajas temperaturas [9,10].



Esquema 2. Proceso de obtención y purificación de H_2 para alimentar una PEMFC.

Entre los catalizadores estudiados se destacan los basados en metales nobles, los cuales han sido estudiados intensivamente. Entre ellos, se han reportado investigaciones utilizando catalizadores basados en Pt, Ir, Ru, Rh, Pd y Au dispersos sobre varios soportes como SiO_2 , Al_2O_3 , USY, TiO_2 y óxidos mixtos de Ce y Zr [6,11-13]. Estos catalizadores resultan activos aún a bajas temperaturas en la oxidación de CO a CO_2 , actividad que se ve mejorada mediante la adición de diferentes promotores, como Sn, Ge, Fe, K, Na, Co [8,14-16]. Entre estos promotores, el hierro ha sido intensamente estudiado para los catalizadores de metales nobles debido a su muy buena performance, especialmente en el intervalo de temperaturas de 80-120 °C. Korotkikh y Farrauto [17] publicaron el primer estudio sobre catalizadores de PtFe soportados para la reacción CO-PROX. Estos autores reportaron que, con el agregado de hierro, la conversión de CO a 90°C aumentaba significativamente de 13,2% al 68,0% con una relación estequiométrica O_2/CO y una velocidad espacial bastante alta ($WHSV = 150\,000\,L\,g^{-1}\,h^{-1}$), pero la selectividad permanecía relativamente constante.

Watanabe y colab. [18] desarrollaron un catalizador de Pt-Fe/mordenita mediante un método de intercambio iónico cuya actividad fue muy superior a la de los catalizadores convencionales de Pt/ Al_2O_3 y Pt/mordenita. Los autores lograron una eliminación completa de CO con una selectividad del 100% mediante la adición de una cantidad estequiométrica de O_2 a partir de un reformado simulado a 80-150°C con una alta velocidad espacial del gas ($GHSV = \sim 80\,000\,h^{-1}$). La composición del catalizador con la mejor performance fue de 4 % en peso de Pt y 2 % en peso de Fe soportado sobre la mordenita. También se han estudiado en esta reacción catalizadores de Pt-Fe/mordenita depositados en monolitos cerámicos [19,20] y espumas metálicas con resultados prometedores. [21,22]. En general, sólo unos pocos catalizadores descritos en la literatura mostraron una actividad en la oxidación de CO y una selectividad elevada a baja temperatura que es crítica para las condiciones de funcionamiento de la PEMFC.

En este capítulo, se presenta un estudio de catalizadores de platino y platino-hierro en polvo en términos de actividad y selectividad para la oxidación selectiva de CO. Se utilizaron diversas técnicas de preparación de los catalizadores bimetalicos, generando sistemas en los que el Fe se añade como promotor sobre un catalizador de Pt y otros en los cuales el hierro es primeramente impregnado sobre el soporte $\gamma-Al_2O_3$, sobre el cual

luego se deposita el Pt. Finalmente, también se utilizaron catalizadores Pt-Fe soportados, preparados utilizando precursores de clústeres organometálicos obtenidos a partir de K_2PtCl_4 y $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ en relación estequiométrica. Se emplearon diversas técnicas de caracterización para explicar la relación estructura-performance catalítica.

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores

Para este estudio, se prepararon tres familias de catalizadores:

En la primera de ellas, denominada Pt/Al-FeX, inicialmente se modificó la alúmina empleada como soporte con Fe, y luego se depositó el Pt sobre este soporte modificado. La segunda familia se designó PtFeX/Al, y se obtuvo depositando Fe sobre un catalizador de Pt soportado sobre alúmina. Por último, se preparó una tercera familia de catalizadores obtenida a partir de complejos PtFe, que fue denominada PtFe(C)X/Al. En todos los casos, X simboliza la relación atómica Fe/Pt de cada catalizador.

Además, y a modo de comparación, fueron preparados y probados como catalizadores un catalizador monometálico de Pt soportado sobre alúmina (Pt/Al) y un soporte de alúmina modificado con Fe (Al-FeX).

2.1.1 Protocolo de preparación de los sistemas estudiados

Soporte: Se utilizó una $\gamma-Al_2O_3$ (Akso Chemie, $V_p = 0.63 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $S_{BET} = 266 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) la cual, previamente al depósito de los metales activos, fue calcinada en aire por un período de 4 h a 500°C con el fin de eliminar posibles impurezas orgánicas. A continuación, fue molida y tamizada para obtener partículas en el rango de malla entre 60 y 100 mesh.

Pt/Al-FeX: Sobre la $\gamma-Al_2O_3$ fueron depositadas diferentes cantidades de Fe a través del método de humedad incipiente utilizando soluciones acuosas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de concentración adecuada para obtener los valores de Fe deseados. El soporte y la solución fueron dejados en contacto durante 1 hora aproximadamente. Luego, el sólido fue secado a 120°C en estufa durante 24 horas y calcinado en aire a 300°C por 3 horas con el fin de transformar el nitrato en óxido de Fe.

A posteriori, se depositó sobre este sólido el platino mediante el método de intercambio iónico usando una solución de H_2PtCl_6 con la concentración adecuada para obtener 1 % Pt p/p. La solución fue dejada en contacto con el soporte por 24 horas, luego de las cuales fue separado el líquido sobrenadante. El sólido obtenido fue secado por otras 24 horas en estufa a 120°C , calcinado en aire a 500°C por 3 horas, y reducido con un caudal de $60 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ de corriente de H_2 a 500°C durante 2 horas. Luego de reducido, fue lavado con solución de NH_4OH de pH 10.4 y enjuagado con agua destilada hasta eliminar los iones cloruro, secado en estufa a 120°C por 24 horas, y nuevamente calcinado a 500°C en aire.

PtFeX/Al: El procedimiento de depósito de ambos metales activos (Pt y Fe) siguió los mismos pasos, pero en orden inverso. Primero fue depositado el Pt por intercambio iónico y sobre alícuotas de este sólido fue agregado Fe por impregnación a volumen de poro en diferentes concentraciones.

PtFe(C)X/Al: En estos catalizadores los metales activos fueron depositados mediante el uso de un complejo diseñado con la relación Fe a Pt deseada. Las soluciones de impregnación fueron preparadas a partir de una solución acuosa de K_2PtCl_4 y $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ en

relación estequiométrica. La solución resultante fue mantenida en agitación térmica a temperatura ambiente durante 24 horas para asegurar la homogeneidad de la mezcla. Al cabo de este tiempo se observó un cambio de color en la solución debido a la formación de un hexaciano complejo.

La denominación y la composición química de los diferentes sistemas preparados se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de los catalizadores ensayados

Nomenclatura según el método de preparación			% Pt (p/p)	% Fe (p/p)	Relación atómica Fe/Pt
Fe sobre Al_2O_3	Fe sobre Pt/ Al_2O_3	Depósito por complejos			
Pt/Al			1	0	-
Al-Fe200			0	5.73	-
Pt/Al-Fe005	PtFe005/Al	PtFe(C)005/Al	1	0.14	0.5
Pt/Al-Fe010	PtFe010/Al	PtFe(C)010/Al	1	0.29	1.0
Pt/Al-Fe020	PtFe020/Al	-	1	0.57	2.0
Pt/Al-Fe030	PtFe030/Al	-	1	0.86	3.0
Pt/Al-Fe050	PtFe050/Al	-	1	1.43	5.0
Pt/Al-Fe100	PtFe100/Al	-	1	2.86	10.0
Pt/Al-Fe200	PtFe200/Al	-	1	5.73	20.0

2.2 Caracterización del soporte y de los catalizadores

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 se obtuvieron con un equipo Micromeritics Accusorb 2100E desde -196°C hasta temperatura ambiente. Se aplicaron los modelos BET (Brunauer, Emmett y Teller) y BJH (Barrett, Joyner y Halenda) para determinar el área superficial específica (S_{BET}) y el volumen de los poros (V_p), respectivamente.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (Temperature-Programmed Reduction, TPR) se llevaron a cabo en un sistema de flujo convencional construido en nuestro laboratorio. El caudal de gas reactivo (5% H_2 equilibrado con Ar) fue de $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ utilizando 50 mg de muestra. La temperatura se elevó a una velocidad de 10°Cmin^{-1} desde temperatura ambiente hasta 800°C . El consumo de hidrógeno se controló mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés).

La distribución del tamaño de las partículas metálicas se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM), utilizando un instrumento JEOL 100 CX. Las muestras fueron molidas y dispersadas por ultrasonido en agua destilada. Para determinar la distribución del tamaño de partícula se midieron más de 200 partículas de Pt a partir de micrografías tomadas directamente de la pantalla utilizando las imágenes de campo claro. El tamaño medio de partícula se obtuvo a partir de la siguiente expresión (diámetro promedio volumen-área):

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

En donde n_i es el número de partículas de tamaño d_i .

Los espectros FTIR se registraron con un espectrofotómetro marca Bruker modelo Equinox 55 equipado con un Laser de He/Ne y un detector: DTGS. Las medidas se registraron en el rango del infrarrojo medio (4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1}) con una resolución de 2 cm^{-1} .

2.3 Ensayos de actividad

Las pruebas realizadas para comprobar la actividad catalítica en la reacción CO-PROX de cada uno de los catalizadores preparados, se realizaron en un reactor de vidrio de 6 mm de diámetro colocado en un horno eléctrico a presión atmosférica, y en el rango de entre 50 y 300°C. Se colocó una termocupla dentro del reactor, lo que permitió registrar la temperatura de reacción real. Otra termocupla estaba colocada en la pared del horno a modo de controlar la temperatura del reactor.

La reacción fue llevada a cabo sobre una muestra de 50 mg de catalizador alimentando un caudal total de 100 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ de mezcla reactiva con composición 0.97 % CO, 8.71 % He, 0.49 % O_2 , 15.85 % N_2 y 73.98 % H_2 . En estas condiciones, el oxígeno se encuentra en proporción estequiométrica con respecto al CO considerando la reacción de oxidación de este último.

Antes de ser sometidas a los ensayos de actividad, las muestras de catalizador fueron reducidas *in situ*. Este tratamiento fue llevado a cabo con un caudal de 60 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ de H_2 calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 500°C a razón de 10°C min^{-1} . Luego de esta reducción, el reactor fue enfriado manteniendo la corriente de H_2 hasta alcanzar 50°C, temperatura a partir de la cual fueron realizados los primeros ensayos de actividad catalítica. Los ensayos a diferentes temperaturas fueron realizados sobre una misma muestra de catalizador, comenzando desde las menores temperaturas en pasos de 50°C hasta llegar a la máxima temperatura. Luego de la serie de ensayos fue realizada una nueva medida a la temperatura en la que se obtuvo la máxima conversión a los fines de observar posibles desactivaciones.

Los gases de salida del reactor se analizaron mediante dos cromatógrafos de gases, uno equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) (Shimadzu GC-8A) y el otro con un detector de ionización de llama (FID) (Carlo Erba Fractovap serie 2150). El cromatógrafo con detector FID fue empleado para analizar las concentraciones de CH_4 , CO y CO_2 presentes en la corriente efluente del reactor. La separación de estos productos fue

llevada a cabo usando H_2 como gas portador en una columna rellena con Porapak Q de 60/80 mesh cuya longitud y diámetro interno fueron de 3,6 m y 1/8", respectivamente, a temperatura constante de 30°C. Luego de la separación, pero previamente a entrar al detector, los compuestos CO y CO_2 , en presencia de H_2 (carrier), fueron metanizados haciendo uso de un reactor de lecho fijo con un catalizador de $Ni/\gamma-Al_2O_3$ a 400°C. De esta manera, la cantidad de CO y la de CO_2 fueron determinadas por el detector de llama a través de las áreas de los picos de CH_4 generados por la hidrogenación de cada compuesto.

El cromatógrafo con detector de conductividad térmica (TCD) fue empleado para analizar las concentraciones de H_2 , He , O_2 , N_2 y CO , los que fueron separados por una columna de tamiz molecular 5A de 3 m de longitud y 1/8" de diámetro interno a 50°C utilizando Ar como gas portador.

A cada una de las temperaturas a la que fue evaluada la reacción fueron analizadas dos muestras con intervalos de media hora.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización del soporte y de los catalizadores

Las propiedades texturales de la $\gamma-Al_2O_3$, uno de los soportes modificado con hierro (Al-Fe200) y uno de los catalizadores preparados (PtFe200/Al) tomados como representativos de todos los sistemas estudiados, fueron analizadas mediante sortometría de N_2 . Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se ilustran en la Figura 1. Todas las muestras presentaron una isoterma de tipo IVa, de acuerdo a la clasificación de IUPAC, [23] correspondiente a sólidos mesoporosos. Una característica típica de estas isotermas es la meseta de saturación final de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión). Las isotermas de tipo IVa presentan un ciclo de histéresis debido a que el ancho de los poros excede un cierto ancho crítico que, para la adsorción de nitrógeno a -196°C, comienza a ocurrir para poros más anchos que ~ 4 nm [24].

A partir de los datos de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 obtenidas para las muestras seleccionadas se realizaron los cálculos de área específica y volumen de poros que se presentan en la Tabla 2. Estos resultados muestran que el agregado de 5.73 % de Fe sobre la alúmina (muestra Al-Fe200) provoca una disminución poco mayor al 10 % del área y del volumen de poros que presenta el soporte ($\gamma-Al_2O_3$), muy probablemente por bloqueo de una fracción de sus poros. La posterior adición de Pt al sistema (PtFe200/Al) no modifica sustancialmente estas características generando un sistema catalítico con un área superficial apropiada para su performance en la reacción en estudio.

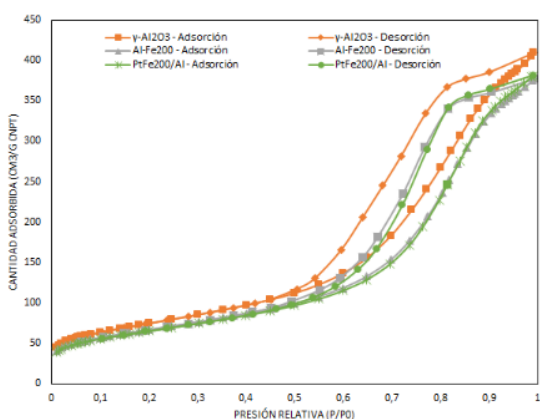


Figura 1 – Isotermas de adsorción y desorción de N_2 obtenidas para soporte $\gamma-Al_2O_3$, soporte modificado Al-Fe200 y catalizador PtFe200/A

Tabla 2. Área específica y volumen de poros

Catalizador	Área específica (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)
γ - Al_2O_3	266	0.63
Al-Fe200	237	0.58
PtFe200/Al	231	0.58

En la Figura 2 están representados los diagramas de consumo de hidrógeno en función de la temperatura obtenidos de los ensayos de reducción a temperatura programada sobre muestras de catalizador monometálico Pt/A, soportes de alúmina modificados con Fe (Al-FeX), catalizadores PtFeX/Al, y catalizadores Pt/Al-FeX.

En el diagrama TPR del catalizador monometálico de platino (Figura 2a) se observan cuatro picos de consumo de hidrógeno. Los tres primeros, a 150, 270 y 430°C, corresponden a la reducción de especies de platino altamente dispersas con diferentes grados de interacción con el soporte (muy probablemente PtO_2). Debido a que los catalizadores fueron reducidos a 500°C y reoxidados antes de ser sometidos a pruebas TPR, y considerando que los oxiclорuros de platino se eliminan a 400°C en atmósfera de hidrógeno [25], su presencia en el catalizador es poco probable. El pico restante a 715°C corresponde a la reducción de iones Al^{3+} superficiales de la alúmina. [26]. Los perfiles TPR de los soportes modificados Al-Fe030 y Al-Fe200 (Figura 2a) muestran la presencia de tres picos. En la muestra de Al-Fe030 estos picos aparecen a 390, 490 y 670°C, mientras que para el soporte de Al-Fe200 se observan a 330, 500 y 580°C (hombro). Los dos primeros picos corresponden a la reducción de óxidos de hierro, y su presencia implica que la reducción se realiza en dos pasos. Resultados obtenidos por diferentes autores [27] muestran que las etapas de reducción de Fe_2O_3 sobre Al_2O_3 son, en primera instancia, una reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y luego de Fe_3O_4 a FeO. Aunque el FeO es una fase metaestable del óxido de hierro, estos autores sugieren que se estabiliza mediante el soporte debido a la fuerte interacción Fe- Al_2O_3 . El pico de consumo de hidrógeno a alta temperatura corresponde a la reducción de óxidos de Fe y Al^{3+} superficial en estrecho contacto. Comparando los picos de reducción de las muestras de Al-Fe030 y Al-Fe200 se observa que, al aumentar la cantidad de Fe, el pico correspondiente a la segunda etapa de reducción de óxido de hierro aumenta en mayor medida que el correspondiente a la primera etapa, lo que sugiere que en el soporte Al-Fe200 se deposita una gran proporción de hierro en forma de espinela (Fe_3O_4). Además, la adición de hierro a la alúmina provoca que el pico de reducción del Al^{3+} superficial se desplace a una temperatura más baja [26]. Esto sugeriría que existe una fuerte interacción entre el Al_2O_3 y el hierro depositado sobre los soportes modificados.

A partir de los perfiles de reducción de temperatura programada de los catalizadores PtFeX/Al (Figura 2b) se puede ver que el platino tiene una marcada influencia en la reducibilidad de estos sistemas. Los catalizadores con menor contenido de hierro muestran cuatro picos de consumo de hidrógeno a 165, 290, 510 y 710°C para la muestra de PtFe010/Al y a 195, 280, 440 y 678°C para PtFe030/Al. Es evidente un desplazamiento del máximo del primer pico hacia temperaturas más altas. Por otro lado, los dos picos de alta temperatura muestran un cambio hacia temperaturas más bajas, hecho consistente

con lo observado en los soportes de Al-FeX. Finalmente, también se observa un aumento significativo en el consumo de hidrógeno en la región de bajas temperaturas (hasta 350°C) dependiendo de la concentración de Fe. Los catalizadores PtFe200/Al y PtFe100/Al tienen diagramas TPR similares, con sólo dos picos de consumo de hidrógeno. La primera, a 180°C, corresponde a una fase de hierro que interactúa fuertemente con el platino. Para este pico, se puede observar que a medida que aumenta la carga de hierro en el catalizador el área del pico también aumenta, lo que indica una mayor cantidad de Fe en contacto estrecho con Pt. El segundo pico, a 460°C, corresponde a la reducción de Al^{+3} superficial en contacto íntimo con hierro. En este caso, se observa que el pico sufre un importante corrimiento hacia menores temperaturas.

En lo que respecta a los diagramas de consumo de hidrógeno de la serie de catalizadores Pt/Al-FeX (Figura 2c), el Pt/Al-Fe010 presenta tres picos a 175, 470 y 710°C. El aumento del consumo de H_2 con respecto al catalizador Pt/Al observado para el primer pico está indicando que parte del hierro se reduce junto con el Pt, evidenciando una interacción significativa entre los dos metales. Si se compara el consumo de H_2 del primer pico del Pt/Al-Fe010 con el análogo del catalizador PtFe010/Al, se observa que este pico es mayor para la muestra de Pt/Al-Fe010, evidenciando que la cantidad de Fe en estrecho contacto con Pt es mayor en este último caso. El segundo pico del catalizador Pt/Al-Fe010 puede asociarse con la reducción de los óxidos de hierro depositados en la alúmina [26], y el tercero a la reducción de los iones Al^{+3} superficiales. Pt/Al-Fe030 es el único de los catalizadores estudiados en cuyo diagrama TPR solo se observan dos picos de consumo de H_2 , uno a 310°C y otro a 710°C. El primer pico se podría asignar a la reducción conjunta de óxidos de hierro y platino que tendría la composición de la aleación Pt_3Fe . El segundo pico de consumo de H_2 correspondería a la reducción de iones superficiales de Al^{+3} en estrecho contacto con el hierro. En los diagramas de TPR de los catalizadores Pt/Al-Fe100 y Pt/Al-Fe200 se pueden observar 4 picos de consumo de H_2 . Los dos primeros, a 190°C y un pequeño hombro a 265°C, se registran en los diagramas de ambos catalizadores, mientras que el tercero y cuarto en el primero de los catalizadores se observan a 475 y 620°C, mientras que en el segundo sufren un corrimiento hacia menores temperaturas, observándose a 420 y 580°C. El primero de los picos correspondería a la reducción de fase de hierro interactuando fuertemente con Pt, también puede observarse que el área de este pico aumenta con la cantidad de Fe. El segundo pico es, probablemente, debido al corrimiento hacia menores temperaturas de la reducción de óxidos de la aleación Pt_3Fe . El tercer pico podría deberse a la reducción de espinelas. Es importante observar que en estos perfiles el pico asignado a la reducción de iones superficiales de Al^{+3} en estrecho contacto con Fe se desplaza a temperaturas más bajas a medida que aumenta la cantidad de hierro en el soporte, aunque no con tanta fuerza como en el caso de los catalizadores de la serie PtFeX/Al [26].

Las micrografías electrónicas de transmisión y el histograma de distribución de partículas para las muestras de Pt/Al-Fe030, PtFe030/Al y Pt/Al-Fe100 se muestran en la Figura 3, mientras que los valores de tamaño de partículas y la dispersión de platino (D) se resumen en la Tabla 3. El valor de D se calcula a partir de la distribución del tamaño de partículas de Pt obtenida de mediciones TEM mediante la siguiente ecuación [29], suponiendo partículas esféricas:

$$D = \frac{6M_{Pt}}{\sigma\rho_{Pt}} \left(\frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^3} \right)$$

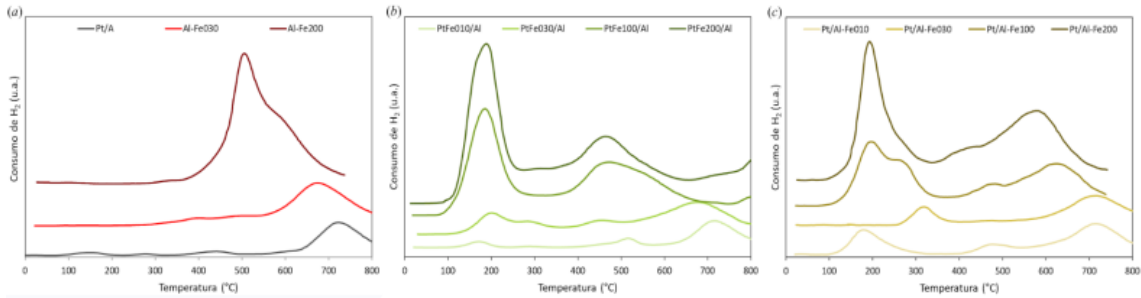


Figura 2. Diagramas de consumo de H₂ en función de la temperatura del catalizador Pt/A y soportes de alúmina modificados con Fe (a), catalizadores PtFeX/Al (b) y Pt/Al-FeX (c)

donde M_{Pt} y ρ_{Pt} son la masa molar y la densidad de Pt, respectivamente; n_i es el número de partículas con un diámetro d_i , σ es el área ocupada por 1 mol de Pt en la superficie ($3,75 \times 10^4$ m²/mol).

Tabla 3. Tamaño de partícula metálica obtenida por TEM y dispersión de Pt calculada a partir de ella

Catalizador	d (nm)	D Pt
Pt/Al-Fe030	2.21	0.66
PtFe030/Al	3.28	0.44
Pt/Al-Fe100	2.32	0.63

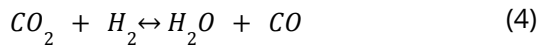
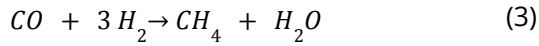
Los datos obtenidos muestran que la secuencia de impregnación afecta el tamaño de las partículas de Pt. Así, el catalizador Pt/Al-Fe030 tiene partículas de Pt de menor tamaño que el PtFe030/Al. Se puede observar también que, para el mismo método de preparación, en los Pt/Al-Fe030 y Pt/Al-Fe100 la distribución de tamaños de partícula de Pt no cambia apreciablemente a pesar de la diferencia en el contenido de Fe depositado al soporte.

En concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo, se ha reportado que depositando Pt sobre soportes modificados con Fe se obtienen tamaños de partículas de Pt menores [30].

3.2 Ensayos de Actividad

Como ya se ha mencionado, el proceso PROX consiste en la oxidación selectiva de CO (ec. (1)) inhibiendo al mismo tiempo la reacción de oxidación de H₂ (ec. (2)), de manera de obtener una composición adecuada para la alimentación de la pila de combustible tipo PEMFC. Por otra parte, pueden tener lugar paralelamente reacciones indeseadas que

consumen H_2 y además, en el caso de reacción del gas de agua inversa, (Reverse Water Gas Shift RWGS) (ec. (4)) parte del CO_2 formado reacciona para generar CO nuevamente.



Cabe destacar que en los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo no se detectó CH_4 , lo que indica que los catalizadores aquí empleados no promueven la reacción de metanación (ec. (3)).

El comportamiento catalítico para este sistema puede definirse en función de las variables que se expresan en el siguiente conjunto de ecuaciones:

Conversión de CO	Conversión de O_2	Selectividad de O_2 a CO_2
$X_{CO} = \frac{[CO]_{entrada} - [CO]_{salida}}{[CO]_{entrada}}$	$X_{CO} = \frac{[O_2]_{entrada} - [O_2]_{salida}}{[O_2]_{entrada}}$	$X_{CO} = \frac{1}{2} \frac{[CO]_{entrada} - [CO]_{salida}}{[O_2]_{entrada} - [O_2]_{salida}}$

Como el O_2 se consume en dos reacciones paralelas (ecuaciones (1) y (2)), la selectividad se define como la cantidad de O_2 consumida para convertir CO en CO_2 dividida por la cantidad total de O_2 consumida.

En primer lugar, se realizaron medidas de actividad utilizando el soporte modificado Fe200/Al. Con este sistema se observó que recién a temperaturas por encima de los $250^\circ C$ comienza a visualizarse conversión de CO, mientras que la conversión de O_2 alcanza valores cercanos al 50%. Esta situación deriva en selectividades de CO_2 muy bajas. En ensayos llevados a cabo a temperaturas de aproximadamente $320^\circ C$ se alcanzó una conversión de CO cercana al 7%, consumiendo la totalidad de O_2 que fue alimentado al reactor.

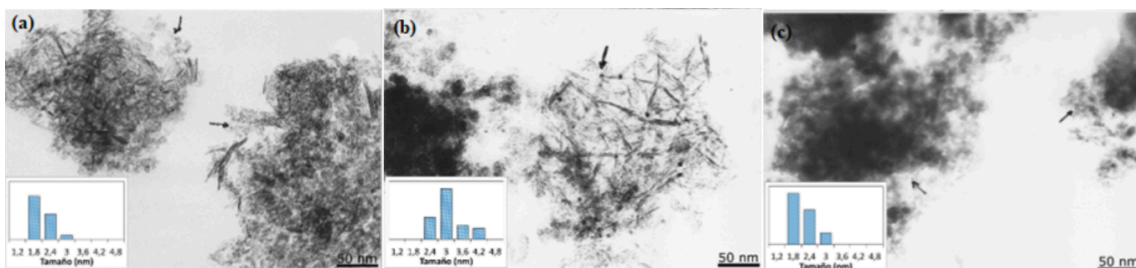


Figura 3. TEM y el histograma de distribución de tamaños de partículas para Pt/Al-Fe030 (a), PtFe030/Al (b) y Pt/Al-Fe100 (c)

En las Figuras 4 y 5 se grafican los resultados de actividad catalítica de las series Pt/Al-FeX y PtFeX/Al, respectivamente. Se ha incluido, además, la conversión de CO (a) y la selectividad de O₂ (b) del catalizador monometálico Pt/Al, en función de la temperatura de reacción. La oxidación de CO en este catalizador es un proceso de varios pasos que obedece a un mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood en un solo sitio, donde CO, H₂ y O₂ compiten por la superficie del metal noble. El CO se adsorbe termodinámicamente más fuertemente en el metal noble que el H₂ o el O₂. Por este motivo, a bajas temperaturas (por debajo de 100°C) el CO se adsorbe en casi toda la superficie del platino impidiendo que otras especies lo hagan. Se puede decir que el CO presenta un efecto inhibitor a bajas temperaturas. Al aumentar la temperatura, alrededor de 115°C, comienza la desorción de CO dejando sitios libres donde pueden absorberse O₂ e H₂. Así comienza la reacción. Un aumento adicional de la temperatura produce una mayor desorción de las moléculas de CO, lo que resulta en una mayor conversión de la reacción. A 220°C se alcanza la máxima conversión y selectividad para la reacción PROX con el catalizador monometálico. Más allá de esta temperatura, la adsorción de H₂ se vuelve importante y pueden tener lugar reacciones secundarias: la RWGS y la oxidación de H₂, ambas conduciendo a una disminución en la conversión y selectividad del CO [8,31].

A continuación, se analizó el comportamiento de la serie de catalizadores Pt/Al-FeX. Como puede verse en la Figura 4, el catalizador que presentó la mejor performance fue el Pt/Al-Fe030 a 115°C. En este caso, alcanzó un 73% de conversión de CO con una selectividad de igual magnitud. También, se observó que a medida que se aumentaba la cantidad de Fe agregado sobre el soporte la conversión de CO alcanzada disminuye de manera apreciable, esto es especialmente notorio a temperaturas entre 100 y 250°C. Esto puede deberse a una migración de Fe sobre los cristales de Pt que disminuyen la superficie activa a la adsorción de CO.

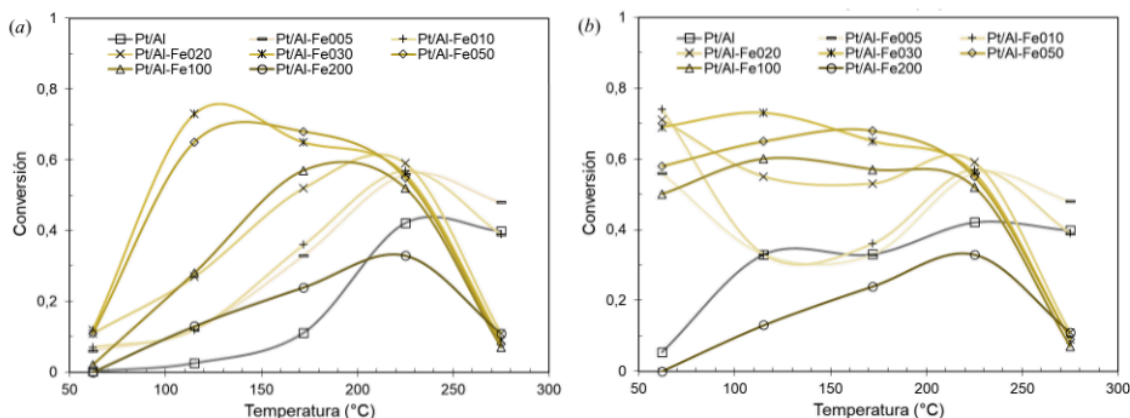


Figura 4 - Conversión de CO (a) y selectividad a CO₂ (b) en función de la temperatura de reacción para catalizadores Pt/Al-FeX.

Con respecto a la selectividad de O₂ a la reacción de oxidación de CO, como puede observarse en la Figura 4b, el máximo se desplaza a mayores temperaturas a medida que la cantidad de Fe agregado al soporte se incrementa, siendo la máxima selectividad alcanzada (74%) a la menor temperatura de ensayo utilizando el catalizador con igual carga atómica de Fe y Pt.

En los catalizadores con relaciones Fe/Pt superiores a 3, a temperaturas por encima de 115°C, la conversión de O₂ es completa. Es por esto que, como la relación O₂/CO alimentada es la estequiométrica, los valores de selectividad coinciden con los de conversión. Este comportamiento puede deberse a que, a altas temperaturas, la interacción CO/Pt decae más fuertemente que la correspondiente a la del H₂/Pt, favoreciendo la reacción de formación de agua.

En cuanto a los catalizadores bimetálicos con menores relaciones Fe/Pt que el más activo (Pt/Al-Fe005, Pt/Al-Fe010 y Pt/Al-Fe020) por debajo de los 220°C, se ve que las curvas de conversión tienen una forma similar a las del catalizador monometálico Pt/Al, pero desplazadas a mayores valores. En particular, el catalizador con mayor carga de Fe (Pt/Al-Fe200) presenta un desempeño por debajo del monometálico a temperaturas de reacción mayores a 220°C. También, es posible ver que todos aquellos catalizadores con relaciones Fe/Pt mayores a 1 presentan una pronunciada caída en los niveles de conversión alcanzada a temperaturas por encima de 270°C, temperatura a la que fueron alcanzados valores similares y mucho menores que con el catalizador monometálico. Este fenómeno puede deberse a que a altas temperaturas la presencia de mayores cantidades de Fe en contacto con Pt promueve la reacción RWGS.

En la Figura 5 se presenta el comportamiento de los catalizadores de la serie PtFeX/Al. Está ampliamente reportado en la literatura que cuando se añaden ciertos promotores de metales de transición, por ejemplo Co, Sn, Fe a catalizadores de platino, la cinética de la reacción PROX puede explicarse mediante un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood no competitivo con dos tipos de sitios activos [8,9,31]. El primer tipo de sitio activo está formado por los metales promotores y en ellos el oxígeno se adsorbe y se disocia. Así, en este estudio, el Fe actuaría activando el oxígeno. El segundo tipo de sitios activos los proporciona el platino: como en el caso del catalizador monometálico, el CO se adsorbe en su superficie (aunque con menos fuerza debido a la modificación de la superficie por la presencia de Fe) y luego reacciona con los átomos de oxígeno disociados.

Los datos presentados en la Figura 5 muestran que, a 60°C, cualquiera que sea el catalizador, la reacción alcanza una conversión del 25% como máximo. Luego, se produce un aumento para casi todos los catalizadores con una conversión máxima para temperaturas de reacción de alrededor de 200°C. Puede concluirse que hay efecto beneficioso de la adición de hierro con respecto al catalizador monometálico de Pt. Entre los catalizadores bimetálicos, aquellos con mayor actividad fueron el PtFe005/Al y el PtFe010/Al, con los que, a 225°C, se alcanzaron valores de conversión cercanos al 50% con igual magnitud de selectividad a CO₂.

También se puede ver que, a temperaturas menores a 170°C, los catalizadores PtFe010/Al y PtFe020/Al presentaron un comportamiento muy similar siendo, en ese rango, los más activos de la serie. Se visualiza además que aquellos catalizadores con mayores cargas de Fe que el PtFe020/Al fueron menos activos a la reacción estudiada, disminuyendo esta actividad con el incremento de la carga de Fe. Este hecho podría asignarse a que la alta proporción de Fe bloquea un número sustancial de sitios activos, disminuyendo la actividad del catalizador.

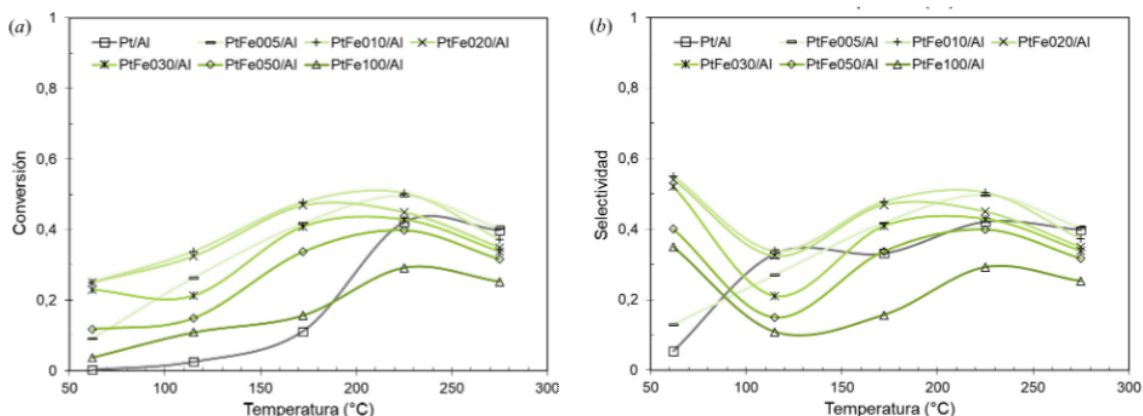
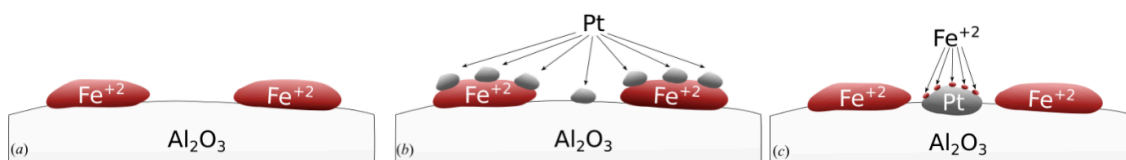


Figura 5 - Conversión de CO (a) y selectividad a CO₂ (b) en función de la temperatura de reacción para catalizadores PtFeX/Al.

Comparando estos resultados con los obtenidos en los ensayos utilizando la serie de catalizadores PtFeX/Al es posible observar que los catalizadores más activos de la serie PtFeX/Al tienen una menor carga de Fe. Además, la máxima conversión alcanzada tuvo valores sustancialmente menores y fueron logradas a mayor temperatura. Esto puede deberse a que el Fe depositado luego del Pt cubriría parte de los cristales de este último, e inhibiría sitios activos para la adsorción de CO. En general, la actividad de los PtFeX/Al es menor que la obtenida con los Pt/Al-FeX a igual temperatura y relación de Fe/Pt. La temperatura a partir de la cual el consumo de O₂ es total, aún para catalizadores con poca carga de Fe es de 115°C.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se propone un posible modelo de los sitios activos y la migración de Fe en cada una de las dos series de catalizadores analizados, la cual se grafica en el Esquema 3.



Esquema 3. Posible modelo de los sitios activos en el soporte Al-FeX (a) y catalizadores Pt/Al-FeX (b) y PtFeX/Al (c)

3.3. Catalizadores PtFe(C)X/A

El uso de estructuras moleculares bien definidas como precursores de catalizadores presenta importantes ventajas a la hora de preparar catalizadores de forma controlada, brindando información acerca del número de átomos implicados en los ensambles que constituyen los sitios activos y proporcionando información fiable sobre la naturaleza de los mismos, lo que redundaría en una explicación confiable del mecanismo de reacción catalítica a escala molecular [32 y referencias allí citadas]. Las sales complejas dobles de metales de transición (compuestos de coordinación formados por un catión complejo de un metal y un anión complejo de otro metal) presentan una serie de ventajas como precursores de catalizadores, a saber: los metales se “mezclan” a nivel molecular, lo que permite la formación en un solo paso de aleaciones y compuestos intermetálicos tras la

descomposición de la sal, la estequiometría de un complejo precursor determina la composición de los productos polimetálicos y permiten la posibilidad de preestablecer la composición exacta de las fases y la morfología de las nanopartículas de aleación variando las condiciones de descomposición [33]. En este trabajo se estudió la actividad en la reacción CO-PROX de catalizadores bimetálicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados utilizando complejos PtFe obtenidos por reacción directa de soluciones acuosas de K_4PtCl_4 y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se prepararon dos catalizadores conteniendo una relación atómica Pt:Fe 1:1 ó 2:1. En la Figura 6 se muestran los espectros de infrarrojo de una muestra de PtFe(C)010/Al del complejo ferricianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) y del complejo ferrocianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).

En el espectro FTIR del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y del catalizador PtFe(C)010/Al (Figura 6) se pueden observar las bandas características de los grupos CN; esto indica que la estructura del complejo se mantiene luego de la impregnación sobre el soporte. Sin embargo, comparando la posición de las bandas en el espectro del catalizador con las bandas de los complejos, se puede deducir que el Fe se encuentra como Fe(II) ($2040\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$) y como Fe(III) ($2120\text{-}2140\text{ cm}^{-1}$), indicando una leve oxidación de los reactivos de partida. En la Figura 7 están representadas las actividades y selectividades alcanzadas en función de la temperatura de reacción utilizando los catalizadores preparados mediante esta metodología en la reacción CO-PROX.

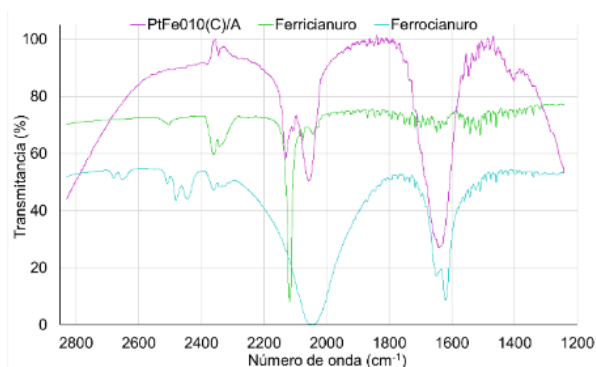


Figura 6 - Espectro FTIR del PtFe(C)010/Al, complejo ferricianuro y ferrocianuro

Sí bien las conversiones alcanzadas a 172°C con estos catalizadores son similares (aproximadamente 56%), la actividad del catalizador con menor carga de Fe resulta ser más sensible a la temperatura disminuyendo rápidamente en los ensayos a temperaturas mayores y menores. En cambio, el catalizador de mayor carga de Fe muestra un aumento de la actividad a 225°C , donde alcanza su máximo.

La selectividad de O_2 a CO_2 en el PtFe(C)005/Al es mayor que la del PtFe(C)010/Al, siendo a la menor temperatura de ensayo de aproximadamente 75% pero cayendo rápidamente a 115°C , mientras que en el catalizador con igual carga atómica de Fe que Pt se mantiene entre 54 y 60% en un amplio rango de temperaturas.

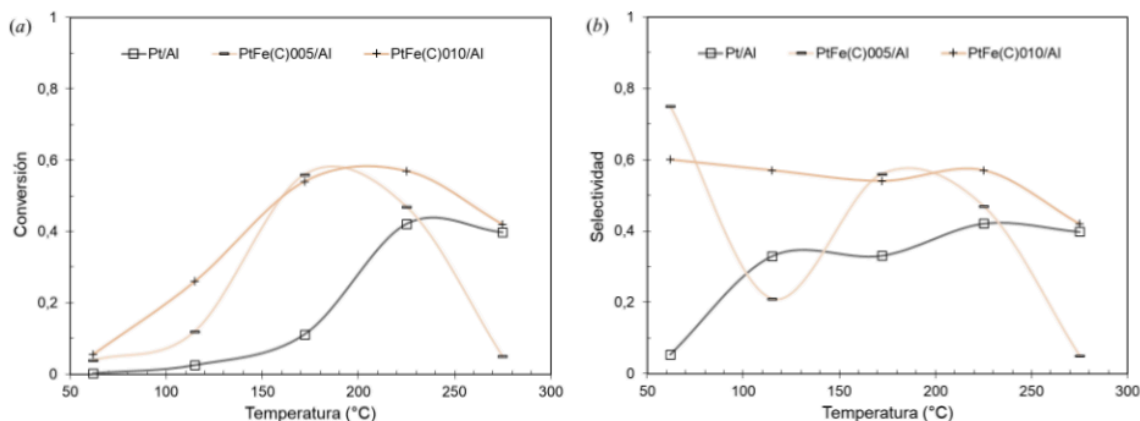


Figura 7 - Conversión de CO (a) y selectividad a CO₂ (b) en función de la temperatura de reacción para catalizadores PtFeC.

3.4. Comparación de los catalizadores más activos

A modo de comparación, en la Tabla 4 se muestran los resultados condensados de los catalizadores más activos y en la Tabla 5 la de los catalizadores más selectivos de cada una de las series estudiadas. El catalizador que presentó la mayor actividad fue el Pt/Al-Fe030, alcanzando la máxima conversión a menor temperatura que los mejores catalizadores de las otras series. En todos los casos se observa que cuando se alcanza la mayor actividad, ésta viene acompañada del consumo total de O₂.

En cuanto a los catalizadores más selectivos, independientemente del modo de preparación, las mayores selectividades fueron alcanzadas con los catalizadores bimetalicos con menores cargas de Fe y a las menores temperaturas de ensayo. Esto último es debido a que a bajas temperaturas la reacción de formación de agua tiene poca influencia, y a que el equilibrio termodinámico de la RWGS se encuentra desplazado hacia la izquierda. Los catalizadores más selectivos resultaron ser el preparado por impregnación de Pt sobre la alúmina modificada con Fe y el obtenido por impregnación de un complejo.

En la Tabla 6 se resumen los valores de máxima conversión de CO alcanzados con los catalizadores con menor carga de Fe de cada serie, y las condiciones de temperatura en la que fueron registrados. Se observan valores de conversión similares, pero la temperatura a la que fueron alcanzados con el catalizador preparado por medio de complejos es menor a las de los catalizadores de igual carga de Fe sintetizados por otros métodos.

La repetición de las determinaciones de actividad en las condiciones de máxima conversión para cada catalizador, luego de completar la secuencia de ensayos, mostró valores similares; esto evidencia que los mismos no sufren una desactivación apreciable.

Tabla 4. Conversiones y selectividades de los catalizadores más activos para cada modo de preparación.

	Pt/Al	Pt/Al-Fe030	PtFe010/Al	PtFe(C)005/Al
Temperatura de máxima conversión	225°C	115°C	225°C	169°C

Conversión máxima	42%	73%	50%	56%
Selectividad	42%	73%	50%	56%

Tabla 5 . Conversiones y selectividades de los catalizadores más selectivos para cada modo de preparación.

	Pt/Al	Pt/Al-Fe010	PtFe010/Al	PtFe(C)005/Al
Temperatura de máxima selectividad	225°C	62°C	62°C	62°C
Conversión	42%	7%	25%	4%
Selectividad máxima	42%	74%	55%	75%

Tabla 6. Comparación de la actividad de catalizadores con relación atómica Fe/Pt de 0,5 según el método de preparación.

Nomenclatura	Pt/Fe005-Al	PtFe005/Al	PtFe(C)005/Al
Temperatura de máxima conversión	225°C	225°C	169°C
Máxima conversión	56%	50%	56%
Selectividad de O ₂ a CO ₂	56%	50%	56%

Conclusiones

Los catalizadores preparados mediante distintos métodos de adicionar Fe dieron como resultado conversiones de CO diferentes a iguales condiciones de reacción y carga de Fe.

Para un mismo método de preparación, la carga de Fe influyó fuertemente en los valores de conversiones alcanzados a iguales condiciones de reacción.

A igual temperatura y carga de Fe, la serie de catalizadores Pt/Al-FeX alcanzó mayores conversiones de CO que los de la serie PtFeX/Al.

En todas las series de catalizadores la máxima conversión fue alcanzada con valores intermedios de carga de Fe.

Todos los catalizadores presentaron temperaturas de máxima conversión de CO. Esto podría deberse a la reacción RWGS que se ve favorecida termodinámicamente hacia la formación de CO y H₂O a altas temperaturas, y/ o a que la interacción CO/Pt decae más fuertemente que la correspondiente a la del H₂/Pt, favoreciendo la reacción de formación de agua.

Los catalizadores preparados por impregnación de complejos FePt mostraron un mejor comportamiento catalítico que los preparados por impregnaciones sucesivas manteniendo la misma composición, lo que evidencia la necesidad de lograr una buena interacción entre los dos metales.

Los catalizadores ensayados no mostraron evidencia de desactivación.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la UNLP, CONICET y Agencia i+D+i.

Referencias

- [1] Y. Manoharan, S. E. Hosseini, B. Butler, H. Alzhahrani, B. T. Fou Senior, T. Ashuri, J. Krohn, "Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect", *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 11, pp. 2296-2313, 2019, doi: 10.3390/app9112296.
- [2] M.A. Aminudin, S.K. Kamarudin, B.H. Lim, E.H. Majilan, M.S. Masdar, N. Shaari, "An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 11, pp. 4371-4388, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.156.
- [3] X. Li, "Thermodynamic Performance of Fuel Cells and Comparison with Heat Engines", in *Advances in Fuel Cells*, K.-D. Kreuer, Tim Zhao, Trung Van Nguyen, Eds., Netherlands: Elsevier Science, 2007, pp. 1-46
- [4] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, "Fuel cells, an alternative to standard sources of energy", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 6, no. 3, pp. 297-306, 2002.
- [5] H. Mohammed, A. Al-Othman, P. Nancarrow, M. Tawalbeh, M. El Haj Assad, "Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency", *Energy*, vol. 172, pp. 207-219, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.01.105.
- [6] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, "Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts", *ACS Catal.*, vol. 2, pp. 1165-1178, 2012, doi: 10.1021/cs200418w.
- [7] R. M. Antoniassi, A. P. Machado, A. R. N. Paiva, C. M. S. Queiroz, J. M. Vaz, E. V. Spinacé, J. C. M. Silva, E. Carmine, P. H. C. Camargo, R. M. Torresi, "One-Step synthesis of PtFe/CeO₂ catalyst for the Co-Preferential oxidation reaction at low temperatures", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 17751-17762, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.192.
- [8] N. E. Núñez, H. P. Bideberripe, M. Mizrahi, J. M. Ramallo-López, M. L. Casella, G. J. Siri, "CO selective oxidation using Co-promoted Pt/γ-Al₂O₃ catalysts", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 19005-19013, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.170.
- [9] C. Navas-Cárdenas, N. Benito, E. E. Wolf, F. Gracia, "Tuning activity of Pt/FeO_x/TiO₂ catalysts synthesized through selective-electrostatic adsorption for hydrogen purification by prox reaction", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 20867-20880, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.192.
- [10] K. Wang, Y. Men, W. Liu, J. Zhang, "Recent progress in catalytical CO purification of H₂-rich reformat for proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 25100-25118, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.271.
- [11] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, "Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)", *Appl. Catal. B*, vol. 54, pp. 59-66, 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.06.008.
- [12] M. Kipnis, E. Volnina, "New approaches to preferential CO oxidation over noble metals", *Appl. Catal. B*, vol. 98, pp. 193-203, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.029.
- [13] Y. Chen, J. Lin, "Design of efficient noble metal single-atom and cluster catalysts toward low-temperature preferential oxidation of CO in H₂", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 24788-24808, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.299.
- [14] J. Cai, Z. Liu, K. Cao, Y. Lang, S. Chu, B. Shan, R. Chen, "Highly dispersed Pt studded on CoOx nanoclusters for CO preferential oxidation in H₂", *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 20, pp. 10180-10187, 2020, doi: 10.1039/D0TA01151.
- [15] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, "Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeO_x", *Nat. Chem.*, vol. 3, no. 8, pp. 634-641, 2011, doi: 10.1038/nchem.1095.
- [16] H. P. Bideberripe, J. M. Ramallo-López, S. J. A. Figueroa, M. A. Jaworski, M. L. Casella, G. J. Siri, "Ge-modified Pt/SiO₂ catalysts used in preferential CO oxidation (CO-PROX)", *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 14, pp. 1280-1285, 2011, doi:10.1016/j.catcom.2011.04.028.
- [17] O. Korotkikh, R. Farrauto, "Selective catalytic oxidation of CO in H₂: Fuel cell applications", *Catal. Today*, vol. 62, pp. 249-254, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00426-0.
- [18] M. Watanabe, H. Uchida, K. Ohkubo, H. Igarashi, "Hydrogen purification for fuel cells: selective oxidation of carbon monoxide on Pt-Fe/zeolite catalysts", *Appl. Catal. B*, vol. 46, no. 3, pp. 595-600, 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(03)00322-9.

- [19] N. Maeda, T. Matsushima, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, "Performance of Pt-Fe/mordenite monolithic catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide in a reformat gas for PEFCs", *Appl. Catal. A*, vol. 341, no. 1-2, pp. 93-97, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.02.022.
- [20] G. W. Roberts, P. Chin, X. L. Sun, J. J. Spivey, "Preferential oxidation of carbon monoxide with Pt/Fe monolithic catalysts: interactions between external transport and the reverse water-gas-shift reaction", *Appl. Catal. B*, vol. 46, no. 3, pp. 601-611, 2003, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.07.002.
- [21] P. Chin, X. L. Sun, G.W. Roberts, J. J. Spivey, "Preferential oxidation of carbon monoxide with iron-promoted platinum catalysts supported on metal foams", *Appl. Catal. A*, vol. 302, no. 1, pp. 22-31, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2005.11.030.
- [22] A. Sirijiaruphan, J. G. Goodwin Jr., R. W. Rice, D. G. Wei, K. R. Butcher, G. W. Roberts, J. J. Spivey, "Effect of metal foam supports on the selective oxidation of CO on Fe-promoted Pt/ γ -Al₂O₃", *Appl. Catal. A*, vol. 281, no. 1-2, pp. 11-18, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2004.11.006.
- [23] M. Thommes, K. Kaneko, A.I.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [24] M. Thommes, K.A. Cychosz, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges", *Adsorption*, vol. 20, no. 2-3, pp. 233-250, 2014, doi: 10.1007/s10450-014-9606-z.
- [25] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, "Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 112, no. 2, pp. 295-302, 1996, doi: 10.1016/1381-1169(96)00127-6.
- [26] J. Jia, J. Shen, L. Lin, Z. Xu, T. Zhang, D. Liang, "A study on reduction behaviors of the supported platinum-iron catalysts", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 138, no. 2-3, pp. 177-184, 1999, doi: 10.1016/S1381-1169(98)00147-2.
- [27] X. Zhang, Z. Li, Q. Guo, H. Zheng, K. Xie, "Selective synthesis of mixed alcohols from syngas over catalyst Fe₂O₃/Al₂O₃ in slurry reactor", *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 4, pp. 379-382, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.07.020.
- [28] H.J. Wan, B-S. Wu, C-H. Zhang, H-W. Xiang, Y-W. Li, B-F. Xu, F. Yi, "Study on Fe-Al₂O₃ interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 10, pp. 1538-1545, 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2007.01.002.
- [29] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot, "Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modelling", *Appl. Catal. B*, vol. 83, no. 3-4, pp. 229-239, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.02.018.
- [30] Z. M. El-Bahya, A. I. Hanafya, M. M. Ibrahima, M. Anpo, "In situ FTIR studies of CO oxidation over Fe-free and Fe-promoted PtY catalysts: Effect of water vapor addition", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 344, no. 1-2, pp. 111-121, 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.05.008.
- [31] G.J. Siri, G.R. Bertolini, O.A. Ferretti, "Preferential oxidation of CO in presence of H₂ behavior of PtSn/ γ -Al₂O₃ catalysts modified by K or Ba", *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 275-281, 2007.
- [32] O.A. Ferretti, M.L. Casella, "Controlled Preparation of Heterogeneous Catalysts for Chemo- and Enantioselective Hydrogenation Reactions" in *Modern Surface Organometallic Chemistry*, R. Psaro, J.-M. Basset, D. Roberto and R. Ugo, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2009, pp. 239-292.
- [33] D.I. Potemkin, E.Yu. Filatov, A.V. Zadesenets, P.V. Snytnikov, Yu.V. Shubin, V.A. "Sobyanin, Preferential CO oxidation over bimetallic Pt-Co catalysts prepared via double complex salt decomposition", *Chem. Eng. J.*, vol. 207-208, pp. 683-689, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.037.

AUTORES

oooooooooooo

Hernán P. Bideberripe

CINDECA
Calle 47 N° 257
La Plata, Argentina

bideberripe@quimica.unlp.edu.ar
<https://cindeca.quimica.unlp.edu.ar>

Ingeniero Químico (2007) de la UNLP.

Profesor Titular de Ingeniería de las
Operaciones Físicas I y II del Depto de Ing.
Qca. de la Facultad de Ingeniería de la UNLP

Profesional Adjunto CONICET

Guillermo J. Siri

CINDECA
Calle 47 N° 257
La Plata, Argentina

siri.guillermo@gmail.com

Ing. (1974) y Dr. en Ingeniería (2004)
de la UNLP

Profesor Titular (retirado) de Ingeniería de
las Operaciones Físicas de la Fac. de
Ingeniería de la UNLP

Investigador Independiente de CONICET
(retirado)

Mónica Laura Casella

CINDECA
Calle 47 N° 257
La Plata, Argentina

casella@quimica.unlp.edu.ar
<https://cindeca.quimica.unlp.edu.ar>

Lic. (1983) y Dra. en Ciencias Químicas
(1989) de la UNLP

Profesora Titular del Área Química Analítica
Básica de la Fac. de Cs. Exactas
Investigador Superior CONICET

Premio Konex 2023 en Desarrollo
Tecnológico

Obtención de hidrógeno/gas de síntesis a partir de reformado de biogás utilizando catalizadores basados en perovskitas

María Florencia Volpe Giangiordano y Francisco Pompeo

Resumen

El método de producción de hidrógeno a gran escala es el reformado del gas natural con vapor de agua, el cual representa al menos el 90% de la oferta global de hidrógeno. Sin embargo, esta constituye una de las técnicas con gran impacto ambiental. Una alternativa prometedora en este campo está dada por el reformado de biocombustibles.

En particular, el reformado de biogás se trata de una tecnología similar al reformado de metano (aunque aún no madura), basada en el aprovechamiento de un recurso renovable que, en muchos casos, constituye un desecho o un producto secundario de otro proceso productivo.

En este trabajo se propone la utilización de materiales de tipo perovskitas a base de níquel (NiTiO_3 y LaNiO_3) como catalizadores

sólidos en reacciones de reformado de biogás, con el objetivo de obtener gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

Experimentalmente, se evaluó el desempeño catalítico en reacciones de reformado triple y reformado oxidativo de metano. Los resultados obtenidos posicionan a estos materiales como adecuados para continuar con su estudio ya que, en las condiciones ensayadas, los sólidos resultaron activos y estables, llegando a obtenerse incluso en condiciones de reacción desfavorables rendimientos a hidrógeno cercanos al 70%.

Palabras clave: Hidrógeno, Gas de síntesis, Reformado mixto de metano, Reformado de biogás, Catálisis heterogénea, Perovskitas a base de níquel, NiTiO_3 , LaNiO_3 .

Abstract

The large-scale hydrogen production method is steam reforming of natural gas, which represents at least 90% of the global hydrogen supply. However, this is one of the techniques with the highest environmental impact. A promising alternative in this field is biofuel reforming. Particularly, biogas reforming is a technology similar to methane reforming, although not yet mature, based on the use of a renewable resource that in many cases is a waste or by-product of another production process.

This work proposes the use of nickel-based perovskite-type materials (NiTiO_3 and LaNiO_3) used as solid catalysts in biogas reforming reactions to obtain synthesis gas ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

The catalytic performance in triple reforming and oxidative methane reforming reactions was evaluated experimentally. The results obtained make these materials suitable for further study since, under the conditions tested, the solids were active and stable, even under unfavorable reaction conditions, yields to hydrogen close to 70% were obtained.

Key-words: Hydrogen, Synthesis gas, Mixed reforming of methane, Biogas reforming, Heterogeneous catalysis, Nickel-based perovskites, NiTiO₃, LaNiO₃.

1. Introducción

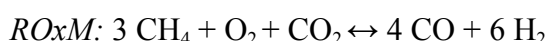
El hidrógeno ha presentado en las últimas décadas un creciente interés como uno de los elementos que más podría contribuir en la transición energética desde los combustibles fósiles hacia alternativas más limpias. El rendimiento energético del hidrógeno, su disponibilidad y la no generación de emisiones de gases de efecto invernadero en la combustión, le otorgan una enorme capacidad de transformar la matriz energética global.

Existen diferentes procesos a partir de los cuales se puede obtener hidrógeno. Estas técnicas son variadas y se encuentran en distintas etapas de desarrollo tecnológico y escalas. Un proceso novedoso en este sentido es el reformado de biocombustibles. En particular, el reformado de biogás constituye una alternativa prometedora ya que se trata de una tecnología similar al reformado de metano, basada en el aprovechamiento de un recurso renovable con vasta disponibilidad en el territorio nacional.

1.1 Reformado de biogás

El biogás es considerado como un gas renovable y un combustible sostenible, y también es apto para realizar su conversión directa en hidrógeno o gas de síntesis por medio de reacciones químicas de reformado, en las que no se requiere la eliminación de CO₂. [1]

Este trabajo se focaliza en el estudio de las reacciones de reformado triple (*RTM*) y reformado oxidativo de metano (*ROxM*), utilizando mezclas de biogás con vapor de agua y/o aire como materias primas para obtener hidrógeno.



La reacción de reformado seco del metano (DRM) es un proceso altamente endotérmico, según la termodinámica de la reacción, que requiere de una gran cantidad de energía adicional y que permite obtener una relación molar H₂/CO igual a 1.

Asimismo, en el proceso de reformado en seco del metano se generan grandes partículas de carbono en la superficie del catalizador, lo que podría desactivar el catalizador y dar lugar a otros problemas [2-5]. Es para superar o mejorar estos inconvenientes que se busca combinar el reformado en seco de metano con otros procesos de reacción.

Por otro lado, la reacción de oxidación parcial del metano (POM) es un proceso exotérmico típico [6-8] que produce estequiométricamente una relación molar H₂/CO de 2. Sin embargo, esta reacción POM es difícil de controlar debido a la aparición de puntos calientes en el lecho catalítico y al posible riesgo de explosión de la mezcla de reacción. Además, suele ser difícil mantener el catalizador en estado reducido. La combinación del DRM endotérmico y del exotérmico POM, es decir *ROxM*, podría ayudar a superar las deficiencias de ambos procesos debido a la integración energética de los mismos [9-11], flexibilizando los aspectos operativos, al mismo tiempo que permitiría obtener diferentes relaciones molares H₂/CO, diversificando sus aplicaciones.

Por su parte, el *RTM* consiste en la combinación de tres procesos de reformado: el reformado en seco con CO_2 , el reformado con vapor de agua, y el reformado por oxidación parcial [12].

La tecnología de reformado triple presenta varias ventajas: (1) la medioambiental, por el reformado con dióxido de carbono; (2) la económica, por el reformado con vapor debido a la utilización del CO_2 ; (3) la flexibilidad de operar con el O_2 presente en el biogás sin necesidad de eliminarlo como requieren el reformado en seco; (4) la inhibición de depósitos de coque debido a la presencia de oxidantes como el vapor de agua y el oxígeno; (5) una mayor eficiencia energética que se obtiene al combinar una reacción exotérmica como la oxidación parcial con otras reacciones endotérmicas de reformado (6); y un consumo de energía relativamente menor en comparación con el reformado doble y el reformado en seco. No obstante, existe el riesgo de que el catalizador se oxide debido a la presencia de oxígeno en la alimentación [13].

Por ende, si bien el reformado triple es más eficiente energéticamente, aún es un desafío importante encontrar materiales catalíticos que sean estables en atmósferas oxidantes y no pierdan actividad durante este proceso.

1.1 Selección de catalizadores para el reformado de biogás

En los últimos años numerosas investigaciones se han dedicado a mejorar la actividad y la estabilidad de catalizadores basados en Ni ampliamente utilizados para el reformado en seco y oxidación parcial del metano [14]. Para ello, una de las diversas estrategias utilizadas es la introducción del metal activo en una estructura bien definida, como los óxidos de tipo perovskita [15]. La actividad y estabilidad de estos materiales aumenta tras la reducción con formación de partículas metálicas nanométricas bien dispersas en la matriz sólida, con lo que se desfavorece la formación de carbón en la superficie del catalizador [16-27].

Dedov et al. [28] encontraron que los óxidos mixtos con estructura de perovskita presentan una elevada movilidad del oxígeno en la red subsuperficial. Los metales de transición con estados de oxidación variables pueden potenciar los defectos en la subsuperficie del anión, lo que aumenta la movilidad del oxígeno e influye en la actividad catalítica.

Los óxidos con estructura perovskita de fórmula general ABO_3 , donde A generalmente es un catión metálico alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras, y B suele ser un catión de los elementos de transición que presentan un radio pequeño en relación con A. Estos óxidos con estructura perovskita son un grupo de materiales que han despertado un gran interés ya que presentan muchas propiedades atractivas desde el punto de vista tecnológico. Estas propiedades, y su versatilidad, se deben básicamente a que los óxidos de aproximadamente un 90% de los elementos de la tabla periódica tienen la posibilidad de formar perovskitas con estructura estable, sumado a que pueden sintetizarse perovskitas multicomponentes sustituyendo tanto el catión A como el catión B, formando compuestos con fórmula $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$.

Entre las propiedades más interesantes se destacan una alta conductividad térmica, resistencia termo-mecánica a altas temperaturas, estabilidad de los diferentes estados de oxidación -incluso poco usuales- en estructuras cristalinas de los cationes componentes y propiedades de transporte apropiadas especialmente para aplicaciones a temperaturas elevadas. Una consecuencia directa de estas características es que los óxidos con

estructura de perovskita presentan importantes propiedades catalíticas, especialmente en las reacciones de reformado y oxidación parcial de metano [29,30], entre otras.

Teniendo en cuenta el panorama del estado del arte actual, en este trabajo se propone la síntesis de dos perovskitas a base de níquel, NiTiO_3 y LaNiO_3 , y se evalúa su desempeño como catalizadores en reacciones de reformado de biogás. Además, se estudia el efecto de la temperatura y la concentración de los agentes oxidantes en la mezcla de alimentación de reacción sobre el desempeño de estos dos catalizadores sólidos.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

El titanato de níquel (NiTiO_3) fue preparado por el método de sales fundentes utilizando NiO , TiO_2 (anatasa), NaCl y KCl de grado analítico como productos químicos precursores [31].

El procedimiento se basa en la molienda de cantidades estequiométricas de NiO y TiO_2 durante 1 hora, y la posterior adición de NaCl y KCl (proporción 1:1 M) seguido de otro proceso de molienda hasta lograr una mezcla homogénea. Parte de la muestra se calcinó a 850°C (NTO-850) y el resto a 1000°C (NTO-1000), ambas durante 12 horas. Luego, se lavó varias veces con agua destilada para asegurar la eliminación de las sales residuales (la reacción con nitrato de plata fue negativa para cloruros). Finalmente, la muestra de NiTiO_3 se secó a 120°C durante 12 horas.

El niquelato de lantano (LaNiO_3) fue preparado por el método de combustión a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y de urea de grado analítico como productos químicos precursores [32]. Primero, se prepararon dos soluciones bajo agitación continua a temperatura ambiente: una con las sales de níquel y lantano en agua destilada, y otra con urea, también en agua destilada. Luego, se mezclaron estas dos soluciones, se agitó el líquido resultante para homogeneizar y se colocó el mismo en una placa calefactora a una temperatura de entre 80 y 110°C hasta lograr la evaporación de aproximadamente el 60% del volumen de agua. Posteriormente, la solución concentrada se colocó en un recipiente de porcelana al que primero se lo calentó hasta una temperatura entre 300 - 350°C , hasta completar la reacción de combustión, y luego el sólido resultante se dividió en tres muestras, las cuales se calcinaron en una mufla a 900 , 950 y 1000°C (LNO-900, LNO-950 y LNO-1000) durante 2 horas para cada condición térmica.

2.2 Caracterización de los catalizadores

2.2.1 Titanato de níquel

En la Figura 1a se observa el difractograma de rayos x de la muestra NTO calcinada a 850°C durante 12 horas. A partir de la forma aguda de los picos de difracción, se puede establecer que el sólido formado presenta una estructura de naturaleza cristalina. Además, no se detectan las señales correspondientes a los reactivos de partida (NiO y TiO_2).

Los mismos resultados se obtuvieron para los diferentes lotes de preparación, confirmando la reproducibilidad del método de síntesis. En la Figura 1b se puede apreciar el difractograma de la muestra reducida a 800°C en un flujo de H_2 ($60\text{ cm}^3/\text{min}$) durante

media hora; se observan las señales correspondientes a Ni en su estado reducido y del TiO_2 (Ni/TiO_2), no se observan las señales características del NiTiO_3 [33].

Los resultados de área BET indican que el NiTiO_3 sintetizado tiene una baja superficie alrededor de $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Se determinó, por índice de refracción, que el sólido tiene una granulometría centrada en $10 \mu\text{m}$.

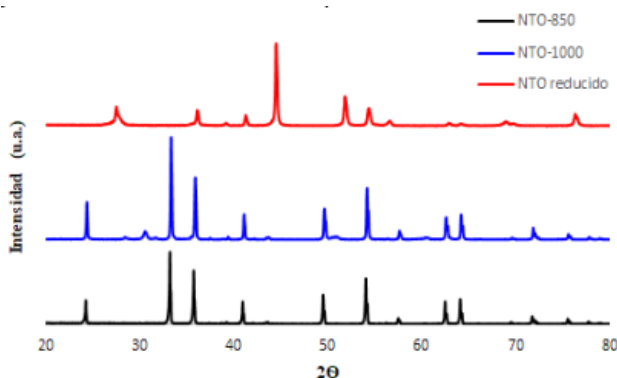


Figura 1. Difracción de rayos X para NTO-850, NTO-1000 y NTO-850 reducido.

Los resultados de TPR (Figura 2) indican que la reducción del Ni en el titanato comienza a 650°C aproximadamente y alcanza el valor máximo al aproximarse a los 730°C . Además, se observa la presencia de un pico muy pequeño a 450°C , atribuible a la reducción de una pequeña cantidad de NiO , que puede haber quedado como exceso en la preparación del material.

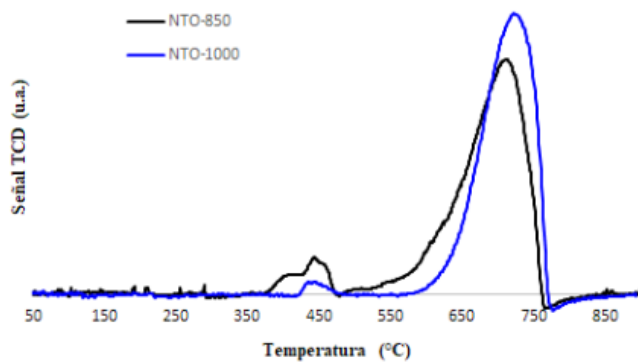


Figura 2. Reducción a temperatura programada del NiTiO_3 .

En el caso de la muestra NTO calcinada a 850°C , los perfiles TPR revelan un importante consumo de H_2 en el intervalo $400\text{--}500^\circ\text{C}$ y una menor señal a altas temperaturas de calcinación en comparación con la muestra NTO-1000, lo que indica que el contenido de NiO en la superficie aumentó al incorporarse menos Ni a la estructura perovskita debido a la menor temperatura de calcinación. Además, la muestra NTO calcinada a 1000°C tiene un mayor grado de reducción en comparación con la muestra NTO calcinada a 850°C y exhibe una mayor contribución del pico de alta temperatura al perfil de reducción.

Tabla 1. Grado de reducción determinado a partir de la absorción de hidrógeno durante la TPR para NTO y N-NTO calcinados a 850 °C y 1000 °C.

Tabla 1. Grado de reducción determinado a partir de la absorción de hidrógeno durante la TPR para NTO y N-NTO calcinados a 850 °C y 1000 °C.

Catalizador	Grado de reducción (%)
NTO-850	77
NTO-1000	86

En la Figura 3 se muestran las fotografías SEM de los sólidos correspondientes al NiTiO₃ (Fig. 3a) y al Ni/TiO₂ (Fig. 3b). Se puede apreciar en ambas fotografías la naturaleza de la aglomeración de las partículas con morfología porosa.

En la Figura 3b se observa la segregación de partículas, probablemente de partículas de níquel metálico producidas por la reducción del NiTiO₃ en atmósfera de hidrógeno (NiTiO₃ → Ni/TiO₂), un fenómeno que es conocido como “exsolution”.

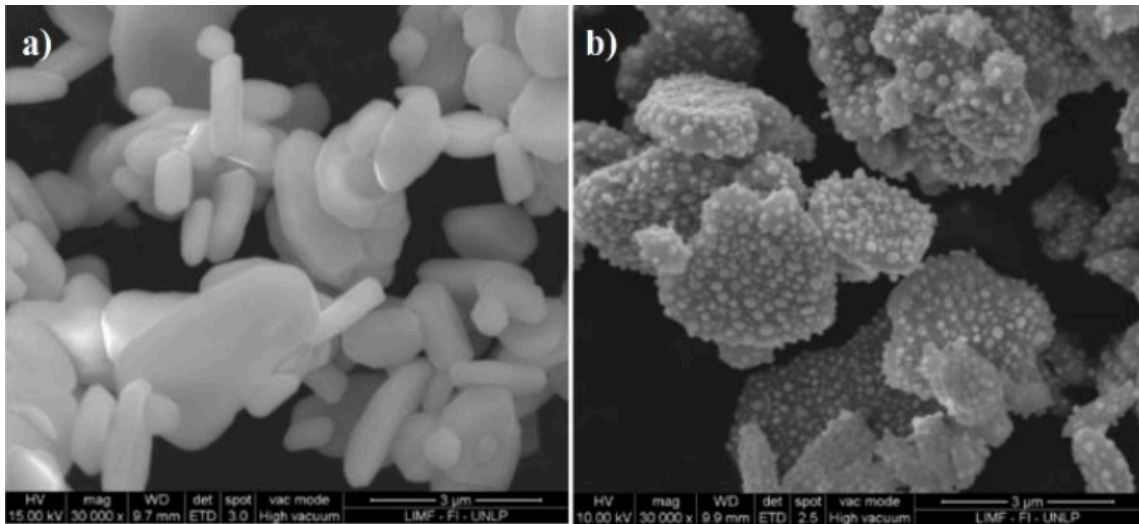


Figura 3. Fotografías: a) SEM para el sólido sin reducir NTO-850 y b) SEM para el sólido reducido NiTiO₂.

Se obtuvo una distribución de tamaño de partículas de Ni a partir de las micrografías TEM de la muestra reducida (ver Fig. 4) y se determinó que el diámetro promedio para la muestra NTO-850 es $d_{va} = 35 \text{ nm}$ ($d_{va} = \sum n_i \cdot d_i^3 / \sum n_i \cdot d_i^2$).

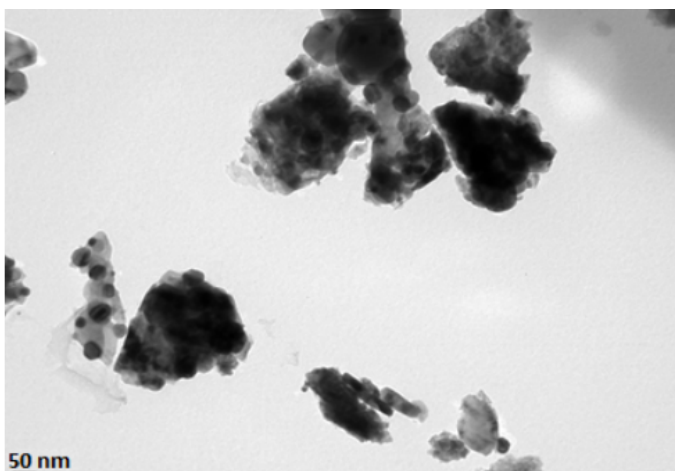


Figura 4. Fotografía TEM del sólido reducido (Ni/TiO₂).

2.2.2 Niquelato de Lantano

En la Figura 5 se observan los difractogramas de la muestra luego de ser calcinada a 900°C, y posterior al tratamiento de reducción con H₂ puro a 800°C. Como se muestra el LNO calcinado, presenta picos de difracción típicos de la estructura perovskita romboédrica (PDF-34-1181) [3].

No obstante, la estructura de perovskita se destruye completamente luego del proceso de reducción en H₂ a 800 °C durante 1 hora. Al mismo tiempo, durante la reducción se forman partículas de Ni metálico con un pico de difracción típico a $2\theta = 44.5^\circ$ (PDF-04-0850), las que se segregan de la estructura original de perovskita LNO para transformarse en Ni/La₂O₃ [4,5].

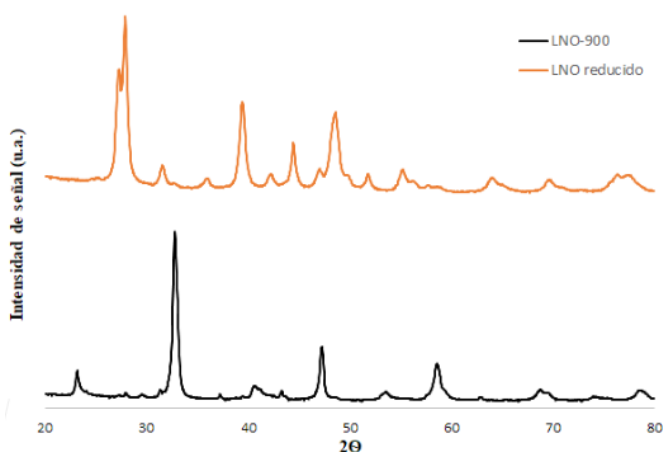


Figura 5. DRX del LaNiO₃ calcinado a 900°C y reducido.

La Figura 6 muestra los perfiles H₂-TPR de los catalizadores LaNiO₃ calcinados a diferentes temperaturas. En principio, se observan dos picos principales en rangos de temperatura de 300-450°C y 500-600°C respectivamente. La presencia de estos dos picos de transición de fase de la perovskita LaNiO₃ durante la reducción concuerda con los publicado en otros estudios [34,35], en los que se ha analizado por DRX las fases cristalinas presentes en el

material antes y luego de cada pico; y, en base a esta información, se han propuesto que procede mediante los dos esquemas de transición de fase siguientes:

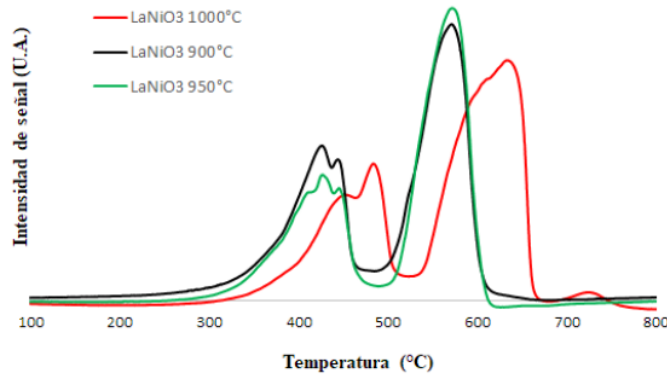
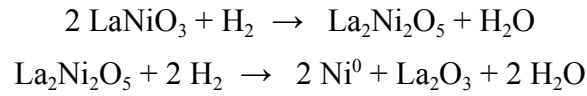


Figura 6. TPR para el LaNiO_3 calcinado a distintas temperaturas.

El primer pico de transición puede asignarse a la reducción de Ni^{+3} en la fase LaNiO_3 a Ni^{+2} en la fase intermedia $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$.

El segundo pico de transición a mayor temperatura puede asignarse a la reducción de Ni^{+2} a las partículas Ni^0 metálicas dispersas en La_2O_3 . Además, se estima que la relación del área que representa el consumo de H_2 bajo estos dos picos de transición es de 1:2, lo que se corresponde bien con los esquemas de transición de fase anteriores. Esta fuerte interacción entre el átomo de níquel y el óxido de lantano dificulta la aglomeración térmica conocida como sinterizado de las partículas de Ni metálico. Por lo tanto, durante la reducción en atmósfera de H_2 los átomos de níquel emergen de la estructura de la perovskita y, en consecuencia, forman partículas de Ni^0 metálico muy dispersas sobre La_2O_3 .

Por otro lado, la posición del primer pico se desplaza hacia mayores temperaturas al pasar del LNO-900 al LNO-1000, es decir, al incrementar la temperatura de calcinación del sólido. Esto implica una mayor interacción metal-soporte [36,37].

El grado de reducción del Ni en la perovskita calcinada a diferentes temperaturas fue calculada mediante los perfiles H_2 -TPR y se observa en la Tabla 2:

Tabla 2. Grado de reducción determinado a partir de la absorción de hidrógeno durante la TPR para LNO calcinado a distintas temperaturas.

Catalizador	Grado de reducción (%)
LNO-900	91
LNO-950	81
LNO-1000	43

Se caracterizó el sólido reducido mediante microscopía de barrido y de transmisión electrónica, Figuras 7 y 8 respectivamente.

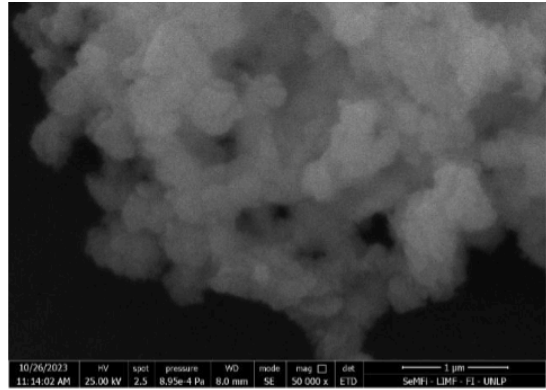


Figura 7. Fotografía SEM del LaNiO_3 calcinado a 900°C.

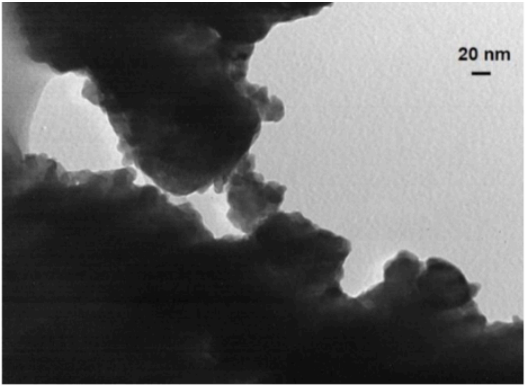


Figura 8. Micrografía TEM del LaNiO_3 reducido.

Sin embargo, para obtener mejores imágenes se realizarán futuras caracterizaciones en un TEM de alta resolución con el objetivo de poder determinar con mayor resolución las partículas metálicas nanométricas generadas durante el proceso de reducción y así, entre otros análisis, llevar a cabo un estudio cuantitativo de la distribución de tamaño de partículas presentes en el catalizador preparado.

2.3 Evaluación catalítica en reacciones de reformado de biogás

Los ensayos de reacción de reformado triple de metano (RTM) se llevaron a cabo en un equipo de flujo continuo constituido por un reactor tubular de cuarzo (i.d. = 8 mm) que opera bajo presión atmosférica con un sistema de condensación de gases aguas abajo.

Las pruebas de actividad se realizaron en un rango de temperaturas entre 700 y 900°C utilizando varias mezclas de alimentación similares a las reportadas en bibliografía [38] para este tipo de reacción, con motivo de investigar el efecto de variar las concentraciones de reactivos en el desempeño del sólido catalítico.

Las mezclas de alimentación se prepararon de manera tal que su composición sea la correspondiente a un biogás limpio estándar (aproximadamente 60% de CH_4 y 40% de

CO₂), al que se lo mezcla en distintas proporciones con aire y vapor de agua. La composición molar de las alimentaciones de reacción ensayadas se detalla a continuación:

- o CH₄/CO₂/O₂/H₂O/N₂ = 1/0.7/0.3/0.15/3
- o CH₄/CO₂/O₂/H₂O/N₂ = 1/0.7/0.1/0.15/2.6
- o CH₄/CO₂/O₂/H₂O/N₂ = 1/0.7/0.1/0.55/2.4
- o CH₄/CO₂/O₂/H₂O/N₂ = 1/0.7/0.1/1.42/1.9
- o CH₄/CO₂/O₂/H₂O/N₂ = 1/0.7/0.3/0/2.8
- o CH₄/CO₂/O₂/H₂O/N₂ = 1/0.7/0.1/0/3.4

En todos los ensayos se empleó un caudal de gases total de 140 ml/min y una velocidad espacial (GHSV) de 280 L h⁻¹ g⁻¹. Los caudales de metano, dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno fueron manipulados a partir de controladores de flujo másico (Bürkert, modelo 8741).

En cuanto al vapor de agua, se bombearon caudales definidos de agua destilada mediante una bomba Waters 590 HPLC. La corriente de agua circula primero a través de un horno vaporizador a 170 °C y luego se mezcla con la corriente gaseosa antes de entrar al reactor.

La masa de catalizador empleada en todos los casos fue de 30 mg, la cual se diluyó en una proporción 1/10 utilizando alfa alúmina como sólido inerte con motivo de evitar o minimizar la presencia de puntos calientes, denominados usualmente como “hot spots”, que puedan desarrollarse en el lecho catalítico debido a reacciones secundarias de naturaleza exotérmica. A su vez, la magnitud de los puntos calientes se cuantificó a través de la diferencia de temperaturas registrada por dos termocuplas, una ubicada dentro del lecho de catalítico, y otra localizada sobre la superficie superior del lecho. De esta manera se corroboró, para las condiciones experimentales ensayadas en este trabajo, que en todos los casos el gradiente de temperaturas axial a lo largo del lecho fue menor a los 5 °C.

Las condiciones de operación, tales como el caudal de alimentación total y el tamaño promedio de las partículas del catalizador, fueron definidas a los fines de eliminar inconvenientes relacionados a limitaciones de transporte en la interfase gas-sólido.

Antes de cada reacción, el catalizador fue sometido a un proceso de reducción para el cual se lo hizo circular por el lecho 70 ml/min de H₂ puro, se lo calentó hasta 800°C y se lo mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. Las pruebas de estabilidad fueron realizadas durante más de 50 horas a 800°C.

Para la cuantificación y el análisis de los gases se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A equipado con una columna Hayesep D y un detector TCD conectado en línea a la unidad experimental.

2.3.1 Titanato de níquel

En las Figuras 9 y 10 se muestran los resultados de los ensayos de reacción en función del tiempo para el rango térmico 700-900°C, empleando una relación molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.1/0.55/2.4$ en la alimentación del reactor, y una velocidad espacial $\text{GHSV} = 280 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ y 30 mg de NiTiO_3 como catalizador sólido diluido.

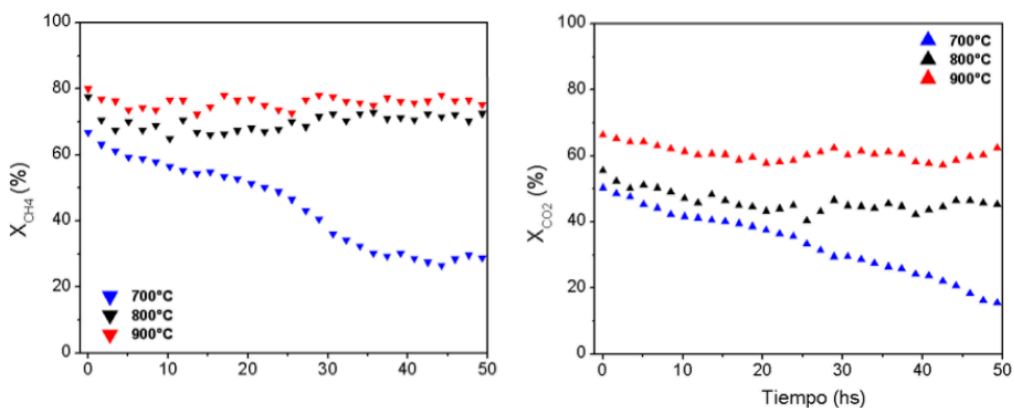


Figura 9. Efecto de la temperatura sobre las conversiones obtenidas con el NiTiO_3 en el RTM, para una alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.1/0.55/2.4$ y un $\text{GHSV} = 280 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

A partir de la Figura 9 se observa que las conversiones de CH_4 y CO_2 se mantienen estables en el tiempo a partir de los 800°C, mientras que hay una caída de las mismas a 700°C. Como las reacciones de reformado predominantes en el sistema son de naturaleza endotérmica se ven favorecidas a niveles térmicos elevados, por lo que puede ser que a menores temperaturas el H_2 generado no sea suficiente para reducir nuevamente in situ al catalizador que se desactivó por oxidación de las partículas metálicas de níquel [33].

Además, se observa que la conversión de ambos reactivos aumenta con la temperatura mientras que la relación H_2/CO disminuye, lo que concuerda con los resultados predichos a partir de cálculos termodinámicos teóricos reportados [39].

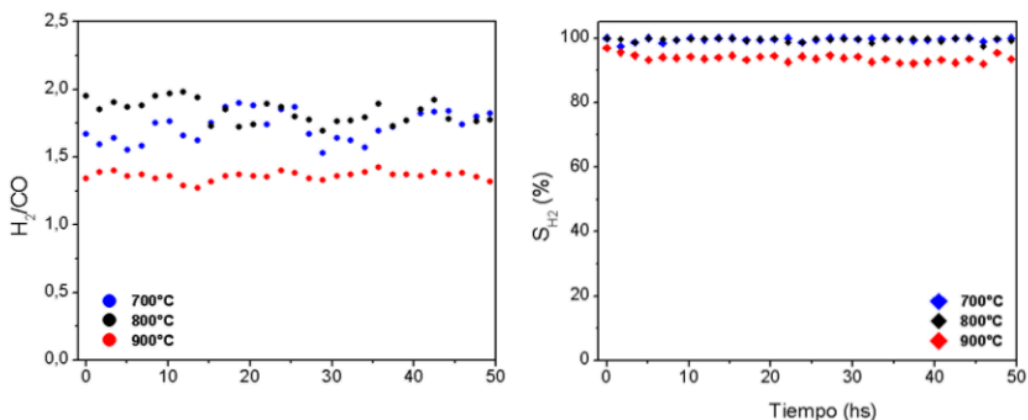


Figura 10. Efecto de la temperatura en el desempeño catalítico del NiTiO_3 en el RTM, utilizando una alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.1/0.55/2.4$ y un $\text{GHSV} = 280 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los ensayos realizados para diferentes presiones parciales de reactivos con el objeto de estudiar el efecto de la concentración de los agentes oxidantes en la reacción de RTM: el O_2 y el H_2O , utilizando $NiTiO_3$ como catalizador.

Al aumentar la concentración de O_2 en la alimentación del reactor se observa una disminución en las conversiones de CH_4 y CO_2 , y en la selectividad a H_2 . Este comportamiento se vincula al hecho de que al aumentar la cantidad de O_2 , y estar presente el vapor de agua en la misma corriente, existe un exceso de agentes oxidantes en la atmósfera, lo cual tiene un impacto negativo sobre la actividad del catalizador en esta condición, posiblemente relacionado con la oxidación de los sitios activos del mismo (las partículas de Ni metálico que se transforman en NiO).

Tabla 3. Efecto del % de O_2 y del % de H_2O en la alimentación de reacción en el desempeño del $NiTiO_3$ para el RTM 800°C, GHSV=280 L h⁻¹ g⁻¹.

$CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$	X_{CH_4}	X_{CO_2}	S_{H_2}	H_2/CO
1/0.7/0.3/0.15/3	33.6	9.1	54.3	1.16
1/0.7/0.1/0.15/2.6	52.1	44.5	87.2	1.30
1/0.7/0.1/0.55/2.4	72.3	44.6	100.0	2.02
1/0.7/0.1/1.45/1.9	56.1	14.4	99.6	2.84

Por otra parte, al fijar la relación $O_2/CH_4=0$, y aumentar moderadamente la concentración de vapor de agua en la alimentación de reacción, se observa un aumento en la conversión del metano, en la selectividad a H_2 y en la relación molar H_2/CO de los productos. Sin embargo, si se continúa aumentando la proporción de vapor se obtiene un impacto negativo, tanto en las conversiones de los reactivos, como en el rendimiento a hidrógeno, siendo éste el único parámetro beneficiado de la relación molar H_2/CO , la cual aumenta debido a que al haber mayor cantidad de agua se favorece el reformado con vapor en el sistema. Existe entonces una cantidad óptima de vapor de agua en el biogás, la cual maximiza la cantidad de H_2 a obtener.

En la literatura se ha reportado que la adición de H_2O reduce la conversión de CO_2 debido a que en esta condición el reformado con vapor de metano es termodinámicamente más favorable que el reformado de metano con CO_2 [40]. Esto, sumado al hecho de que también está presente la reacción de desplazamiento de agua (WGS: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) hace que la conversión de metano sea superior a la conversión de CO_2 en la mayoría de los ensayos realizados.

2.3.2 Niquelato de lantano

Las Figuras 11 y 12 muestran los resultados de los ensayos de reacción en función del tiempo para el rango térmico 700-900 °C empleando una relación molar $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2 = 1/0.7/0.1/0.55/2.4$ en la alimentación del reactor, y una velocidad

espacial GHSV = 280 L h⁻¹ g⁻¹ cuando se utilizan 30 mg de LaNiO₃ como catalizador sólido diluido.

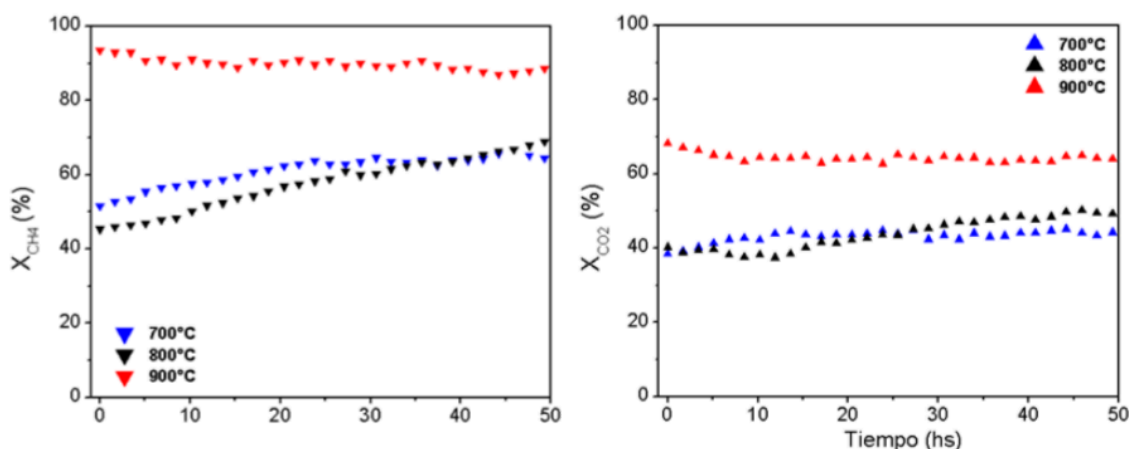


Figura 11. Efecto de la temperatura sobre las conversiones obtenidas con LaNiO₃ en el RTM, utilizando una alimentación CH₄/CO₂/O₂/H₂O/N₂ = 1/0.7/0.1/0.55/2.4 y un GHSV = 280 L h⁻¹ g⁻¹.

A partir de la Figura 11 se observa que la conversión de CH₄ se mantiene estable a 900°C, mientras que a temperaturas menores hay un aumento paulatino de la misma hasta alcanzar un estado estacionario. A diferencia del NiTiO₃, el LaNiO₃ resultó ser estable y no se desactivó en el tiempo cuando se lleva a cabo la reacción de RTM a 700°C.

Por otro lado, se observa al igual que para el NiTiO₃ un impacto positivo al elevar la temperatura en las conversiones de CH₄ y CO₂, y la disminución de la relación H₂/CO.

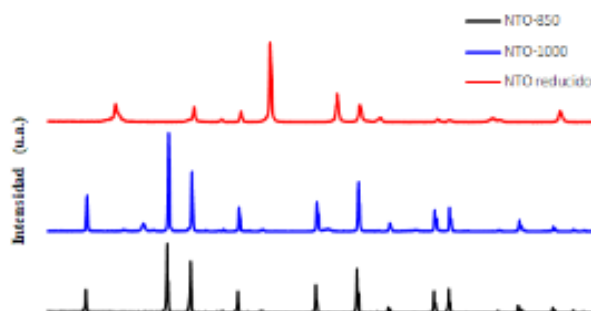


Figura 12. Efecto de la temperatura en el desempeño catalítico del LaNiO₃ en el RTM, utilizando una alimentación CH₄/CO₂/O₂/H₂O/N₂ = 1/0.7/0.1/0.55/2.4 y un GHSV = 280 L h⁻¹ g⁻¹.

En cuanto a la concentración de vapor de agua en la mezcla de alimentación del reactor, se observa que incrementar la relación molar H₂O/CH₄ de 0.55 a 1.45 en el RTM con el sólido ensayado, en este caso no resulta conveniente ya que se disminuye la selectividad a H₂ y bajan las conversiones, especialmente de CH₄. Esto implica que a bajas relaciones vapor/metano se consigue mantener en el tiempo una relación molar H₂/CO de aproximadamente 1.5 en los productos sin necesidad de recurrir a grandes caudales de vapor, como suele requerir el reformado simple con vapor para que no se desactive el catalizador.

Tabla 4. Efecto del % de O₂ y del % H₂O en la alimentación de reacción en el desempeño del LaNiO₃ para el RTM 800°C, GHSV=280 L h⁻¹ g⁻¹.

CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	X _{CH₄}	X _{CO₂}	S _{H₂}	H ₂ /CO
1/0.7/0.3/0/2.8	68.6	43.3	75.5	1.33
1/0.7/0.1/0/3.4	82.7	70.4	89.9	1.37
1/0.7/0.1/0.55/2.4	62.3	46.9	94.7	1.47
1/0.7/0.1/1.45/1.9	55.1	43.7	85.6	1.48

Conclusiones

En este trabajo se prepararon dos perovskitas, NiTiO₃ y LaNiO₃, y se evaluó su desempeño como catalizadores en el RTM. Además, se estudió el efecto de la temperatura y la concentración de los agentes oxidantes en la mezcla de alimentación de reacción sobre el desempeño de estos catalizadores.

Para la mezcla de alimentación de composición molar 1/0.7/0.1/0.55/2.4 a 800°C se obtuvieron conversiones de CO₂ cercanas al 45% para los dos materiales, mientras que la conversión de CH₄, y la selectividad a H₂, fueron del 72.3%, y 100.0% para el NiTiO₃, y del 62.3% y 94.7% para el LaNiO₃ respectivamente, lo que mostró un desempeño superior del NiTiO₃ en esta condición en particular.

Los ensayos realizados al variar el contenido de O₂ en la alimentación develaron que la concentración de este gas afecta la actividad de los catalizadores basados en Ni, ya que este metal es susceptible a oxidarse, lo cual repercute negativamente en su desempeño catalítico.

Respecto al contenido de vapor de agua en la alimentación del reactor, el valor óptimo para ambos sólidos resultó ser el correspondiente a la relación H₂O/CH₄ = 0.55.

Por otra parte, se observó para ambos sólidos un aumento de las conversiones y del rendimiento a H₂ al elevar la temperatura.

De acuerdo con los resultados presentados, se puede concluir que ambos materiales resultaron ser activos catalíticamente en la reacción de reformado triple de metano, permaneciendo estables sus desempeños catalíticos durante más de 50 horas de reacción en continuo para la mayoría de las condiciones exploradas en este estudio.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue posible gracias a los fondos recibidos del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET- PIP 0386) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP-I248).

M. Florencia Volpe Giangiordano agradece el subsidio recibido del programa Jóvenes Investigadores de UNLP 2022.

Referencias

- [1] Informe técnico: Relevamiento de Producción de Digeridos de Plantas de Biogás en Argentina. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Argentina, 2021.
- [2] K. Yasin, S. Zahra, B. Farzad, High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined drysteam reforming of methane, *Chem. Eng. J.* vol. 299, 353–366, 2016.
- [3] H. Ren, Y. song, W. Wang, Insights into CeO₂-modified Ni-Mg-Al oxides for pressurized carbon dioxide reforming of methane, *Chem. Eng. J.* vol. 259, 581–593, 2015.
- [4] J. Zhu, X. Peng, L. Yao, J. Shen, D. Tong, C. Hu, The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO₂ catalysts for CO₂ reforming of methane, *Int. J. Hydrog. Energy* vol. 36, 7094–7104, 2011.
- [5] M. Zhang, J. Zhang, Y. Wu, J. Pan, Q. Zhang, Y. Tan, Y. Han, Insights into the effects of the oxygen species over Ni/ZrO₂ catalyst surface on methane reforming with carbon dioxide, *Appl. Catal.* vol. 44, 427–437, 2019.
- [6] R. Chai, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, Ni-foam-structure NiO-MOx-Al₂O₃ (M=Ce or Mg) nanocomposite catalyst for high throughput catalytic partial oxidation of methane to syngas, *Microporous Mesoporous Mater.* vol. 253, 123–128, 2017.
- [7] J. Xue, L. Chen, Y. Wei, H. Wang, CO₂-stable Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} perovskite dual pase oxygen separation membranes and the application in partial oxidation of methane to syngas, *Chem. Eng. J.* vol. 327, 202–209, 2017.
- [8] Q. Wei, X. Gao, G. Liu, R. Yang, H. Zhang, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Facile one-step synthesis of mesoporous Ni-Mg-Al catalyst for syngas production using coupled methane reforming process, *Fuel* vol. 211, 1–10, 2018.
- [9] K.M. Kang, I.W. Shim, H.Y. Kwak, Mixed and autothermal reforming of methane with supported Ni catalysts with a Core/shell structure, *Fuel Process. Technol.* vol. 93, 105–114, 2012.
- [10] U. Oemar, K. Hidajat, S. Kawi, Pd-Ni catalyst over spherical nanostructured Y₂O₃ support for oxy-CO₂ reforming of methane: role of surface oxygen mobility, *Fuel Process. Technol.* vol. 40, 12227–12238, 2015.
- [11] L. Pelletier, Dirkson D.S. Liu, Stable nickel catalysts with alumina-aluminum phosphate supports for partial oxidation and carbon dioxide reforming of methane, *Appl. Catal. A* vol. 317, 293–298, 2007.
- [12] C. Song, W. Pan, Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios, *Catalysis Today* vol. 98, 463–484, 2004.
- [13] D. Pham Minh, X. H. Pham, T. J. Siang, D.V. N. Vo., Review on the catalytic tri-reforming of methane, *Applied Catalysis A, General* vol. 621 118202, 2021.
- [14] Y. Wang, L. Yao, Y. Wang, S. Wang, Q. Zhao, D. Mao, C. Hu. Low-Temperature Catalytic CO₂ Dry Reforming of Methane on Ni-Si/ZrO₂. *Catalyst ACS* vol. 8, 6495–6506, 2018.
- [15] L. Pino, C. Italiano, A. Vita, M. Laganà, V. Recupero. Ce_{0.70}La_{0.20}Ni_{0.10}O_{2-δ} catalyst for methane dry reforming: Influence of reduction temperature on the catalytic activity and stability. *Appl. Catal. B Environ.* vol. 218, 779–792, 2017.
- [16] G. Valderrama, A. Kiennemann, C.U. de Navarro, M.R. Goldwasser. LaNi_{1-x}Mn_xO₃ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. *Appl. Catal. A General*, vol. 565, 26–33, 2018.
- [17] C. Aliotta, L.F. Liotta, F. Deganello, V. La Parola, A. Martorana. Direct methane oxidation on La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Fe_yO_{3-δ} perovskite-type oxides as potential anode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* Vol. 180, 424–433, 2016.
- [18] G. Chen, J. Tao, C. Liu, B. Yan, W. Li, X. Li. Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79 1091–1098, 2017.

- [19] M. Chen, D. Chen, M. Chang, H. Hu, Q. Xu. New Insight into Hydrogen Oxidation Reaction on $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite as a Solid Oxide Fuel Cell Anode. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 164 (4), 405–411, 2017.
- [20] H. Kozuka, K. Ohbayashi, K. Koumoto. Electronic conduction in La-based perovskite-type oxides. *Sci. Technol. Adv. Mater.* Vol. 16 (2), 1–16, 2015.
- [21] M. Luo, Y. Yi, S. Wang, Z. Wang, M. Du, J. Pan, Q. Wang. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* vol. 81, 3186–3214, 2018.
- [22] T. Melchiori, L. Di Felice, N. Mota, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, M. van Sint Annaland, F. Gallucci. Methane partial oxidation over a $\text{LaCr}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$ catalyst: Characterization, activity tests and kinetic modeling. *Appl. Catal. A General* vol. 486, 239–249, 2014.
- [23] L. Nalbandian, A. Evdou, V. Zaspalis. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* vol. 36, 6657–6670, 2011.
- [24] S-A. Theofanidis, V. Galvita, H. Poelman, G. Marin. Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe-Ni catalyst: role of Fe. *ACS Catal.* Vol. 5(5), 3028–3039, 2015.
- [25] G. Valderrama, C.U. de Navarro, M.R. Goldwasser. CO_2 reforming of CH_4 over Co-La-based perovskite-type catalyst precursors. *J. Power Sources* vol. 234, 31–37, 2013.
- [26] P.K. Yadav, T. Das. Production of syngas from carbon dioxide reforming of methane by using $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite type catalysts. *Inter. J. Hydrogen Energy* vol. 44, 1659–1670, 2019.
- [27] X. Zou, Z. Ma, H. Liu, D. Chen, C. Wang, P. Zhang, T. Chen. Green synthesis of Ni supported hematite catalysts for syngas production from catalytic cracking of toluene as a model compound of biomass tar. *Fuel* vol. 217, 343–351, 2018.
- [28] A.G. Dedov, A.S. Loktev, D.A. Komissarenko, K.V. Parkhomenko, A-C. Roger, O.A. Shlyakhtin, G.N. Mazo, I.I. Moiseev. Highselectivity partial oxidation of methane into synthesis gas: the role of the red-ox transformations of rare earth - alkali earth cobaltate based catalyst components. *Fuel Process Technol.* Vol. 148, 128–137, 2016.
- [29] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq. Perovskites as catalysts precursors: CO_2 reforming of CH_4 on $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Nd), *Appl. Catal. A Gen.* vol. 255, 45–57, 2003.
- [30] R. Lago, G. Bini, M.A. Peña, F. J.L.G., Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO_3 perovskites as catalyst precursors, in *3rd World Congr. Oxid. Catal.*, pp. 721–730, 1997.
- [31] Yuvaraj S, Nithya V, Fathima K, Sanjeeviraja C, Selvan G, Arumugam S, Selvan R. Investigations on the temperature dependent electrical and magnetic properties of NiTiO_3 by molten salt synthesis. *Mater Res Bull*; 48:1110-6, 2013.
- [32] J. F. S. Ribeiro, A. A. Souza, E. C. N. L. Lima, M. J. B. Souza, A. M. Garrido Pedros, Effect of synthesis method of LaNiO_3 type materials with perovskite structure on their features and in the methylene blue dye removal from aqueous media. *Scientia Plena* vol. 16 (12), 127202, 2020.
- [33] L. Toscani, M. F. Volpe, Giangiordano, N. Nichio, F. Pompeo, S. Larrondo, In-situ Ni exsolution from NiTiO_3 as potential anode for solid oxide fuel cells, *Int. J. of Hydrogen Energy* vol. 45 (43) 23433-23443.
- [34] M. Kuras, Y. Zimmermann, C. Petit, Reactivity of perovskite-type precursor in MWCNTs synthesis, *Catal. Today* vol. 138, 55–61, 2008.
- [35] T. Maneerung, H. Hidajat, S. Kawi, LaNiO_3 perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane: Influence of temperature and presence of H_2 in feed stream, *Catal. Today* vol. 171, 24–35, 2011.
- [36] U. Oemar, M.L. Ang, K. Hidajat, S. Kawi. Enhancing performance of $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ catalyst by Sr-modification for steam reforming of toluene as model compound of biomass tar. *RSC Adv.* vol. 5, 17834–42, 2015.
- [37] U. Oemar, Y. Kathiraser, M.L. Ang, K. Hidajat, S. Kawi. Catalytic biomass gasification to syngas over highly dispersed lanthanum-doped nickel on SBA-15, *Chem. Cat. Chem.* Vol. 7, 3376–85, 2015.
- [38] D. Pham Minh, X. H. Pham, T. J. Siang, D.V. N. Vo. Review on the catalytic tri-reforming of methane - Part I: Impact of operating conditions,

catalyst deactivation and regeneration. *Applied Catalysis A, General* vol. 621 118202, 2021.

[39] Y. Zhang, S. Zhang, J. L. Gossage, H. H. Lou, and T. J. Benson, Thermodynamic Analyses of Tri-reforming Reactions To Produce Syngas, *Energy Fuels* vol. 28, 2717-2726, 2014.

[40] S.A. Solov'ev, Y.V. Guaraní, Y.P. Kurilets, S.N. Orli. Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts. *Theor. Exp. Chem.* Vol. 48, 199–205, 2012.
<https://doi.org/10.1007/s11237-012-9262-x>.

AUTORES

oooooooooooo

María Florencia Volpe Giangiordano **Francisco Pompeo**

CINDECA-UNLP
Departamento de Ingeniería Química
Calle 50 N° 184
La Plata, Argentina

florencia.volpe@ing.unlp.edu.ar

Ingeniería Química (UNLP).
Jefa de Trabajos Prácticos de las cátedras
Tecnología del Calor y Laboratorio de
Ingeniería Química.
Inscripta en el doctorado en Ingeniería (Fac.
de Ingeniería, UNLP)

CINDECA-UNLP

Departamento de Ingeniería Química
Calle 50 N° 184
La Plata, Argentina

francisco.pompeo@ing.unlp.edu.ar

Doctor en Ingeniería (UNLP).
Profesor Titular Cátedras Introducción a la
Ingeniería Química y Laboratorio de
Ingeniería Química.
Investigador CONICET.
Director Ejecutivo y Director de Carrera
Ingeniería Química (UNLP).

Producción de hidrógeno renovable mediante reformado con vapor de bio-oil proveniente de pirólisis de biomasa

Paula Osorio Vargas, Daniela Correa Muriel,
Ileana Daniela Lick y Mónica Laura Casella

Resumen

La creciente demanda de energía, sumada a la constante disminución de las fuentes de combustibles fósiles, y a la imperante necesidad de una descarbonización, han generado las bases para la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía. En ese contexto, el hidrógeno (H_2), conocido como combustible limpio, tiene un gran potencial debido a su alta densidad energética por unidad de masa. El H_2 es principalmente obtenido a partir del reformado con vapor de gas natural, pero dado que esta tecnología permite el uso de otras materias primas, en los últimos años se ha planteado la alimentación del proceso con productos provenientes de la biomasa lignocelulósica. Usando la biomasa como materia prima se obtendría un hidrógeno

renovable y con una muy baja huella de carbono. En esta revisión se busca dar una idea general de los distintos procesos termoquímicos usados actualmente para degradar la biomasa y obtener una fracción gaseosa rica en H_2 , o una fracción líquida que pueda ser valorizada para producir H_2 mediante el proceso de reformado con vapor de bio-oils, los tipos de reactores empleados, las distintas rutas de reacción conocidas y los catalizadores más comúnmente usados, todo ello con el objetivo de hacer énfasis en la importancia de tener una comprensión profunda de la reacción y del rol de catalizador buscando superar sus limitaciones vigentes

Palabras clave: Producción de hidrógeno; Reformado catalítico; Bio-oil; Pirólisis; Biomasa; Combustibles fósiles; Descarbonización; Catalizadores heterogéneos.

Abstract

Growing energy demand, depleting fossil fuel resources and the imperative need for decarbonization have created the basis for the search and development of new energy sources. In this context, hydrogen (H_2), known as a clean fuel, has great potential due to its high energy density per unit mass. H_2 is mainly produced by steam reforming with natural gas, but since this technology allows the use of other feedstocks, it has been proposed in recent years to feed the reforming process with products from lignocellulosic biomass. The use of biomass as a feedstock would provide renewable H_2 with a very low carbon footprint. This review aims to give an overview of the different thermochemical processes currently used to degrade biomass and obtain an H_2 -rich gaseous fraction or a liquid fraction that can be valorized to produce H_2 through steam reforming of bio-oils, the types of reactors used, the different known reaction routes, and the most commonly used

catalysts, emphasizing the importance of a thorough understanding of the reaction and the role of the catalyst in overcoming its current stability limitations.

Keywords: Hydrogen production; Catalytic reforming; Bio-oil; Pyrolysis; Biomass; Fossil fuels; Decarbonization; Heterogeneous catalysts.

1.Introducción

Los combustibles fósiles se utilizaron durante siglos para generar energía y difícilmente la humanidad habría alcanzado el desarrollo actual sin el uso de los mismos. Sin embargo, el aumento de su consumo ha dado lugar a serios problemas ambientales, como la contaminación ambiental y una inminente escasez energética [1].

A la fecha, el consumo de combustibles fósiles como fuente de energía primaria se mantiene estable en el 82%, mientras que el uso de energías renovables (excluida la hidroelectricidad) alcanzó un 7,5%, lo que supone un aumento de solo del 1% con respecto al año anterior (Fig. 1). La situación es preocupante, ya que el uso extensivo de combustibles fósiles ha contribuido significativamente a la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera, trayendo como consecuencia un aumento considerable en el calentamiento global. De hecho, las emisiones de CO₂ continúan aumentando paulatinamente después de la caída sufrida durante el 2020 (Fig. 1).

Por lo tanto, la comunidad científico-tecnológica se ha abocado a la construcción de modelos energéticos alternativos y/o emergentes que tiendan a descarbonizar la economía buscando frenar el cambio climático.

En este contexto, el hidrógeno se convierte en una alternativa clave como vector energético de una economía descarbonizada ya que es considerado un portador de energía limpia, además de que posee una alta densidad energética de 120 MJ/kg comparada con la densidad de la nafta y el gas natural que son de ~ 48 y 55 MJ/kg, respectivamente.

En la Tabla 1 se detallan algunas propiedades del H₂ comparado con otros combustibles [2].

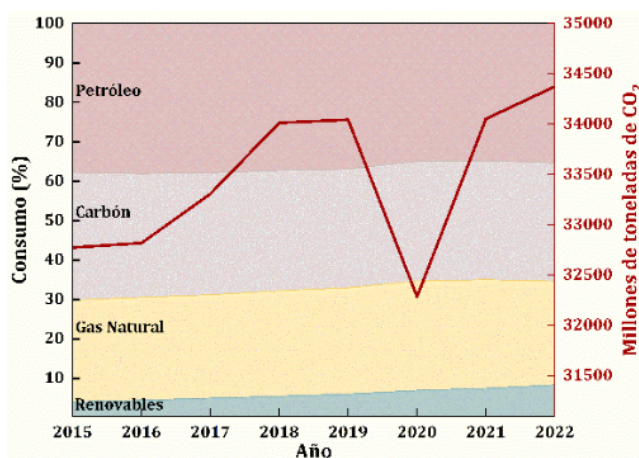
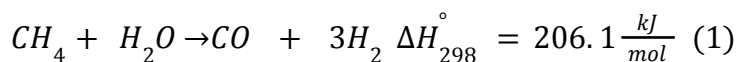


Figura 1. Consumo de diferentes fuentes de energía y emisiones de CO₂ en el tiempo.

Sin embargo, una de las barreras a superar dentro de esta transición energética, está relacionada con los métodos de obtención del hidrógeno. A la fecha, el método más usado

para producirlo es la reacción de reformado de gas natural (1). Este es un combustible fósil, por lo que la búsqueda de materias primas renovables y más amigables con el medio ambiente son objeto de estudio.



En este sentido, la biomasa residual y los restos de excedentes agrícolas constituyen una excelente alternativa.

Según un informe llevado a cabo por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [3], en Argentina la oferta directa de biomasa potencialmente disponible para usos energéticos está constituida por residuos agrícolas de la cosecha de la caña de azúcar y del tabaco, biomasa producto de la poda, el raleo y los residuos de cosecha de las plantaciones forestales, además de las podas y/o renovación de plantas provenientes del manejo de frutales. Esta biomasa residual representa 10,6 millones de toneladas al año.

La producción de hidrógeno a partir de estos residuos tiene la ventaja de ser neutra en emisiones de dióxido de carbono, ya que el CO₂ producido es consumido por la biomasa en crecimiento, generando prácticamente un ciclo cerrado de carbono que, técnicamente, no causaría impacto ambiental.

Tabla 1. Propiedades de combustibles

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Nafta
Energía mínima de ignición (10 ⁻³ J)	0.02	0.29	0.24
Temperatura de llama (°C)	2045	1875	2200
Temperatura de autoignición (°C)	585	540	230-500
Velocidad de llama máxima (m s ⁻¹)	3.46	0.43	0.42
Rango de inflamabilidad (%vol)	4-75	7-36	1-7.6
Coefficiente de difusión 10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹	0.61	0.20	0.05
Poder calorífico inferior kJ g ⁻¹	119.9	50.0	43.4
Poder calorífico superior kJ g ⁻¹	141.9	55.5	46.5

Densidad energética MJ kg ⁻¹	120	55	48
---	-----	----	----

La biomasa puede ser convertida en un producto líquido mediante un proceso ampliamente conocido como pirólisis. Este consiste en un tratamiento de descomposición térmica de la biomasa (200-650°C) en ausencia de oxígeno, que da lugar a la formación de tres productos principales: una mezcla de gases condensables que, por condensación, conducen a una fracción líquida denominada bio-oil, una fracción gaseosa y una fracción sólida comúnmente llamada biochar.

El bio-oil así obtenido está conformado por una amplia variedad de compuestos oxigenados de distintas familias, tales como: (i) ácidos, alcoholes, aldehídos y cetonas de cadena corta (como ácido acético, acetol, acetona, etc.), (ii) compuestos furánicos y otros derivados de azúcares, y (iii) compuestos fenólicos derivados de la lignina. Dado que algunos de estos compuestos son difíciles de reformar, una alternativa consiste en separar el bio-oil crudo en dos fracciones, una acuosa, y una fracción hidrofóbica mediante la adición de agua. Así, la fracción acuosa puede ser fácilmente reformada para producir hidrógeno.

Cuando el hidrógeno es producido a partir de combustibles fósiles mediante reformado con vapor el producto final es denominado hidrógeno gris. Sin embargo, si el CO₂ contenido en los productos gaseosos de la reacción se elimina en un proceso posterior de captura de carbono, el hidrógeno resultante se lo denomina hidrógeno azul. Por otra parte, se suele llamar hidrógeno verde a aquel que se obtiene mediante materia prima de origen biológico, o al obtenido mediante electrólisis del agua [4]. Más recientemente, se ha agregado la clasificación hidrógeno naranja, el cual se obtiene a partir de tratamientos de residuos, con el objetivo de evitar el destino final de los mismos con impactos medioambientales negativos, como lo son la incineración o el depósito en vertederos [5]. Por lo tanto, el hidrógeno obtenido a partir del reformado de bio-oils provenientes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica puede considerarse H₂ naranja.

A nivel mundial, la producción de hidrógeno alcanzó aproximadamente 95 Mt durante el 2022, con el gas natural y el carbón representando las principales materias primas, 62 y 21%, respectivamente. Este valor implica un crecimiento anual del 6%, por lo que la proyección para el 2030 estaría alrededor de 150 Mt de hidrógeno [6].

Las tecnologías usadas tradicionalmente, o en desarrollo, para la obtención de hidrógeno se muestran en la Figura 2, casi todas conduciendo a altas emisiones de CO₂. La producción de H₂ a partir de reformado con vapor de gas natural conduce a una emisión total de CO₂ (emisión directa e indirecta) de 10-13 kgCO₂/kgH₂, mientras que el H₂ producido mediante la gasificación de carbón da lugar a emisiones totales entre 20 a 26 kgCO₂/kgH₂.

En cuanto a la producción de H₂ a partir de la electrólisis del agua, esta continúa siendo incipiente, representado solo el 0,1% de la producción mundial actual de hidrógeno [6]. Vale mencionar que un gran número de estudios y desarrollos se están llevando a cabo en esta área; de hecho, la capacidad de producción creció un 20% entre los años 2021 y 2022. Las emisiones de CO₂ de esta tecnología pueden variar entre 0.5-24 kgCO₂/kgH₂, provenientes de la generación y transporte de la electricidad (emisiones indirectas).

Por otro lado, las tecnologías para la producción de H_2 partiendo de biomasa presentan una muy baja emisión de CO_2 ($< 5\%$) o inclusive ser negativas cuando son acopladas con sistemas de captura y almacenamiento de carbono.

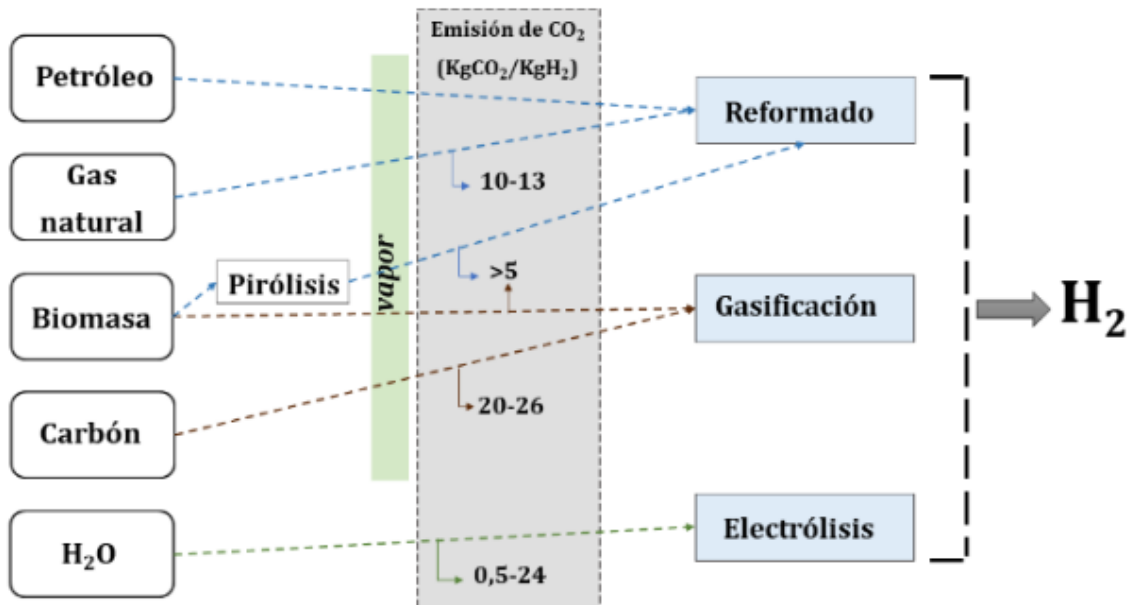


Figura 2. Principales rutas de producción de hidrógeno y sus emisiones de CO_2 directas e indirectas asociadas.

En el contexto del cambio climático y la necesidad de una seguridad energética, el panorama energético mundial exige una transición hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles en donde el hidrógeno renovable, y con bajas emisiones, ha surgido como una herramienta importante hacia la descarbonización. En este sentido, algunos gobiernos han reforzado sus compromisos para conseguir emisiones netas cero, por lo que el hidrógeno de bajas emisiones se ha convertido en parte integrante de sus planes.

En las secciones siguientes se revisarán los principales métodos de obtención de este tipo de hidrógeno, centrándose en el método de reformado con vapor, los catalizadores más comúnmente usados, y las perspectivas de esta tecnología. La revisión pretende dar una visión general de una interesante alternativa para la producción de hidrógeno renovable y de bajas emisiones.

2. Principales rutas de obtención de hidrógeno a partir de biomasa

La biomasa es una de las fuentes de energía más versátiles y diversificadas, por lo que desde los inicios de la civilización ha sido fuente primordial de energía para la calefacción y la cocción de alimentos. La biomasa está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina, y pequeñas cantidades de lípidos, proteínas, azúcares y almidón. También, contiene componentes inorgánicos como Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na y una fracción de agua. Los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina de los distintos tipos de biomasa lignocelulósica se encuentran alrededor de 15-30%, 40-60% y 10-25%, respectivamente.

El término biomasa corresponde específicamente a cualquier tipo de materia orgánica cuyo origen sea un proceso biológico, mientras que la biomasa residual es aquella que resulta como subproducto de un proceso industrial o del uso humano de recursos; entre ellos se encuentran los residuos lignocelulósicos. Este tipo de biomasa es la que está siendo aprovechada para una producción renovable de hidrógeno ya que, además de que puede obtenerse a partir de diversos recursos, es considerada neutra en carbono dado que el CO_2 generado durante el proceso de descomposición se supone equivalente al que la biomasa tomó de la atmósfera durante su formación en el proceso de fotosíntesis.

La biomasa residual puede ser obtenida a partir de residuos forestales, agrícolas, acuícolas, subproductos de materiales biológicos y componentes orgánicos de aguas residuales, y residuos municipales, como por ejemplo residuos de poda urbana. Además, se está fomentando la plantación de algas, microalgas y jatrofas para garantizar una alta producción de biomasa capaz de satisfacer las necesidades actuales [7].

Dadas las características mencionadas, la biomasa se convierte en una materia prima renovable y limpia para la producción de hidrógeno. En general, este puede ser producido mediante una ruta directa (una etapa) o partir de la conversión de biomasa en productos intermediarios que se almacenan hasta su tratamiento (dos o más etapas). Entre las rutas directas encontramos las rutas termoquímicas, tal como lo son la torrefacción, la gasificación y la pirólisis. En estas rutas termoquímicas la matriz de la biomasa se debe degradar, y el grado de degradación depende del proceso a utilizar, de la temperatura y de la composición de la biomasa.

Asimismo, el hidrógeno puede ser obtenido directamente a partir de la digestión anaeróbica de la biomasa, la cual genera biogás. Por otro lado, el hidrógeno puede ser obtenido por tratamientos que involucren un proceso primario de degradación/despolimerización de la biomasa, seguido de otros procesos que involucren la transformación de los productos de degradación en H_2 . Dado el alto contenido de agua que contiene la biomasa lignocelulósica y sus productos de degradación, el proceso de reformado catalítico con vapor de agua (Steam-reforming) de productos intermedios surge como una tecnología muy promisoría, y es por ello que esta revisión se enfoca en la obtención de hidrógeno mediante este proceso. A continuación, se presentarán dos rutas termoquímicas directas, como lo son la gasificación y la pirólisis, las cuales pueden ser asistidas con catálisis y la ruta indirecta de reformado con vapor de agua de bio-oil.

2.1 Gasificación de Biomasa

La gasificación de biomasa es la tecnología más desarrollada para la producción de hidrógeno. Este proceso implica la transformación termoquímica de la biomasa a temperaturas superiores a 700°C , y con aporte controlado de oxígeno o vapor, obteniendo así gas de síntesis o syngas. Este gas de síntesis contiene H_2 que puede separarse y purificarse.

El proceso general de gasificación se divide en tres etapas: (i) Secado, donde la humedad contenida en el sólido orgánico se evapora; (ii) Pirólisis, implica la descomposición térmica en ausencia de oxígeno; (iii) Gasificación, constituye la oxidación parcial de los productos de la pirólisis. En la actualidad ya existen dos proyectos de plantas en demostración, operando en Japón y Francia, ambas usando lodos de aguas residuales como materia prima. De igual modo, Estados Unidos (SGH2 Energy Global Corp, Mote y Yosemite

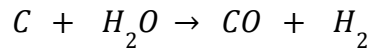
Clean Energy) y Canadá (OMNI) están llevando a cabo proyectos de gasificación de biomasa en una fase avanzada de desarrollo [6].

Por otro lado, en el continente asiático la India también ha mostrado un gran interés por las tecnologías basadas en la biomasa. En este sentido, el año pasado la compañía Reliance probó (2023) la gasificación de biomasa torrefactada para la producción de hidrógeno, y tiene previsto desarrollar un demostrador precomercial para producir 18 ktH₂/año mediante gasificación catalítica [6].

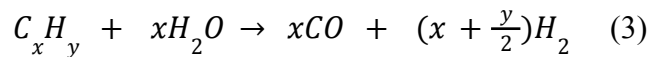
Como ya se mencionó, la gasificación es un proceso termoquímico de conversión de residuos en energía en el que se producen combustibles gaseosos (principalmente gas de síntesis), a partir de materias primas basadas en carbono, comúnmente biomasa. Una representación esquemática del proceso de gasificación con vapor se muestra en la Figura 3.

Este proceso suele tener lugar a temperaturas entre 700 y 1200 °C, utilizando aire, oxígeno, vapor o sus mezclas como agentes gasificantes, lo que da lugar a un producto gaseoso formado principalmente por H₂ y CO, y en menor cantidad CO₂, CH₄ y otros hidrocarburos.

Las principales reacciones químicas que tienen lugar en el gasificador se presentan en las ecuaciones (1) a (3):



$$\Delta H_r^{298} = 131 \frac{kJ}{mol} \quad (2)$$



El uso de vapor de agua favorece la formación de H₂, y a pesar de la alta endotermicidad de la reacción, que aumenta los costos energéticos en comparación con la gasificación por aire, este proceso evita la costosa etapa de separación de oxígeno [8], [9].

La gasificación con vapor de biomasa puede producir alrededor de 40% de hidrógeno con un valor calorífico del gas de 10-18 MJ/Nm³, mientras que la gasificación con oxígeno produce la misma cantidad de H₂ con un valor calorífico del gas de 12-28 MJ/Nm³. Por el contrario, a partir de la gasificación con aire se genera un gas con una menor cantidad de H₂ (15%) y un valor calorífico de 4-7 MJ/Nm³ [10].

Además de la influencia del agente gasificante, otros parámetros que afectan el rendimiento a H₂ y a la eficiencia del proceso son: (i) la relación vapor/biomasa (V/B), (ii) el tipo de reactor, (iii) el uso de catalizadores, (iv) la relación biomasa/catalizador, (v) el tiempo de residencia y (vi) el tamaño de las partículas [9].

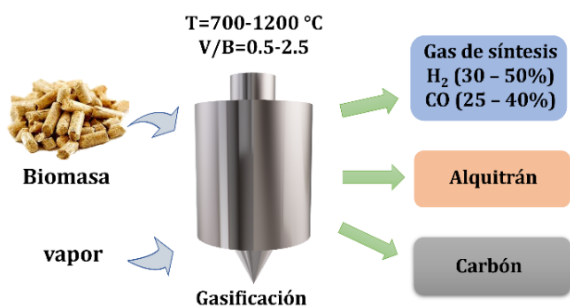


Figura 3. Esquema general del proceso de gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno.

A pesar de las notables características de esta tecnología, la formación de alquitrán es un grave problema al que se enfrenta la adopción de este proceso. El denominado alquitrán corresponde a una mezcla extremadamente compleja de compuestos orgánicos producidos durante la transformación termoquímica de la biomasa, dentro de los que podemos encontrar: compuestos oxigenados, compuestos fenólicos y olefinas, compuestos monoaromáticos e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), y sus derivados oxigenados (OHAP) [11]. La condensación de este alquitrán afecta el correcto funcionamiento del proceso ya que conduce a bloqueos y mal funcionamiento de diferentes partes del equipo, dando lugar a altos costos de mantenimiento y limpieza del gas [12].

En este sentido, algunos trabajos reportados [13]–[18] han mostrado que el uso de catalizadores basados en minerales naturales como el olivino y la dolomita, metales de transición como el Ni, y metales alcalinos y alcalinotérreos, pueden promover las reacciones de craqueo del alquitrán y así el enriquecimiento de la fase gaseosa en CH_4 , H_2 y CO. Sin embargo, las altas temperaturas usadas en este proceso afectan negativamente la estabilidad de los catalizadores usados.

2.2 Pirólisis de Biomasa

La pirólisis de biomasa es otra alternativa tecnológica, similar a la gasificación, aunque no implica el uso de ningún oxidante. Este es un importante proceso de conversión termoquímica en el que la biomasa se degrada térmicamente en ausencia de oxígeno, a presión atmosférica y en un rango de temperaturas menor al utilizado en la gasificación (300–700°C). La elección del rango de temperaturas se basa en la temperatura a la que ocurren los procesos de despolimerización /descomposición de las cadenas poliméricas de la biomasa.

La hemicelulosa, que corresponde a un polímero con estructura amorfa de azúcares de 5 y 6 carbonos, se degrada a baja temperatura ($T < 350^\circ\text{C}$) bajo un tratamiento térmico, mientras la celulosa, polímero de anillos de glucosa, se degrada rápidamente entre los 200 y los 450°C, y presenta una máxima velocidad de degradación entre 290 y 380°C.

Por otro lado, la lignina, un polímero de estructura compleja que contiene anillos fenólicos, se descompone entre 200 y 700°C, siendo la porción refractaria aquella que se degrada por encima de los 500°C [19]. Los productos pirolíticos, tras la descomposición térmica, incluyen un residuo carbonoso (biocarbón), gases no condensables como H_2 , CH_4 , CO y CO_2 y otros hidrocarburos gaseosos, y una fracción líquida comúnmente llamada bio-oil (Fig. 4).

El rendimiento a cada una de estas fracciones depende de las condiciones operacionales del proceso, y en muchas ocasiones se ve favorecida la producción del bio-oil, por lo que la pirólisis parece más adecuada para la producción de biocombustibles líquidos, y ha suscitado menos interés que la gasificación para la producción de hidrógeno. La compañía Kore Infrastructure (Estados Unidos) tiene una planta piloto donde producen biogás mediante el proceso de pirólisis, el cual es utilizado para generar vapor, electricidad y calor. Además, a partir de la purificación de este biogás producen hidrógeno puro *in-situ*, o mediante su metanización generan gas natural renovable con el mismo valor energético que el gas natural convencional [20].

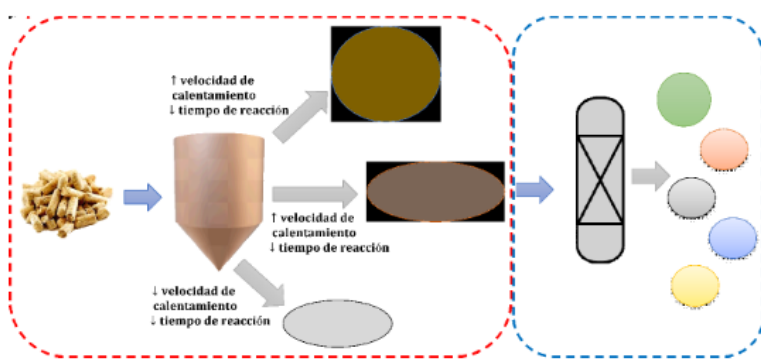


Figura 4. Esquema del proceso de pirólisis de biomasa y reformado del bio-oil para la producción de hidrógeno.

De acuerdo con las condiciones operacionales de temperatura, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento y tamaño de las partículas, la pirólisis puede clasificarse como: pirólisis lenta, pirólisis rápida y pirólisis *flash* (Fig. 4) [7], [9], [19]. La pirólisis rápida y *flash* se utiliza comúnmente para maximizar la producción de bio-oil, y es llevada a cabo en un periodo muy corto de tiempo (algunos segundos), en un rango de temperatura entre 400-600°C, a una alta velocidad de calentamiento alrededor de 100, y hasta más de 1000°C/s, dependiendo del régimen. Para favorecer la producción de hidrógeno en la fracción gaseosa se debe aumentar la temperatura de la reacción manteniendo las mismas condiciones de pirólisis rápida o *flash*. Por el contrario, en un régimen de pirólisis lenta se promueve la formación del biocarbón.

Se ha demostrado que el parámetro operacional más importante para promover la formación de gases no condensables durante la pirólisis de biomasa es la temperatura [21]–[26]. El uso de catalizadores también ha mostrado un favorecimiento en las reacciones que conducen a la formación de H₂.

Las principales reacciones que tienen lugar durante el proceso de pirólisis incluyen la deshidratación, deshidrogenación, descarboxilación, craqueo, aromatización, cetonización, reformado e hidrodesoxigenación, siendo el craqueo y la deshidrogenación las reacciones más importantes para maximizar la producción del biogás y evitar la formación de alquitrán y la coquización. Además, la producción de hidrógeno se ve afectada por la formación de alquitrán, por lo que los esfuerzos en este proceso deben dirigirse hacia la minimización de su formación. En este sentido, los catalizadores juegan un papel clave y su diseño principalmente se basa en sus propiedades ácidas, las cuales se asocian con la capacidad de craquear y con sitios metálicos capaces de promover las reacciones de deshidrogenación.

Si bien la pirólisis puede ser dirigida hacia la obtención de distintas familias de compuestos con el objetivo de obtener hidrógeno, los catalizadores metálicos, y principalmente aquellos formulados a base de Ni, son los más utilizados pese a que algunos óxidos metálicos como Cr₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂ también han mostrado gran potencial. Devi y col., mostraron que el uso de catalizadores de olivino ((Mg_{1.78}, Fe_{0.13}) SiO₄) efectivamente favorecieron la eliminación de alquitranes pesados y aumentaron la concentración de hidrógeno en la fracción gaseosa [27]. En un trabajo reportado por Qinglan y col. [28] se mostró que la presencia de un catalizador de NiMo/Al₂O₃ aumentó significativamente el contenido H₂ en la fracción de volátiles provenientes de la pirólisis de biomasa forestal, pasando de 13,8 a 33,6 g de H₂/kg de biomasa en la reacción catalizada. El catalizador favoreció la descomposición de compuestos de alquitrán e hidrocarburos aromáticos

ligeros y redujo significativamente la temperatura requerida para las reacciones de fase secundaria.

Un estudio comparativo entre la pirólisis lenta y rápida a tres temperaturas diferentes (480, 580 y 680°), mostró que en ambos casos el aumento de temperatura promovió la producción de gas de síntesis, siendo el aumento mayor en el régimen de pirólisis rápida. Al aumentar la temperatura de 480 a 680°C, los rendimientos a H₂ aumentaron de 9,6 a 28,8 %vol en la pirólisis lenta, y de 8,7 a 45,3 %vol en el caso de la pirólisis rápida [29].

Las diferencias en el tipo de biomasa es otro factor que influencia la producción de hidrógeno, ya que su estructura y los porcentajes de materia volátil pueden afectar los productos de la pirólisis. En un trabajo realizado sobre biomasa de hierba y madera dura y blanda se encontró que la biomasa de tipo hierba tenía una mayor capacidad para liberar hidrógeno, lo cual fue atribuido a que esta biomasa estaba formada por enlaces más débiles, lo que esto favoreció su descomposición [30].

A pesar de tener resultados interesantes que muestran el potencial del proceso de pirólisis para la obtención de hidrógeno, muchas de las investigaciones llevadas a cabo indican una mayor eficiencia del proceso para producir la fracción líquida en comparación con la fracción gaseosa, en los regímenes de pirólisis rápida y *flash*.

Por otro lado, existen numerosos trabajos que reportan resultados de pirólisis catalíticas en presencia de algunos catalizadores típicos de reacciones de reformado. Estas reacciones se realizan "*in situ*" o en un lecho catalítico ubicado aguas abajo del reactor de pirólisis, realizando un proceso secundario. Estas reacciones pueden ser así planteadas, dado que durante la pirólisis de biomasa puede producirse una alta concentración de agua (10-20%), y este vapor puede actuar como reactivo para el reformado. Dada la alta complejidad del bio-oil, es posible que esta concentración de agua sea insuficiente para alcanzar altos rendimientos de H₂. En este contexto, resulta muy atrayente la idea de obtener H₂ a partir de la fracción líquida de la pirólisis y/o pirólisis catalítica.

2.3 Proceso de reformado con vapor de bio-oil proveniente de biomasa

2.3.1 Bio-oil

Lo que se conoce como bio-oil corresponde a la fracción líquida proveniente de la biomasa que fue sometida a un tratamiento de pirólisis (Fig. 4). Este líquido proviene de la fragmentación, despolimerización y transformaciones termoquímicas que incluyen deshidrataciones, deshidrogenaciones, descarboxilaciones, entre otras, de las cadenas de hemicelulosa, la celulosa y la lignina durante el tratamiento térmico.

Tal como fue mencionado previamente, el bio-oil está constituido principalmente por una mezcla compleja de compuestos orgánicos altamente oxigenados, tales como azúcares, ácidos carboxílicos, alcoholes de cadena corta, fenoles, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, furanos, hidroxialdehídos e hidroxicetonas, cuya distribución depende de las condiciones operacionales del proceso.

La Figura 5 muestra un ejemplo de una distribución típica de compuestos encontrada en bio-oils provenientes de diferentes tipos de residuos de biomasa, tales como aserrín de pino, cáscara de arroz, bagazo y abeto [31]–[34]. Cabe aclarar que la composición de los bio-oils depende tanto del tipo de biomasa usada como materia prima, como de las condiciones de la pirólisis. Por ejemplo, a medida que aumenta la temperatura se favorecen reacciones de deshidrogenación y aromatización que conducen a la formación de compuestos más estables como los hidrocarburos poliaromáticos (PAHs).

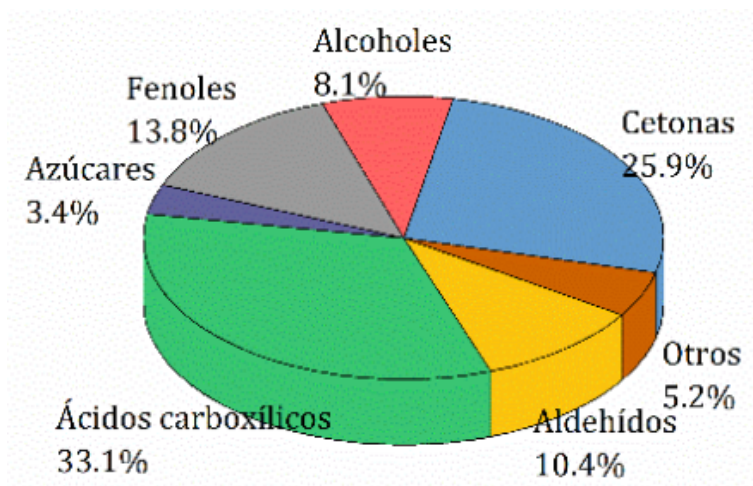


Figura 5. Distribución porcentual de los compuestos orgánicos presentes en un bio-oil en base seca.

Además de la temperatura, el rendimiento del bio-oil se ve fuertemente afectado por la velocidad de calentamiento. Una mayor velocidad de calentamiento (pirólisis rápida o *flash*) favorece considerablemente el rendimiento al bio-oil, como fue demostrado en un estudio comparativo de diferentes regímenes de pirólisis [35]. Por el contrario, en el proceso de pirólisis lenta, se promueven reacciones secundarias como el craqueo térmico, la repolimerización y la recondensación, debido al mayor tiempo de residencia de los compuestos, lo que conduce a una reducción del rendimiento del bio-oil. Por lo tanto, en condiciones de pirólisis rápida o flash (altas velocidades de calentamiento y tiempos de residencia cortos), es posible alcanzar rendimientos de bio-oil entre el 60 y el 75 % en peso [8].

Dadas las características del bio-oil, al ser una mezcla compleja su aplicación directa como combustible conlleva varios inconvenientes relacionados con su alta viscosidad, bajo poder calorífico, alto contenido en oxígeno y agua y alta corrosividad, que lo hacen químicamente inestable, y por consiguiente su almacenamiento es difícil ya que tiende a envejecer rápidamente [36]. A pesar de las desventajas del bio-oil en comparación con un combustible convencional, este puede ser optimizado mediante su mezclado con otros combustibles, o al ser sometido a tratamientos físicos, térmicos y/o catalíticos (craqueo catalítico, esterificación, hidrodesoxigenación, reformado con vapor, etc.). El reformado con vapor representa una ruta prometedora para la valorización del bio-oil, ya que da lugar a la formación de una mezcla gaseosa rica en hidrógeno y otros gases en menor proporción, tales como CH_4 , CO y CO_2 (Fig. 4). En este sentido, el bio-oil se convierte en una interesante alternativa como materia prima para la producción de H_2 a partir de una fuente renovable.

2.3.2 Reacciones de reformado con vapor de bio-oil

El reformado con vapor es la tecnología de reformado más comúnmente usada, y está muy desarrollada en la industria petroquímica para convertir gas natural (principalmente metano) en gas de síntesis a partir del cual puede separarse hidrógeno (1). En el caso de la biomasa, la reacción de reformado con vapor del bio-oil obtenido mediante su pirólisis constituye una ruta indirecta para la producción de hidrógeno (Fig. 4). Dado que este proceso requiere de temperaturas de reacción más bajas que la gasificación directa con

vapor, se reducen los costos de energía requeridos y además, el rendimiento en la producción a hidrógeno suele ser mayor que en la gasificación.

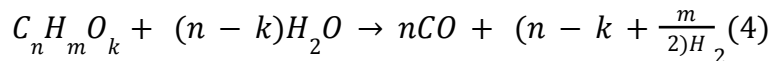
Los principales inconvenientes de este método radican en la naturaleza inestable del bio-oil y en su compleja composición que supone un gran reto al momento de ser sometido a un proceso de reformado, debido a que la polimerización de los compuestos presentes, en especial aquellos derivados de la lignina, dan lugar a la formación de residuos carbonosos que se depositan tanto en el reactor como en el catalizador, provocando su desactivación y/o el taponamiento del reactor. Algunas estrategias adoptadas para superar estas limitaciones se basan en:

(a) El diseño de procesos en línea que ha ganado cada vez más atención debido a las siguientes ventajas : (i) cada etapa de reacción puede ser ajustada de manera independiente, (ii) las impurezas de la biomasa se retienen en el reactor de pirólisis evitando el contacto directo con el catalizador de reformado, (iii) no se requiere una manipulación del bio-oil, evitando así los problemas asociados a su almacenamiento y vaporización, (iv) el alquitrán puede ser totalmente removido usando catalizadores con sitios activos idóneos, y (v) es posible conseguir altas producciones de H_2 [37].

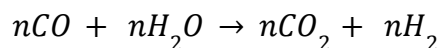
(b) La separación del bio-oil en dos fases mediante la adición de agua, por lo que se obtiene una solución acuosa rica en componentes más polares y con menor contenido de componentes derivados de la lignina, y por consiguiente mucho más fácil de reformar.

No obstante, también es posible controlar la composición del bio-oil mediante un pretratamiento de la biomasa con tratamientos químicos hidrolíticos y/o térmicos suaves como la torrefacción y el uso de catalizadores en la etapa de pirólisis. En un trabajo reciente, Buitrago y col. [38] mostraron el efecto pretratamiento de la biomasa residual con H_3PO_4 al 15%, y de la asistencia de un catalizador ácido basado en ácido tungstofosfórico soportado en ZrO_2 estructurada en la distribución de productos en la pirólisis de restos de plantas de tomate. Los resultados indicaron una fuerte dependencia de la composición del bio-oil y las condiciones experimentales usadas. Cabe resaltar que el tipo de biomasa y el sistema de reacción usado también puede condicionar la composición de la mezcla.

De esta manera, la reacción de reformado con vapor del bio-oil producido mediante pirólisis rápida de biomasa, en presencia de catalizadores, a temperaturas entre 400 y 800 °C, y presión atmosférica, da lugar a la producción de hidrógeno con un gasto energético relativamente bajo. Considerando que el bio-oil está compuesto por una mezcla compleja de compuestos orgánicos oxigenados, este suele expresarse como $C_nH_mO_k$. El reformado con vapor de agua de esta mezcla da lugar a la formación de un gas de síntesis, H_2 y CO , y este último compuesto puede sufrir la reacción *Water Gas Shift* (WGS), contribuyendo a la producción de hidrógeno y CO_2 , como se detalla en las siguientes reacciones:

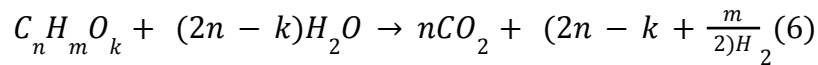


Reacción endotérmica



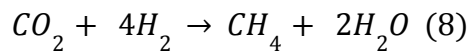
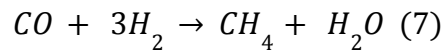
$$\Delta H_r^{298} = -41.4 \frac{kJ}{mol} \quad (5)$$

La reacción total queda expresada como:

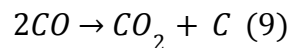


Por lo tanto, el rendimiento estequiométrico máximo a H_2 estará dado por $(2n - k + m/2)$ mol H_2 /mol $_{\text{bio-oil}}$. Sin embargo, este rendimiento normalmente suele ser menor debido a (i) limitaciones termodinámicas de la reacción WGS, (ii) las reacciones secundarias simultáneas y consecutivas, y (iii) desactivación del catalizador por formación de depósitos carbonosos. Algunas de las reacciones secundarias que ocurren durante el reformado con vapor son mostradas a continuación.

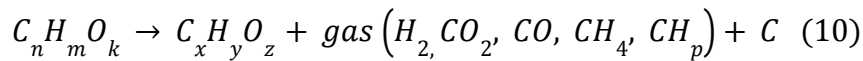
Reacciones de metanación



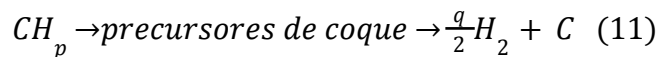
Reacción de Boudouard



Reacción de descomposición



Reacción de deshidrogenación



Con el propósito de promover las reacciones deseadas y desfavorecer las reacciones que conducen a la desactivación del catalizador, resulta clave el diseño de un catalizador idóneo que promueva las reacciones de reformado con vapor, la WGSy la gasificación de coque, y al mismo tiempo tenga la capacidad de inhibir las reacciones de metanación y de formación de coque. En este sentido, es fundamental que el catalizador facilite la ruptura de enlaces C-C, C-H y O-H, mientras inhiba la ruptura del enlace C-O ya que esto conduciría a la formación de alcanos más difíciles de reformar. Además del catalizador, la distribución de productos, y el favorecimiento de determinadas rutas de reacción durante el proceso catalítico de reformado con vapor, dependen de parámetros como la temperatura, la velocidad espacial y la relación vapor/bio-oil (V/B).

En resumen, el proceso de reformado con vapor de bio-oil engloba un conjunto considerable de reacciones secundarias que conducen a una rápida desactivación de los catalizadores. Por lo tanto, el rendimiento a H_2 y la resistencia a la coquización de estos, determinan la eficacia y la estabilidad del proceso.

2.3.2.1. Avances en los estudios catalíticos de reformado de bio-oil simulado o real

Una gran variedad de catalizadores basados en metales de transición tales como Ni, Co, Fe, Cu y Zn, y metales nobles como Pd, Pt, Ru y Rh sobre diferentes soportes, han sido probados para la transformación de bio-oil y sus compuestos modelo [39]–[45], en productos gaseosos a través de la reacción de reformado con vapor. Entre ellos, el Rh es el que ha mostrado la actividad más elevada y una fuerte resistencia al depósito de carbono. Por otra parte, su elevado costo plantea un problema económico a la hora de escalar el proceso a nivel industrial. En este sentido, catalizadores más económicos basados en otros metales de transición como el Ni surgen como alternativa más atractiva. Además, el Ni favorece reacciones que involucran la ruptura de enlaces C-C y C-H, haciéndolo idóneo para participar del conjunto de reacciones que forman parte del proceso. A pesar de sus bondades, los catalizadores a base de níquel suelen sufrir desactivación causada por la sinterización de la fase metálica y/o encapsulamiento/taponamiento por depósitos de carbón bajo las condiciones específicas de reformado con vapor. Buscando resarcir estas limitaciones, se han hecho muchos esfuerzos para mejorar el rendimiento de la reacción y reducir los fenómenos de coquización controlando parámetros como (i) el método de preparación, (ii) tamaños de partícula, (iii) contenido metálico, (iv) tipo de soporte, y (v) uso de promotores.

A continuación, se presenta un resumen de trabajos recientes de reformado de bio-oil simulado o real.

Una serie de óxidos mixtos ternarios basados en Ni-La-Me (Me = Ce, Ti y Zr) fueron evaluados en la reacción de reformado de un bio-oil simulado, compuesto por una mezcla de ácido acético (11%v/v), etanol (16,7%v/v) y acetona (5,3%v/v) en presencia de un 66%v/v de agua [42]. Los catalizadores consistían en un sistema bifásico conteniendo Ni y $\text{La}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ para Ce y Zr y una perovskita de LaTiO_3 para el sistema con Ti. Los sistemas más activos fueron aquellos con Ni-La-Zr y Ni-La-Ce, con el catalizador de Zr mostrando una producción constante de H_2 sin desactivación apreciable durante las 12 horas de ensayo catalítico. Este resultado fue atribuido a la capacidad intrínseca de adsorción de H_2O por parte del Zr y su mayor contenido de vacancias de oxígeno.

García-Gómez y col. [43] presentaron resultados obtenidos con un catalizador de Ni de alta actividad en el reformado de un bio-oil que fue obtenido mediante pirólisis *flash* de aserrín de pino en una planta industrial con un reactor rotatorio cónico que tenía una capacidad de 5 t/h. La densidad del bio-oil era de 1,105 g/mL, con un contenido de agua alrededor de 26 % en peso, y un alto contenido de compuestos fenólicos (26.7%). El catalizador metálico de Ni, preparado a partir de la espinela NiAl_2O_4 , mostró una alta actividad y selectividad a H_2 a temperaturas moderadas de reacción entre 600 y 700°C, alcanzando un rendimiento a H_2 del 90%.

La desactivación observada fue principalmente atribuida al depósito de coque, cuya naturaleza y localización dependió de la temperatura de la reacción. Cuando la reacción fue llevada a cabo a 600°C se observaron filamentos delgados de coque que se ubicaron preferencialmente sobre los sitios Ni, mientras que al aumentar la temperatura por encima de 650°C, los filamentos se hicieron más grandes y se depositaron sobre el soporte. En consecuencia, los autores afirman que la temperatura de reacción debe estar alrededor de 600°C para proporcionar mayor disponibilidad de los sitios catalíticos de Ni y alúmina. Los mismos autores estudiaron el rol de la composición del bio-oil sobre la desactivación por coque del mismo catalizador usando como compuestos modelo ácido acético, acetona, etanol, acetaldehído, acetol, catecol, guayacol y levoglucosano [44]. De acuerdo con sus

resultados, los mayores responsables de la desactivación durante el reformado de bio-oil, fueron los compuestos fenólicos.

En un trabajo realizado por Pratap Singh y col. [45] se evaluó el efecto sinérgico de la sustitución parcial del sitio B en una perovskita de LaNiO_3 , por otros metales de transición como Co, Fe y Cu, sobre el proceso de reformado de bio-oil simulado. El bio-oil consistió en una mezcla de ácido acético (35 %molar), hidroxiacetona (22 %molar), furfural (11 %molar) y fenol (32 %molar). Los resultados obtenidos mostraron la alta actividad de la perovskita, la cual contenía vacancias de oxígeno y sitios ácidos, y básicos de fuerza intermedia. Las medidas de actividad que fueron obtenidas en un reactor de lecho fijo mostraron que el catalizador de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ presentó la mejor actividad catalítica en términos de rendimiento máximo de hidrógeno (79%) y conversión de bio-oil (94%) a 700°C, para una velocidad espacial de $17,4 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{kgmol}_{\text{bio-oil}}$ y una relación Vapor/Carbono (V/C) de 2,7. La actividad mostrada por este catalizador en el proceso de reformado con vapor, así como su mayor resistencia a la formación de coque, podrían atribuirse a la existencia de un gran número de vacancias de oxígeno en su superficie.

Santamaria y col. [46] estudiaron el rendimiento y la estabilidad de catalizadores de Ni soportados en diferentes sopos industriales, con un reactor rotatorio cónico que tenía una capacidad de 5 t/h. La densidad del bio-oil era de 1,105 g/mL, con un contenido de agua alrededor de 26 % en peso, y un alto contenido de compuestos fenólicos (26.7%).

El catalizador metálico de Ni, preparado a partir de la espinela NiAl_2O_4 , mostró una alta actividad y selectividad a H_2 a temperaturas moderadas de reacción entre 600 y 700°C, alcanzando un rendimiento a H_2 del 90%. La desactivación observada fue principalmente atribuida al depósito de coque, cuya naturaleza y localización dependió de la temperatura de la reacción. Cuando la reacción fue llevada a cabo a 600°C se observaron filamentos delgados de coque que se ubicaron preferencialmente sobre los sitios Ni, mientras que al aumentar la temperatura por encima de 650°C los filamentos se hicieron más grandes y se depositaron sobre el soporte.

En consecuencia, los autores afirman que la temperatura de reacción debe estar alrededor de 600°C para proporcionar mayor disponibilidad de los sitios catalíticos de Ni y alúmina. Los mismos autores estudiaron el rol de la composición del bio-oil sobre la desactivación por coque del mismo catalizador, usando como compuestos modelo el ácido acético, acetona, etanol, acetaldehído, acetol, catecol, guayacol y levoglucosano [44]. De acuerdo con sus resultados, los mayores responsables de la desactivación durante el reformado de bio-oil, fueron los compuestos fenólicos.

En un trabajo realizado por Pratap Singh y col. [45] se evaluó el efecto sinérgico de la sustitución parcial del sitio B en una perovskita de LaNiO_3 , por otros metales de transición como Co, Fe y Cu, sobre el proceso de reformado de bio-oil simulado. El bio-oil consistió en una mezcla de ácido acético (35 %molar), hidroxiacetona (22 %molar), furfural (11 %molar) y fenol (32 %molar). Los resultados obtenidos mostraron la alta actividad de la perovskita, la cual contenía vacancias de oxígeno y sitios ácidos, y básicos de fuerza intermedia. Las medidas de actividad que fueron obtenidas en un reactor de lecho fijo mostraron que el catalizador de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ presentó la mejor actividad catalítica en términos de rendimiento máximo de hidrógeno (79%) y conversión de bio-oil (94%) a 700°C, para una velocidad espacial de $17,4 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{kgmol}_{\text{bio-oil}}$ y una relación Vapor/Carbono (V/C) de 2,7. La actividad mostrada por este catalizador en el proceso de reformado con vapor, así como su mayor resistencia a la formación de coque, podrían atribuirse a la existencia de un gran número de vacancias de oxígeno en su superficie.

Santamaria y col. [46] estudiaron el rendimiento y la estabilidad de catalizadores de Ni soportados en diferentes soportes en una planta continua a escala banco equipada con un reactor de lecho cónico para la rtes, en una planta continua a escala banco equipada con un reactor de lecho cónico para la pirólisis de la biomasa a 500 °C conectado en línea con un reactor de lecho fluidizado para el reformado catalítico con vapor de los volátiles de la pirólisis (600 °C). Los resultados mostraron claras diferencias por efecto del soporte sobre la actividad y la estabilidad de los catalizadores durante la reacción de reformado con vapor. La mayor actividad catalítica obtenida en cuanto a conversión y rendimiento a H₂ se observó en el siguiente orden Ni/Al₂O₃ > Ni/ZrO₂ > Ni/MgO > Ni/TiO₂ >>> Ni/SiO₂. Este último catalizador presentó una insignificante actividad catalítica.

En cuanto a la estabilidad, la formación de depósitos de carbono fue la principal causa de desactivación de los catalizadores y mostró el siguiente orden de mayor a menor: Ni/TiO₂ >> Ni/Al₂O₃ > Ni/ZrO₂ > Ni/MgO. La menor cantidad de coque observada usando los soportes de MgO y ZrO₂ está relacionada con una mayor basicidad del soporte y la capacidad para adsorber moléculas de agua y activar la gasificación de los hidrocarburos adsorbidos, respectivamente.

En el caso de la alúmina, sus propiedades ácidas favorecieron la formación de depósitos de carbono durante la reacción de reformado de compuestos oxigenados, como ha sido reportado [47]. Por otro lado, la mayor cantidad de coque detectada en el catalizador de Ni/TiO₂ pudo estar relacionada con su mayor tamaño de partícula que favorece la nucleación de los depósitos carbonosos como fue demostrado [48]. Los resultados señalan el importante rol del soporte sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores usados en este proceso.

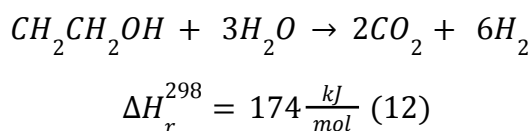
Para llevar a cabo el objetivo de diseñar un catalizador idóneo en esta reacción y avanzar hacia la escalabilidad de este proceso, es necesaria una comprensión completa de los mecanismos de la reacción y de las principales rutas responsables de la formación de depósitos de carbono. Por esta razón, dada la complejidad del bio-oil, muchos de los estudios llevados a cabo utilizan compuestos modelo del bio-oil y sus mezclas (bio-oil simulado). Algunos de los compuestos modelo más utilizados en este sentido son el ácido acético, la acetona, el etanol y el fenol.

2.3.3. Reacciones de reformado con vapor de compuestos modelo de bio-oil

2.3.3.1. Etanol

El reformado con vapor de etanol (ESR) es una reacción altamente endotérmica que suele realizarse a temperaturas de entre 350 y 650°C, y a presión atmosférica. Con la presencia de un catalizador es posible lograr la conversión completa del etanol a 350 °C, mientras que la reacción no catalítica puede requerir una temperatura más elevada para una conversión completa. Los estudios termodinámicos muestran que la formación de coque se favorece a una relación vapor/carbono (V/C) < 4, mientras la relación óptima V/C para un mayor rendimiento a H₂ está alrededor de 10.

La reacción ESR puede ser descripta a través de la siguiente reacción global:



Los mecanismos de la reacción de ESR han sido ampliamente investigados por varios autores. Campos y col. [49] sugirieron que la reacción es iniciada a partir de la adsorción disociativa de etanol sobre los sitios metálicos, mientras el agua es quimisorbida sobre el soporte. El etóxido así formado puede sufrir tres reacciones posteriores diferentes: (i) descomposición a CH_4 , H_2 y CO , (ii) deshidrogenación que conduce a la producción de acetaldehído, o (iii) deshidratación a etileno, que es uno de los principales responsables del depósito de carbono. Esta última reacción es fuertemente favorecida sobre catalizadores ácidos. La descomposición del acetaldehído conduce a la formación de CH_4 y CO .

Bajo altas relaciones V/C otros compuestos pueden ser reformados conduciendo a una mayor proporción de H_2 en los productos gaseosos, tales como el metano (13) y el etileno. La reacción WGS (6) también puede ser promovida en este proceso conduciendo igualmente a aumentar el rendimiento a H_2 . Otra ruta no favorecida es la formación de acetona a partir del etanol. La condensación aldólica de la acetona produce alcohol de diacetona que posteriormente puede sufrir deshidratación a óxido de mesitilo, cuya oligomerización puede conducir a la formación de coque [50].

La Figura 7 resume las diferentes rutas de reacción que pueden ocurrir durante el reformado de etanol, tanto las rutas deseadas conduciendo a mayor rendimiento a H_2 , como también las rutas que contribuyen a la desactivación del catalizador.

Los catalizadores metálicos basados en Ni se han destacado entre los catalizadores evaluados en la reacción de ESR por su alta capacidad para romper enlaces C-C y C-H y su viabilidad económica [51], sin embargo, estos muestran una resistencia limitada a la formación de coque. Se ha buscado superar esta limitación a partir del uso de diferentes soportes, promotores, y la adición de un segundo metal. Entre los soportes estudiados se pueden encontrar los siguientes óxidos simples: Al_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , así como algunos óxidos mixtos de aluminatos, espinelas, perovskitas e hidrotalcitas, entre otros [52]–[54]. Los soportes para esta reacción deben demostrar alta movilidad de oxígeno y adsorción de H_2O , y una fuerte interacción metal-soporte.

Osorio-Vargas y col. [50] reportaron que la estabilidad de catalizadores de Ni soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mejoró fuertemente por la adición de 15 % en peso de La_2O_3 , y 10 % en peso de CeO_2 , obteniendo una disminución en la tasa de deposición de carbono del 72% en comparación con el catalizador sin promotor. Los promotores favorecieron la eliminación de los depósitos de carbono tanto por la formación de oxicarbonato de lantano, como por la mayor movilidad del oxígeno inducida por el promotor CeO_2 . Los mismos autores mejoraron los resultados obtenidos por adición de 1% de Rh al catalizador de Ni [49]. El catalizador bimetálico (1%)Rh-(10%)Ni mostró una formación de carbono 70 y 560 veces menor que sus homólogos monometálicos, Rh y Ni, respectivamente.

El catalizador estructurado multimetálico basado en $\text{RhCeNi/Al}_2\text{O}_3$ con Rh:Ce:Ni = 0,0009:5:9 resultó muy activo en la reacción de reformado, tanto a escala de laboratorio como en un planta piloto semi industrial, como fue mostrado por González-Gil y col [55]. Los autores relacionan los resultados con una interacción favorable entre Ni-Ce, inducida por una incorporación de pequeñas cantidades de Ni en la estructura fluorita, la cual fue estabilizada por el Rh incorporado. Este catalizador maximizó la conversión de etanol y la selectividad a hidrógeno con un mínimo de productos secundarios en ambas escalas de reacción.

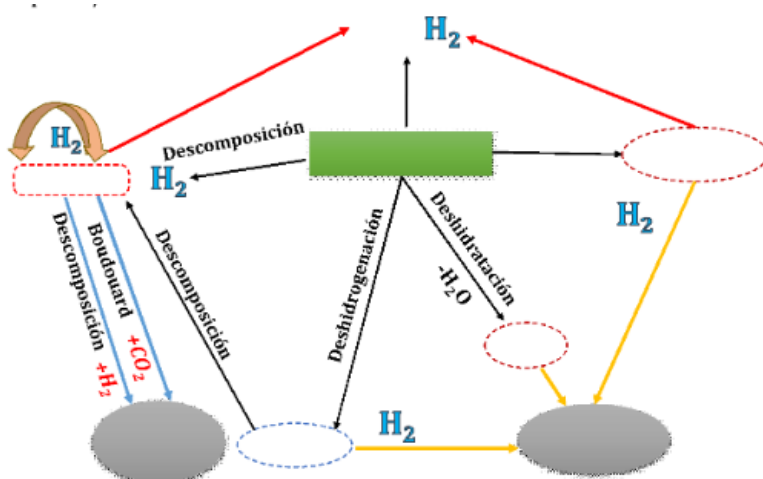
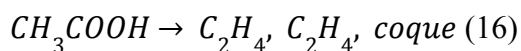
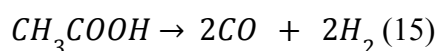
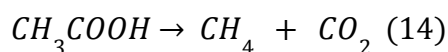


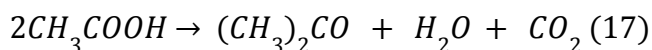
Figura 7. Principales rutas de reacción durante el reformado de etanol con vapor.

El efecto del contenido metálico y tamaño de partícula sobre la estabilidad de catalizadores de Co soportados r de reacciones de Boudouard (10) o por descomposición de metano (21), que es el principal problema relacionado con este proceso, ya que reduce relativamente la vida útil del catalizador.

Reacciones de descomposición



Reacción de cetonización



Reacción de descomposición de metano



Muchos catalizadores metálicos han sido evaluados en esta reacción, incluyendo metales nobles, como Pt, Pd, Rh, Ru e Ir, metales de transición tales como Cu, Co, Fe y Ni y combinaciones de metales de transición y metales nobles.

Entre los catalizadores basados en el uso de metales de transición, Ni, Co, y Cu resultan ser los metales más activos para el HAC-SR. En consecuencia, estos metales han sido ampliamente examinados utilizando diversos soportes como Al_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 y CeO_2 [59]. Wang y col. [60] han presentado un interesante trabajo, en el cual catalizadores de Ni/Al_2O_3 fueron modificados con Fe, Zn, Cu y Co. Los resultados indicaron que la adición de Fe y Co daba lugar a la formación de $NiFe_2O_4$ y $NiCo_2O_4$, mientras que el Cu y Zn reaccionaron con la alúmina, formando Al_2CuO_4 y $ZnAl_2O_4$, respectivamente. Todos los catalizadores

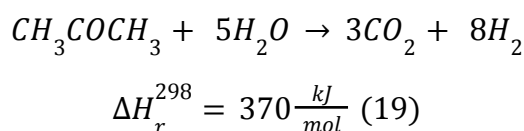
mostraron una alta formación de depósitos de carbono, por lo que ninguna de las modificaciones contribuyó a inhibir su formación.

Se observaron interesantes diferencias en el tipo de carbono formado. Los catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni-Fe/Al₂O₃ contenían principalmente coque polimérico con una morfología amorfa que cubrió gran parte de los sitios de níquel y condujo a una rápida desactivación del catalizador. Por el contrario, los catalizadores de Ni-Cu/Al₂O₃ y Ni-Co/Al₂O₃ presentaron mayormente estructuras de nanotubos de carbono con mayor cristalinidad, mayor estabilidad térmica y mayor proporción de estructuras de grafito, pero con menor impacto en la estabilidad catalítica.

Un alto rendimiento a H₂ mediante el HAc-SR fue logrado sobre catalizadores de xNi-yNb soportados sobre MCM-41, preparada a partir de atapulgita (LAMZ) [61]. La adición de Nb mejoró la acidez de la superficie del catalizador, aumentó la concentración de sitios metálicos de Ni y dio lugar a la formación de interfases Ni-NbO_x, lo cual aumentó las vacancias de oxígeno afectando de esta manera la actividad, la resistencia al coque y la capacidad anti-sinterización. El catalizador con 5Ni-1Nb/LAMZ presentó la mayor conversión de ácido acético (82,1 %) y un mayor rendimiento a hidrógeno (69,9 %) a una temperatura de reacción de 750°C, V/C = 3 y WHSV = 19,96 h⁻¹ además, sin inactivación notoria durante 55 h de reacción.

2.3.3.3. Acetona

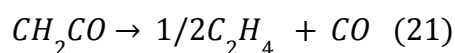
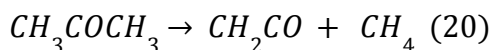
La ecuación estequiométrica general para la reacción de reformado con vapor de acetona (Ac-SR) puede representarse mediante la siguiente ecuación:



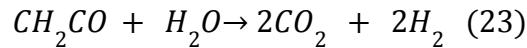
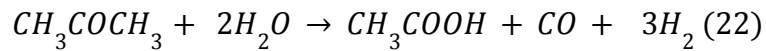
De acuerdo con un estudio de optimización de las condiciones operacionales, se puede obtener una alta concentración de H₂, llevando a cabo la reacción con una relación de vapor/acetona cercana a 9 (equivalente a V/C = 3, relación óptima para reducir la formación de coque) y utilizando una temperatura del reactor de 700°C [62].

Uno de los mecanismos de reacción planteados propone que la reacción es iniciada por la descomposición de la acetona en la etenona (CH₂CO) y CH₄ a temperaturas > 500°C (20), seguida por la descomposición de la etenona para formar etileno y CO (21). Las reacciones de reformado de la acetona (22) y de la etenona (23) aumentan el contenido de H₂ en los productos gaseosos [39].

Reacciones de descomposición



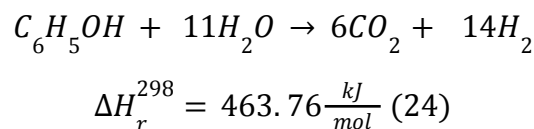
Reacciones de reformado



En general, la principal limitación del Ac-SR es el elevado depósito de coque cuando la temperatura de reacción supera los 650°C, por lo que es esencial que la reacción se lleve a cabo por debajo de esta temperatura [63].

2.3.3.4. Fenol

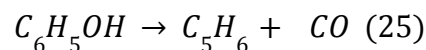
La corrosividad de los fenoles y compuestos fenólicos los hace inviables para ser usados como combustibles, sin embargo, pueden ser transformados a otras especies químicas útiles tales como ciclohexano, ciclohexanol, y aromáticos por hidrodesoxigenación. Por otra parte, los compuestos fenólicos se encuentran en un porcentaje importante dentro del bio-oil (Fig. 5) y, dado que este tiene también un alto contenido de agua, es posible reformarlos para producir hidrógeno de acuerdo con la siguiente ecuación:



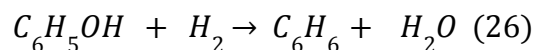
con la producción de hidrógeno influenciada además por la reacción WGS (6).

En paralelo ocurren también otras reacciones, las cuales son mostradas en las ecuaciones (25) a (28), que dan lugar a productos como CH₄, CO, benceno y naftaleno.

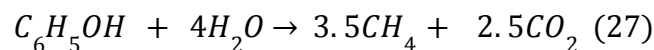
Reacción de descarbonilación



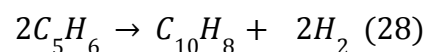
Reacción de hidrodesoxigenación



Reacción de descomposición



Reacción de formación de naftaleno



La reacción de reformado con vapor de fenol (Ph-SR) sobre diferentes catalizadores de Rh soportado sobre óxidos metálicos simples (ZrO_2 , CeO_2 , y MgO) y varios óxidos metálicos mixtos (Mg-Ce-Zr-O , Mg-Zr-O , y Mg-Ce-O), fue llevada a cabo entre 575 y 730°C [64]. El catalizador de Rh/MgO presentó las mayores concentraciones de H_2 en el intervalo de temperaturas estudiado y una muy baja pérdida de la actividad no superior al 20% tras 24 h de reacción continua. Estos resultados fueron atribuidos al menor tamaño de partícula mostrado por este catalizador.

La velocidad de reacción integral específica de producción de H_2 ($\text{mmol-H}_2/\text{m}^2_{\text{Rh}}\text{s}$) aumentó significativamente al disminuir el tamaño de las partículas de Rh de 2,7 a 1,2 nm. En otro trabajo, también fue demostrada la relación entre una mayor actividad y el tamaño de partícula sobre catalizadores de Ni soportados en SBA-15 y modificados con Co, Cu y Cr [65]. Los autores afirman que el rendimiento ascendente de las muestras de Ni/SBA-15 pueden atribuirse a que el Co y el Cr facilitaron la activación del H_2O , y dieron lugar a la formación de cristallitos de Ni muy pequeños.

El papel del soporte sobre la estabilidad del catalizador en la reacción de Ph-SR a 700°C fue evaluado sobre catalizadores de Ni/K-La-ZrO₂ y Ni/Ce-ZrO₂ [66]. Los autores observaron que el catalizador de Ni/K-La-ZrO₂ se desactivó para la reacción WGS (6) en mayor medida que el de Ni/Ce-ZrO₂, afectando negativamente a su estabilidad. Esto fue explicado gracias a las propiedades redox del Ce-ZrO₂ que aportan mayor cantidad de especies oxigenadas (O- y OH-), las cuales se sugiere podrían ser responsables de mantener limpia la superficie de níquel mediante la gasificación de las especies carbonosas acumuladas sobre el mismo.

3. Aspectos relacionados a la estabilidad de los sistemas catalíticos para reformado

A pesar de los interesantes resultados de actividad catalítica, la complejidad del bio-oil conduce a que los catalizadores usados en el reformado con vapor tiendan a desactivarse rápidamente a través de una serie de fenómenos fisicoquímicos como la sinterización del metal, la quimisorción de intermediarios, la oxidación de la fase metálica, la degradación del soporte y el depósito de coque. La desactivación depende de la composición y estructura del catalizador y de las condiciones de operación del proceso.

La Figura 8 esquematiza los distintos fenómenos descritos.

3.1 Sinterización del metal

La sinterización de metales es un fenómeno físico activado térmicamente, en el que se produce el crecimiento de las partículas metálicas superficiales por migración de partículas pequeñas y coalescencia a partículas más grandes buscando estabilidad termodinámica, lo que conduce a disminuir la superficie activa del catalizador. El factor encontrado como más determinante para este fenómeno durante los procesos de reformado es la temperatura.

Este fenómeno tiene lugar por encima de la temperatura de Tamman, por sobre la cual los átomos de metal empiezan a mostrar movilidad. Además, una baja dispersión de las partículas metálicas en el soporte, así como una interacción metal-soporte débil, favorecerían la migración de las partículas.

Para evaluar el grado de sinterización ocurrido durante la reacción, rutinariamente se determina la distribución del tamaño de las partículas antes y después de la reacción,

mediante difracción de rayos X (DRX) y/o microscopías electrónicas de barrido o transmisión (SEM y TEM).

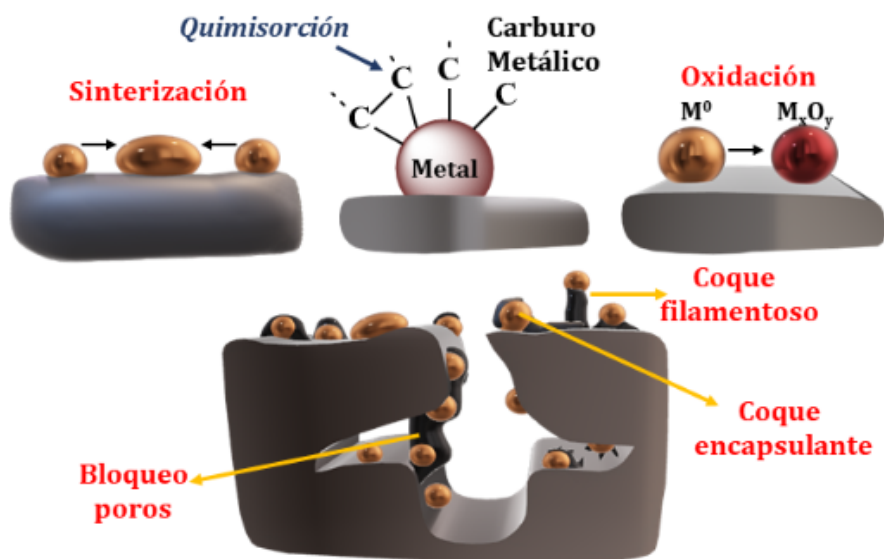


Figura 8. Esquema de las diferentes rutas de desactivación de catalizadores metálicos soportados.

3.2 Oxidación del metal

Cuando las partículas metálicas de la superficie del catalizador constituyen una de las fases activas, como ocurre en la reacción de reformado, su oxidación conduce a una disminución de la actividad del catalizador. Los catalizadores basados en metales de transición, como en el caso del Ni, son más propensos a la oxidación, en comparación con los metales nobles en las condiciones típicas de reformado. Sin embargo, la atmósfera oxidante proporcionada por el vapor entrante es contrarrestada por la capacidad reductora del H_2 y CO_2 cuando estos están presentes en el medio de reacción.

Los cambios en los estados de oxidación de los metales como fase activa pueden ser determinados mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

3.3 Formación de residuos carbonosos

El ensuciamiento del catalizador por formación de especies carbonosas que se depositan o forman sobre la superficie del catalizador, da lugar a una pérdida de actividad debido a la obstrucción de los sitios activos y/o poros. Este es el tipo más común de fenómeno que conduce a la desactivación de los catalizadores usados en la reacción de reformado, y el grado de desactivación dependerá del contenido, la morfología, la naturaleza química y su localización en la superficie.

Además, el favorecimiento en la formación de carbono depende tanto de las condiciones operacionales, como de la naturaleza química del catalizador.

Una de las clasificaciones usadas comúnmente para describir el coque lo divide en: (i) *carbón encapsulante*, el cual corresponde a aquellos residuos carbonosos que se depositan sobre las partículas metálicas, y son formados debido a reacciones secundarias de condensación o polimerización de los intermediarios oxigenados y no oxigenados,

producidos durante la reacción de reformado. En el caso de la reacción ESR, subproductos como el etileno, acetona y acetaldehído podrían ser precursores de la formación de este tipo de coque (Figura 7).

En el reformado de bio-oil los principales precursores son los compuestos aromáticos. Este tipo de depósitos carbonosos tienden a encapsular la partícula metálica dando lugar a una pérdida completa de la actividad del catalizador, estos son. (ii) *Carbón filamentosos*, el cual está relacionado con un tipo particular de coque que crece con una estructura en forma de nanotubos o fibras de carbón. Las principales reacciones responsables de este tipo de carbono son la reacción de Boudouard y las reacciones de descomposición (Figura 7). Cuando el carbón crece con esta morfología, cercano a la partícula metálica, da lugar a su desprendimiento del soporte, y la partícula permanece en la parte superior del filamento. Este tipo de carbono suele ser más común sobre metales de transición que en metales nobles.

La caracterización del coque formado durante la reacción es clave para la comprensión de los mecanismos de desactivación que presentan los catalizadores estudiados, y permiten generar las bases para conseguir un diseño racional del catalizador para la reacción de interés.

Comúnmente la evaluación del coque formado está enfocada en:

- (a) La morfología, la cual puede ser analizada a través de microscopías SEM y TEM. La microscopía SEM permite identificar la morfología general del coque depositado en la superficie, mientras que la microscopía TEM arroja una morfología más detallada y pueden determinarse características del coque depositado, como el ancho y diámetro de los nanotubos y fibras.
- (b) Su localización, la cual puede ser aproximadamente determinada por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) que permite identificar el coque como carbono en determinadas regiones del catalizador.
- (c) La cantidad de coque, que es determinada de manera rutinaria a partir de la pérdida de masa sufrida durante la combustión del coque (TG-TPO).
- (d) La composición. Para determinar la composición de una manera aproximada se puede llevar a cabo un análisis por TG-TPO considerando la temperatura a la cual reacciona el carbono que se va eliminando. Por otro lado, mediante DRX es posible detectar fases gráficas del carbono ($2\theta = 26^\circ$). En este mismo sentido la espectroscopía Raman proporciona información sobre el grado de grafítización, la presencia de estructuras amorfas, nanotubos de carbono, entre otros. Por su parte el XPS se recomienda para el análisis de las capas más externas de la superficie del catalizador (2-10 nm de la superficie), donde el coque está presente principalmente en catalizadores de baja porosidad.

4. Reactores comúnmente usados en la reacción de reformado de bio-oil.

Existen dos principales configuraciones de reactores usados para la producción de hidrógeno a partir del bio-oil proveniente de la pirólisis de biomasa, una corresponde a aquellos reactores que son alimentados con el bio-oil obtenido previamente, y otra

configuración es aquella en donde la reacción de pirólisis y la de reformado se encuentran en línea. En la Figura 9 se representan algunas configuraciones usadas típicamente.

En las Figuras 9a a 9c se presentan tres tipos de reactores de reformado que son alimentados con una mezcla de bio-oil y agua en fase vapor. Esta configuración implica una etapa previa de producción de bio-oil, su almacenamiento, transporte, y finalmente su transformación a través del proceso de reformado llevado a cabo en estos reactores. En los reactores de lecho fijo (Fig. 9a), el catalizador es ubicado en una posición fija con respecto al reactor, y a través de este lecho catalítico pasan los reactantes en estado gaseoso, normalmente arrastrados por un gas inerte. Aunque este tipo de reactores es ampliamente usado en reacciones de reformado, estos se ven limitados por problemas de transferencia de calor y masa, los cuales pueden ser superados mediante el uso de reactores de lecho fluidizado (Fig. 9b). En este diseño de reactor la alimentación se hace normalmente por la parte inferior del reactor, a una velocidad alta de manera que el catalizador pueda ser fluidizado dentro del reactor.

Algunos estudios comparativos entre ambas configuraciones han mostrado una mayor conversión del bio-oil y un mayor rendimiento a H_2 , llevando a cabo la reacción en el reactor de lecho fijo, pero con un mayor grado de desactivación que en el reactor de lecho fluidizado [67]–[69]. Esto fue atribuido a la mayor transferencia de calor y masa experimentada en este último reactor, y al menor tiempo de contacto entre reactivos y productos con el catalizador. Una menor coquización del catalizador ha sido reportada mediante el uso de un reactor de tipo cónico rotatorio (Fig. 9c) [70]. En esta configuración, las partículas de catalizador son mantenidas contra la pared del reactor debido al vigoroso movimiento cíclico que actúa sobre ellas, lo cual evita defluidización del lecho y mejora la transferencia de masa y calor.



Figura 9. Configuraciones de reactores usadas comúnmente para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de bio-oil: (a) lecho fijo, (b) lecho fluidizado, (c) cónico rotatorio, (d) lecho fijo de dos etapas, (e) lecho fluidizado-lecho fijo, (f) cónico rotatorio acoplado a lecho fluidizado. $C_nH_mO_k$: representa el bio-oil.

En el caso de los reactores en línea, donde se llevan a cabo las reacciones de pirólisis de biomasa y de reformado del bio-oil de manera consecutiva, se pueden encontrar tres configuraciones típicas (Fig. 9d a 9f). En una de ellas, el proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo de dos etapas (Figura 9d), la primera etapa consiste en la pirólisis de la biomasa donde los gases de pirólisis pasan directamente a la segunda etapa, en la que tiene lugar el reformado catalítico [71], [72]. Con el fin de eliminar limitaciones de

transferencia de masa y calor en la etapa de pirólisis, algunos reactores han sido diseñados con una configuración de lecho fluidizado seguido por un lecho fijo para la etapa de reformado (Fig. 9e) [73]. Finalmente, buscando una configuración más eficiente, se han acoplado dos reactores, consistiendo en un reactor cónico rotatorio para la etapa de pirólisis, en línea con un reactor de lecho fluidizado en la etapa de reformado (Fig. 9f) [74].

Conclusiones

La alta demanda de combustibles, sumado al aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera, y el hecho de que las reservas de combustibles fósiles son escasas, evidencian la necesidad de buscar y desarrollar nuevos combustibles renovables y limpios de manera que se garantice la seguridad energética, y se consiga una real descarbonización. En este contexto, el hidrógeno, conocido como combustible limpio, tiene un gran potencial debido a su alta densidad energética por unidad de masa.

El H_2 es producido principalmente a partir del reformado con vapor de gas natural, el cual es un combustible fósil. En la búsqueda de materias primas renovables alternativas, la biomasa ha logrado ganar gran interés de la comunidad en general ya que constituyen un recurso de carbono renovable, y se puede considerar que tiene una baja huella de carbono. Además, el proceso de reformado con vapor es una tecnología bastante madura que permite el uso de diferentes materias primas, por lo que el reformado con vapor de bio-oil proveniente de la pirólisis de biomasa podría convertirse en una alternativa prometedora para garantizar el suministro de un hidrógeno verde que se sume al hidrógeno producido por electrólisis del agua.

Esta revisión busca dar una idea general de los distintos procesos termoquímicos usados actualmente para producir H_2 a partir de biomasa, centrándose en el proceso de reformado con vapor, los tipos de reactores empleados, las distintas rutas de reacción conocidas, y los catalizadores más comúnmente usados. También, haciendo énfasis en la importancia de tener una comprensión profunda de la reacción y del rol de catalizador, considerando que el principal problema de la tecnología de reformado con vapor a partir de compuestos oxigenados es la formación de precursores de coque que desactivan rápidamente el catalizador haciéndolo poco viable para avanzar hacia la escalabilidad de este proceso.

Referencias

- [1] B.P. Statistical Review, "B.P. Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets .," *Rep. Stat. Rev. World Energy Glob. consistent data world energy Mark.*, p. 60, 2022.
- [2] W. Nabgan, T. A. T. Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. Ahmad, A. A. Jalil, S. Triwahyono, I. Saeh., "Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. February 2016, pp. 347–357, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.069.
- [3] FAO, "Actualización del balance de biomasa con fines energéticos en la Argentina. Colección Documentos Técnicos N.º 19," Buenos Aires, 2020.
- [4] Linde, "The hydrogen value chain." <https://www.linde-engineering.com/en/hydrogen/index.html>.
- [5] Genia Global Energy, "Los Diferentes Tipos De Hidrógeno Según Sus Colores." <https://geniaglobal.com/tipos-de-hidrogeno-segun-colores/>.
- [6] International Energy Agency (IEA), "Global Hydrogen Review 2023," 2023. doi: 10.1787/cb2635f6-en.
- [7] B. Pandey, Y. K. Prajapati, and P. N. Sheth, "Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 47, pp. 25384–25415, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.031.
- [8] A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, and M. Olazar, "Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review," *Energy Convers. Manag.*, vol. 165, no. April, pp. 696–719, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.089.
- [9] S. C. Wijayasekera, K. Hewage, O. Siddiqui, P. Hettiaratchi, R. Sadiq, "Waste-to-hydrogen technologies: A critical review of techno-economic and socio-environmental sustainability," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 9, pp. 5842–5870, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.226.
- [10] A. T. Hoang, Z.H. Huang, S. Nižetić, A. Pandey, X. P. Nguyen, R. Luque, H. C. Ong, Z. Said, T. H. Le, V. V. Pham, "Characteristics of hydrogen production from steam gasification of plant-originated lignocellulosic biomass and its prospects in Vietnam," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 7, pp. 4394–4425, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.091.
- [11] C. Font Palma, "Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review," *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 129–141, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.082.
- [12] F. M. Alptekin, M. S. Celiktaş, "Review on Catalytic Biomass Gasification for Hydrogen Production as a Sustainable Energy Form and Social, Technological, Economic, Environmental, and Political Analysis of Catalysts," *ACS Omega*, vol. 7, no. 29, pp. 24918–24941, 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c01538.
- [13] A. Raizada, A. Shukla, S. Yadav, P. Katiyar, R. Kumar, "Enhancement of H₂ production via catalytic steam gasification of food waste as feedstock and its ash as a support and promoter for Ni catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 60, no. October 2023, pp. 272–281, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.172.
- [14] M. Cortazar, G. Lopez, J. Alvarez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, "Behaviour of primary catalysts in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed," *Fuel*, vol. 253, no. March, pp. 1446–1456, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.05.094.
- [15] C. Xu, S. Chen, A. Soomro, Z. Sun, W. Xiang, "Hydrogen rich syngas production from biomass gasification using synthesized Fe/CaO active catalysts," *J. Energy Inst.*, vol. 91, no. 6, pp. 805–816, 2018, doi: 10.1016/j.joei.2017.10.014.
- [16] T. Emiola-Sadiq, L. Zhang, A. Dalai, "Catalytic steam gasification of soy hull pellets in a fluidized bed gasifier," *J. Energy Inst.*, vol. 111, no. August, p. 101385, 2023, doi: 10.1016/j.joei.2023.101385.
- [17] J. C. Acevedo-Paez, E. Arenas-Castiblanco, F. Posso, E. Alarcón, A. L. Villa, H. Jahromi, S. Adhikari, "Effect of calcium and potassium on activity of mordenite-supported nickel catalyst for hydrogen production from biomass gasification," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 52, pp. 1248–1262, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.123.
- [18] M. Sieradzka, A. Mlonka-Mędrała, A. Błoniarz, A. Magdziarz, "Experimental study of

biomass waste gasification: Impact of atmosphere and catalysts presence on quality of syngas production," *Bioresour. Technol.*, vol. 394, no. December 2023, 2024, doi: 10.1016/j.biortech.2023.130290.

[19] H. C. Ong, W. H. Chen, A. Farooq, Y. Y. Gan, K. T. Lee, V. Ashokkumar, "Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 113, no. August 2018, p. 109266, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109266.

[20] Kore Infrastructure, "A Fully Integrated System," 2024. <https://koreinfrastructure.com/process/>.

[21] X. Li, B. M. Krooss, P. Weniger, and R. Littke, "Molecular hydrogen (H₂) and light hydrocarbon gases generation from marine and lacustrine source rocks during closed-system laboratory pyrolysis experiments," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 126, no. January, pp. 275–287, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.05.019.

[22] P. T. Williams, S. Besler, "The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass," vol. 1481, no. 96, pp. 6–7, 1996.

[23] S. Li, S. Xu, S. Liu, C. Yang, Q. Lu, "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 8–10, pp. 1201–1211, 2004, doi: 10.1016/j.fuproc.2003.11.043.

[24] D. Ferdous, A. K. Dalai, S. K. Bej, R. W. Thring, N. N. Bakhshi, "Production of H₂ and medium Btu gas via pyrolysis of lignins in a fixed-bed reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 9–26, 2001, doi: 10.1016/S0378-3820(00)00147-8.

[25] G. Chen, J. Andries, H. Spliethoff, "Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 14, pp. 2289–2296, 2003, doi: 10.1016/S0196-8904(02)00254-6.

[26] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, D. T. Liang, C. Zheng, "Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 10, pp. 935–942, 2006, doi: 10.1016/j.fuproc.2006.07.001.

[27] L. Devi, M. Craje, P. Thüne, K. J. Ptasiński, F. J. J. G. Janssen, "Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization,"

Appl. Catal. A Gen., vol. 294, no. 1, pp. 68–79, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.07.044.

[28] H. Qinglan, W. Chang, L. Dingqiang, W. Yao, L. Dan, and L. Guiju, "Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 8884–8890, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.039.

[29] S. Al Arni, "Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel," *Renew. Energy*, vol. 124, pp. 197–201, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.060.

[30] P. Liu, Y. Wang, Z. Zhou, H. Yuan, T. Zheng, Y. Chen, "Effect of carbon structure on hydrogen release derived from different biomass pyrolysis," *Fuel*, vol. 271, no. December 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117638.

[31] X. Y. Ren, X-B Feng, J.-P. Cao, W. Tang, Z. H. Wang, Z. Yang, J. P. Zhao, L. Y. Zhang, Y. J. Wang, X.Y. Zhao, "Catalytic Conversion of Coal and Biomass Volatiles: A Review," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 9, pp. 10307–10363, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c01432.

[32] B. Valle, A. G. Gayubo, A. Atutxa, A. Alonso, J. Bilbao, "Integration of thermal treatment and catalytic transformation for upgrading biomass pyrolysis oil," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 5, 2007, doi: 10.2202/1542-6580.1559.

[33] P. Li, X. Shi, X. Wang, J. Song, S. Fang, J. Bai, G. Zhang, C. Chang, S. Pang P., "Bio-oil from biomass fast pyrolysis: Yields, related properties and energy consumption analysis of the pyrolysis system," *J. Clean. Prod.*, vol. 328, no. July, p. 129613, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129613.

[34] G. Lyu, S. Wu, H. Zhang, "Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions," *Front. Energy Res.*, vol. 3, no. June, pp. 1–11, 2015, doi: 10.3389/fenrg.2015.00028.

[35] Ö. Onay and O. M. Kockar, "Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed," *Renew. Energy*, vol. 28, pp. 2417–2433, 2003.

[36] A. R. K. Gollakota, M. Reddy, M. D. Subramanyam, N. Kishore, "A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1543–1568, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.180.

[37] E. Fernandez, L. Santamaria, I. García, M.

- Amutio, M. Artetxe, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, "Elucidating coke formation and evolution in the catalytic steam reforming of biomass pyrolysis volatiles at different fixed bed locations," *Chinese J. Catal.*, vol. 48, pp. 101–116, 2023, doi: 10.1016/S1872-2067(23)64407-9.
- [38] J. L. Buitrago, L. Mendez, J. Musci, H. Bideberripe, M. L. Barbelli, M. L. Casella, L. R. Pizzio, I. D. Lick, "Efecto del pretratamiento en la pirólisis catalítica de biomasa de residuos de plantas de tomate," *Jornadas en Ciencias Apl. "Dr. Jorge Ronco"*, vol. 4, no. 1, pp. 4–7, 2023, [Online]. Available: <https://revistas.unlp.edu.ar/CienciasAplicadas/article/view/15780>.
- [39] C. C. Chong, Y. W. Cheng, K. H. Ng, D. V. N. Vo, M. K. Lam, J. W. Lim, "Bio-hydrogen production from steam reforming of liquid biomass wastes and biomass-derived oxygenates: A review," *Fuel*, vol. 311, no. November 2021, p. 122623, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122623.
- [40] D. V. Cesar, G. F. Santori, F. Pompeo, M.A. Baldanza, C.A. Henriques, E. Lombardo, M. Schmal, L. Cornaglia, N. N. Nichio, "Hydrogen production from ethylene glycol reforming catalyzed by Ni and Ni-Pt hydrotalcite-derived catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22000–22008, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.168.
- [41] I. N. Buffoni, M. N. Gatti, G. F. Santori, F. Pompeo, N. N. Nichio, "Hydrogen from glycerol steam reforming with a platinum catalyst supported on a SiO₂-C composite," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 18, pp. 12967–12977, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.047.
- [42] M. Musso, S. Veiga, F. Perdomo, T. Rodríguez, N. Mazzei, B. Decarlini, P. Portugau, J. Bussi, "Hydrogen production via steam reforming of small organic compounds present in the aqueous fraction of bio-oil over Ni-La-Me catalysts (Me = Ce, Ti, Zr)," *Biomass Convers. Biorefinery*, pp. 2421–2437, 2022, doi: 10.1007/s13399-021-02296-x.
- [43] N. García-Gómez, J. Valecillos, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A. G. Gayubo, "Effect of reaction conditions on the deactivation by coke of a NiAl₂O₄ spinel derived catalyst in the steam reforming of bio-oil," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 297, no. March, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120445.
- [44] L. Landa, A. Remiro, J. Valecillos, B. Valle, J. Bilbao, and A. G. Gayubo, "Unveiling the deactivation by coke of NiAl₂O₄ spinel derived catalysts in the bio-oil steam reforming: Role of individual oxygenates," *Fuel*, vol. 321, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.124009.
- [45] P. P. Singh, A. Jaswal, N. Nirmalkar, and T. Mondal, "Synergistic effect of transition metals substitution on the catalytic activity of LaNi_{0.5}M_{0.5}O₃ (M = Co, Cu, and Fe) perovskite catalyst for steam reforming of simulated bio-oil for green hydrogen production," *Renew. Energy*, vol. 207, no. October 2022, pp. 575–587, 2023, doi: 10.1016/j.renene.2023.03.057.
- [46] L. Santamaria, G. Lopez, A. Arregi, M. Amutio, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, "Stability of different Ni supported catalysts in the in-line steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 242, no. September 2018, pp. 109–120, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.081.
- [47] P. Osorio-vargas, C. H. Campos, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, P. Reyes, "Improved ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts doped with CeO₂ or / and La₂O₃: Influence in reaction pathways including coke formation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 505, pp. 159–172, 2015.
- [48] C. H. Campos, P. Osorio-Vargas, N. Flores-González, J. L. G. Fierro, P. Reyes, "Effect of Ni Loading on Lanthanide (La and Ce) Promoted γ-Al₂O₃ Catalysts Applied to Ethanol Steam Reforming," *Catal. Letters*, vol. 146, no. 2, pp. 433–441, 2016, doi: 10.1007/s10562-015-1649-6.
- [49] C. H. Campos, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, P. Osorio-Vargas, "Enhanced bimetallic Rh-Ni supported catalysts on alumina doped with mixed lanthanum-cerium oxides for ethanol steam reforming," *Mol. Catal.*, vol. 469, no. October 2018, pp. 87–97, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.03.007.
- [50] P. Osorio-Vargas, N. a. Flores-González, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, C. H. Campos, and P. Reyes, "Improved stability of Ni/ Al₂O₃ catalysts by effect of promoters (La₂O₃, CeO₂) for ethanol steam-reforming reaction," *Catal. Today*, vol. 259, pp. 27–38, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.04.037.
- [51] Y. Deng, S. Li, L. Appels, H. Zhang, N. Sweygers, J. Baeyens, R. Dewil, "Steam reforming of ethanol by non-noble metal catalysts," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 175, no. September

2022, p. 113184, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113184.

[52] H. Meng, J. Zhang, Y. Yang, "Recent Status in Catalyst Modification Strategies for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming," *ChemCatChem*, vol. 202300733, 2023, doi: 10.1002/cctc.202300733.

[53] X. Luo, Y. Hong, H. Zhang, K. Shi, G. Yang, T. Wu, "Highly efficient steam reforming of ethanol (SRE) over CeOx grown on the nano NixMgyO matrix: H₂ production under a high GHSV condition," *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 8, pp. 3823–3836, 2019, doi: 10.1002/er.4549.

[54] H. Meng, Y. Yang, T. Shen, W. Liu, L. Wang, P. Yin, Z. Ren, Y. Niu, B. Zhang, L. Zheng, H. Yan, J. Zhang, F. S. Xiao, M. Wei, X. Duan, "A strong bimetal-support interaction in ethanol steam reforming," *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, 2023, doi: 10.1038/s41467-023-38883-x.

[55] R. González-Gil, C. Herrera, M. A. Larrubia, F. Mariño, M. Laborde, L. J. Alemany, "Hydrogen production by ethanol steam reforming over multimetallic RhCeNi/Al₂O₃ structured catalyst. Pilot-scale study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 38, pp. 16786–16796, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.234.

[56] N. Ferreira, L. Coronel, M. S. Moreno, L. M. Cornaglia, J. F. Múnera, "Active and stable Co catalysts supported on La-Si binary systems for H₂ production through ethanol steam reforming," *Fuel Process. Technol.*, vol. 217, no. March, p. 106814, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106814.

[57] D. Correa-Muriel, P. Osorio-Vargas, Bideberripe Hernan, I. D. Lick, M. L. Casella, "Síntesis de catalizadores metálicos a partir de la perovskita tipo LaNi_{0.38}B(Fe,Ti,Al)_{0.62}O_{3-δ}: influencia del sitio B en la exsolución del Ni y su comportamiento durante la reacción de reformado de etanol con vapor para la producción de hidrógeno," *Jornadas En Ciencias Apl. "Dr. Jorge Ronco"*, vol. 4, pp. 1–4, 2023, [Online]. Available: <https://revistas.unlp.edu.ar/CienciasAplicadas/article/view/15782>.

[58] E. C. Vagia, A. A. Lemonidou, "Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 212–223, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.021.

[59] A. Kumar, R. Singh, A. S. K. Sinha, "Catalyst modification strategies to enhance the catalyst activity and stability during steam reforming of acetic acid for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 26, pp. 12983–13010, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.136.

[60] Y. Wang, X. Zhang, Y. Shao, Q. Li, M. Fan, S. Zhang, X. Hu, "Modification of nickel-based catalyst with transition metals to tailor reaction intermediates and property of coke in steam reforming of acetic acid," *Fuel*, vol. 318, no. March, p. 123698, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123698.

[61] M. Chen, C. Chen, Y. Wang, D. Liang, J. Yao, L. Shen, H. Xin, C. Li, "Attapulgite-based MCM-41 zeolite supported Ni-Nb catalysts for hydrogen production by acetic acid steam reforming," *Fuel*, vol. 361, no. December 2023, p. 130652, 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.130652.

[62] R. González-Gil, I. Chamorro-Burgos, C. Herrera, M. A. Larrubia, M. A. Laborde, F. Mariño, L. J. Alemany, "Production of hydrogen by catalytic steam reforming of oxygenated model compounds on Ni-modified supported catalysts. Simulation and experimental study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11217–11227, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.167.

[63] F. Cheng, V. Dupont, "Steam reforming of bio-compounds with auto-reduced nickel catalyst," *Catalysts*, vol. 7, no. 4, 2017, doi: 10.3390/catal7040114.

[64] K. Polychronopoulou, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, "The phenol steam reforming reaction over MgO-based supported Rh catalysts," *J. Catal.*, vol. 228, no. 2, pp. 417–432, 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.09.016.

[65] J. A. Calles, A. Carrero, A. J. Vizcaíno, L. García-Moreno, P. J. Megía, "Steam reforming of model bio-oil aqueous fraction using Ni-(Cu, Co, Cr)/SBA-15 catalysts," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 3, 2019, doi: 10.3390/ijms20030512.

[66] B. Matas Güell, I. V. Babich, L. Lefferts, K. Seshan, "Steam reforming of phenol over Ni-based catalysts - A comparative study," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 3–4, pp. 280–286, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.05.012.

[67] J. Remón, J. A. Medrano, F. Bimbela, L. García, and J. Arauzo, "Ni/Al-Mg-O solids

modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132–133, pp. 433–444, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.12.015.

[68] J. Remón, F. Broust, J. Valette, Y. Chhiti, I. Alava, A.R. Fernandez-Akarregi, J. Arauzo, L. Garcia, "Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 171–182, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.025.

[69] P. Lan, Q. Xu, M. Zhou, L. Lan, S. Zhang, Y. Yan, "Catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in fixed bed and fluidized bed reactors," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, no. 12, pp. 2021–2028, 2010, doi: 10.1002/ceat.201000169.

[70] P. N. Kechagiopoulos, S. S. Voutetakis, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, "Hydrogen production via reforming of the aqueous phase of bio-oil over Ni/olivine catalysts in a spouted bed reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 3, pp. 1400–1408, 2009, doi: 10.1021/ie8013378.

[71] F. Chen, C. Wu, L. Dong, A. Vassallo, P. T. Williams, J. Huang, "Characteristics and catalytic properties of Ni/CaAlOx catalyst for hydrogen-enriched syngas production from pyrolysis-steam reforming of biomass sawdust," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 183, pp. 168–175, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.10.028.

[72] Q. M. K. Waheed, P. T. Williams, "Hydrogen production from high temperature pyrolysis/steam reforming of waste biomass: Rice husk, sugar cane bagasse, and wheat straw," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 11, pp. 6695–6704, 2013, doi: 10.1021/ef401145w.

[73] X. Xiao, X. Meng, D. D. Le, T. Takarada, "Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1975–1981, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.09.016.

[74] A. Arregi, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, I. Barbarias, J. Bilbao, M. Olazar, "Role of operating conditions in the catalyst deactivation in the in-line steam reforming of volatiles from biomass fast pyrolysis," *Fuel*, vol. 216, no. November 2017, pp. 233–244, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.12.002.

CONICET. Área de especialización: Catálisis y Procesos Catalíticos.

AUTORES

oooooooooooo

Paula Osorio Vargas Ileana Daniela Lick

CINDECA	CINDECA
Calle 47 N° 257	Calle 47 N° 257
La Plata, Argentina	La Plata, Argentina

paulaosorio@quimica.unlp.edu.ar	ilick@quimica.unlp.edu.ar
---------------------------------	---------------------------

Doctora en Química de la Universidad de Concepción (Chile)	Licenciada (UNS, Bahía Blanca) y Doctora de la Fac. de Cs. Exactas de la UNLP
--	---

Trabaja en Catálisis Heterogénea con aplicación en Producción de Hidrógeno y Valorización de Residuos	Profesora del Departamento de Química de la Fac. de Cs. Exactas de la UNLP e Investigadora del CONICET
Tiene 32 artículos publicados y un H-índice de 18	Área de especialización: Catálisis y Procesos Catalíticos

Daniela Correa Muriel Mónica Laura Casella

CINDECA	CINDECA
Calle 47 N° 257	Calle 47 N° 257
La Plata, Argentina	La Plata, Argentina

danielacorrea@quimica.unlp.edu.ar	Lic. (1983) y Dra. en Ciencias Químicas (1989) de la UNLP
-----------------------------------	---

Licenciada en Química y alumna del Doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, Área Química	Profesora Titular del Área Química Analítica Básica de la Fac. de Cs. Exactas
	Investigador Superior CONICET

Es becaria Doctoral del CONICET	Premio Konex 2023 en Desarrollo Tecnológico
---------------------------------	---

Su tema de tesis aborda la Producción Catalítica de Hidrógeno

Cuadro situacional sobre los aspectos normativos e institucionales del hidrógeno

Homero M. Bibiloni, Guillermo Piovano
Docente invitada: Débora Guerra

Resumen

El desarrollo del hidrógeno en Argentina requiere tanto de esquemas de cadenas de valor como la trazabilidad precisa de la actividad. Por ello, tener un esquema institucional y regulatorio sólido, se impone como una necesidad inexorable sobre la cual se podrán fijar las reglas de juego que permitan atraer inversiones de calidad con empleo verificable, y asegurar la producción en un marco de respecto a la sostenibilidad socio ambiental y en definitiva de una certidumbre integral sobre el tema mitigando el riesgo de conflictividad.

Palabras clave: Hidrógeno / Marco regulatorio / Evaluación ambiental estratégica / seguridad jurídica / sustentabilidad socio ambiental.

Abstract

The development of hydrogen in Argentina requires both value chain schemes and precise traceability of the activity, so having a solid institutional and regulatory scheme is imposed as an inexorable necessity on which the rules of the game can be set. They allow us to attract quality investments with verifiable employment, and ensure production within a framework of respect for socio-environmental sustainability and, ultimately, comprehensive certainty on the subject, mitigating the risk of conflict.

Keywords: Hydrogen / Regulatory framework / Strategic environmental assessment / legal certainty / socio-environmental sustainability.

1.Introducción

El objetivo general del artículo es presentar los principales componentes del marco normativo e institucional del hidrógeno en Argentina.

Para contextualizar y dar una coherencia temática, es necesario establecer que las referencias al hidrógeno remiten al primer elemento de la tabla periódica, el átomo más simple de todos y el elemento más abundante en el universo, que, sin embargo, no está disponible de forma libre sino asociado a otros formando sustancias como el agua (H_2O) y el metano (CH_4), entre otros.

El hidrógeno es un vector energético que almacena y transporta energía, y un insumo utilizado en procesos industriales como la siderurgia, el refinamiento de hidrocarburos y la producción de fertilizantes.

Se produce mediante la ruptura de la molécula de agua (H_2O) en oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) mediante una corriente eléctrica continua. Cuando la electrólisis se realiza con energía renovable, este es el método más sostenible de producción, es decir, contribuye a la temática relativa al cambio climático y los ODS.

El hidrógeno verde, a su turno, se produce mediante celdas de electrólisis alimentadas por la energía generada de manera renovable

La obtención de hidrógeno es un proceso en el cual no se generan emisiones de CO_2 , por lo tanto, contribuye a que nuestro país alcance sus metas y objetivos tomados internacionalmente de descarbonización, tanto del sector energético como productivo.

El hidrógeno verde, en particular, se puede utilizar en la fabricación de combustibles sintéticos y convencionales. A largo plazo, también podría utilizarse para suplir la demanda de hidrógeno en la movilidad.

Sin adentrarnos en las modalidades de producción y generación de hidrógeno de bajas emisiones (verde, azul y rosa), que corresponden a otros capítulos de este aporte, cabe destacar que Argentina cuenta con ventajas competitivas a la hora de proyectar su desarrollo y uso, tanto para el mercado internacional como para el uso interno.

Estas ventajas son tanto naturales como construidas a través del tiempo, y se distribuyen a lo largo del país, fortaleciendo el desarrollo federal, modelo que recepta nuestra Constitución Nacional.

2. Marco Normativo

A continuación, abordaremos el marco jurídico que rodea al desarrollo del hidrógeno en la República Argentina.

2.1. Antecedente de la Ley N° 26.123 de Promoción del Hidrógeno

La Ley N° 26.123 de Promoción del Hidrógeno, que data del año 2006, declara de interés a nivel nacional el desarrollo de la tecnología, la producción, el uso y aplicaciones del hidrógeno tanto como combustible como también vector de energía.

Regulaba la promoción y también el marco de su aprovechamiento en la matriz energética.

Entre sus objetivos plantea: a) la necesidad de desarrollar y fortalecer la estructura científico- tecnológica destinada a generar los conocimientos necesarios para el aprovechamiento de los recursos energéticos no convencionales; b) incentivar la aplicación de tecnologías, c) incentivar la participación privada en la generación y producción del hidrógeno pero priorizando aquellos emprendimientos en donde el beneficio sea significativo para industria nacional; d) la utilización de mano de obra local y captación de talentos humanos nacionales de alta especialización; e) la cooperación regional mediante el intercambio de conocimientos científicos y técnicos; f) la transferencia de tecnologías desarrolladas.

En cuanto a los usos, se menciona especialmente: a) la importancia de incentivar la instalación de plantas generadoras de energía eléctrica de baja y media tensión mediante el uso del hidrógeno como combustible, b) su utilización como combustible de uso vehicular.

La norma previó un esquema de promoción del cual son beneficiarias las personas físicas domiciliadas en el país y las personas jurídicas constituidas en Argentina, que se inscriban en el Registro creado por la misma ley. Este esquema consiste en una amplia gama de atribuciones dadas a la autoridad de aplicación para generar acciones de fomento, así como un Régimen Fiscal Promocional para quienes se dediquen a la producción y uso del hidrógeno.

Para la financiación de esta normativa mediaba el Fondo Nacional de Fomento del Hidrógeno (FONHIDRO), que estaría integrado por la partida que el Poder Ejecutivo incorpore en el presupuesto nacional, los ingresos generados con su actividad, aportes de personas, organismos e instituciones y la aplicación de sanciones pecuniarias.

Del mismo modo, en su faz económica, introducía un incentivo para las personas que se dediquen a la producción y uso del hidrógeno, en lo que respecta al Impuesto al Valor Agregado y al Impuesto a las Ganancias, la adquisición de bienes de capital y/o a la realización de obras, la exclusión de los bienes afectados a las actividades del Impuesto a la Ganancia Mínima Presunta, exclusión del Impuesto sobre los Combustibles Líquidos, el Gas Natural y la tasa de Infraestructura Hídrica al hidrógeno utilizado como combustible vehicular. Asimismo, excluía de estos beneficios al uso del hidrógeno como materia prima en procesos de usos químicos o petroquímicos como destino final.

La propia norma estableció una vigencia del régimen de quince años desde la promulgación. Este plazo de 15 años venció en el año 2021 y no fue prorrogado, motivo por el cual, desde el Ejecutivo Nacional a mediados del año 2023, se envió al Congreso un nuevo proyecto de ley en el que establecía el Régimen de Promoción por 30 años para el Hidrógeno¹.

¹ Al momento de redacción del presente, dada la vigencia del DNU 70/23 y la propuesta ingresada al Parlamento como ley de Bases promovida por el PEN con delegaciones significativas al Ejecutivo, estas situaciones pueden relativizar el tema del fomento sobre esta cuestión y el progreso de una nueva promoción.

2.2 Leyes N° 26.190 y N° 27.191. Régimen de Fomento: Importancia del completamiento normativo para fuentes renovables

La ley 26.190 (2006), modificada por la Ley 27.191 (2015), establece el régimen de Fomento Nacional para el uso de fuentes renovables de energía destinada a la producción de energía eléctrica para la prestación como servicio público, así como para la investigación, el desarrollo tecnológico y la fabricación de equipos con esa finalidad.

Se propuso como primer objetivo lograr, al año 2017, una contribución de las fuentes de energía renovables del ocho por ciento (8%) del consumo de energía eléctrica nacional, y para el año 2025, un veinte por ciento (20%). La norma define el concepto de fuentes renovables de energía, como aquellas no fósiles idóneas para ser aprovechadas de forma sustentable en el corto, mediano y largo plazo, y enumera las siguientes: energía eólica, solar térmica, solar fotovoltaica, geotérmica, mareomotriz, undimotriz, de las corrientes marinas, hidráulica, biomasa, gases de vertedero, gases de plantas de depuración, biogás y biocombustibles, con excepción de los usos que prevén las normas sobre biocombustibles (Ley 26.093).

Dado que la ley no menciona al hidrógeno dentro de las fuentes de energía renovable y en tanto no queda caracterizado como tal, sino como vector, es motivo más que suficiente que justifica la necesidad de un marco regulatorio propio.

3. Otras referencias útiles

3.1 Proyecto de Ley

En razón del vencimiento de la vigencia de la Ley N° 26.123, el 5 de junio de 2023 el Poder Ejecutivo elevó al Congreso un proyecto de ley de hidrógeno. La iniciativa contempla un régimen de promoción de 30 años, beneficios impositivos para el hidrógeno producido por renovables, gas natural y energía nuclear, además de acceso al mercado cambiario para los titulares de proyectos.

El proyecto establece que, para gozar de los beneficios fijados por la ley, las empresas deberán cumplir con un requisito de integración nacional (es decir, un esquema virtuoso, de valor agregado y beneficios nacionales).

También contempla el hidrógeno azul, a partir del gas con captura de carbono, el verde con fuentes renovables y el rosa desde el conocimiento ya adquirido por la Argentina en materia nuclear.

No abarca el uso del hidrógeno como materia prima en procesos destinados a usos químicos o petroquímicos como destino final, ni el empleado en todos aquellos procesos que no tengan directa relación con el uso energético.

A partir del año 2021, en el que culminó la vigencia de la Ley 26.123, tal lo dicho, se han presentado 13 proyectos de ley a instancias de diversos diputados y senadores de una variada cantidad de bloques, denotando un fuerte interés y pluralidad en la temática. Estos proyectos los cuales tienen al hidrógeno como protagonista, y hay 3 proyectos más que lo incluyen en un marco más amplio de las energías alternativas, la movilidad sostenible y la energía renovable.

Hasta el momento, ninguno de ellos ha logrado dar el salto institucional hacia la sanción por ambas cámaras.

3.2 “Mesa Intersectorial del Hidrógeno”

La Resolución N° 3/2023 de la Secretaría de Asuntos Estratégicos, que dependía de la Jefatura de Gabinete de Ministros, creó la Mesa Intersectorial del Hidrógeno “a fin de contribuir con el diseño de una estrategia nacional e integral tendiente a la promoción de la economía del hidrógeno de bajas emisiones y a promover el desarrollo de nuevas cadenas de valor del hidrógeno, en el marco del desarrollo sostenible y los procesos de transición energética y de descarbonización”, lo cual importa la relevancia en términos de interés nacional por la dependencia político-organizacional y la autoridad competente que lo impulsan.

3.3 Estrategia Nacional para el Desarrollo de la Economía del Hidrógeno Proyecto de Ley

En el año 2023, también se publicó la Estrategia Nacional para el Desarrollo de la Economía del Hidrógeno.

Esta Estrategia traza los lineamientos de política pública de acción y metas hacia el año 2050 para marcar el camino que deberá recorrer el desarrollo del hidrógeno de bajas emisiones. Este recurso estratégico es clave en la diversificación de la matriz tanto productiva como exportadora de Argentina. La misma fue fruto del trabajo de la Mesa Intersectorial del Hidrógeno, creada en el ámbito del Consejo Económico y Social, cuyo principal objetivo fue contribuir al diseño de la misma, en el marco de los procesos de transición energética y descarbonización, articulando entre diferentes áreas del Poder Ejecutivo, las provincias y el sector privado, bajo la coordinación de la Secretaría de Asuntos Estratégicos y la Secretaría de Energía de la Nación (multicompetencias en coordinación).

Se enmarca en la crisis climática y ecológica global, a la que reconoce como un motor hacia la transición energética. Así, posiciona al hidrógeno de bajas emisiones (tanto como producto industrial como un vector energético) como una oportunidad para la descarbonización, que utiliza la potencia de viento y del sol en lugares como la Patagonia y del Norte argentino, para abatir las emisiones de diferentes puntos del planeta.

Si bien la producción de hidrógeno de bajas emisiones a gran escala apunta a la reducción de GEI, puede producir efectos adversos sobre el ambiente y las comunidades, motivo por el cual deben tramitarse procesos de Evaluación Ambiental Estratégica y de Evaluación de Impacto Ambiental de forma integrada, a fin de evitar y mitigar efectos negativos como la modificación en el uso del suelo, la merma en la biodiversidad, la falta de agua, la fragmentación de hábitats, el aumento de la contaminación y otras afectaciones socioambientales y culturales; sumado a que en el caso del hidrógeno azul, es posible que se generen emisiones fugitivas de CO₂ en lugares de almacenamiento.

En suma, cuestiones socioambientales y de sustentabilidad necesarias de prever y resolver.

Sin perjuicio de ello, el hecho de poder certificar la producción del hidrógeno de bajas emisiones, permite lograr objetivos de preservación ambiental, mejorar los datos que se aportan al Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero (INGEI), e incluso participar dentro del sistema de Mercados de carbono y acceder a nuevas fuentes de financiamiento en materia de cambio climático y alinearnos con los ODS desde otro lugar.

Dentro de esta estrategia, se planteó la necesidad de implementar una Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) con el objetivo de armonizar los objetivos productivos con la normativa ambiental vigente; establecer las bases de las Evaluaciones de Impacto Ambiental que pudieran generarse en el caso de recibirse inversiones en este tipo de proyecto; y planificar zonas de potencial radicación de polos productivos. En este caso, la Secretaría de Asuntos Estratégicos lideró el proceso de Evaluación Ambiental Estratégica (EAE), de forma participativa y federal, contemplando variables socioambientales, comunicación y consulta con actores del territorio, análisis multicriterio, cumpliendo los requisitos que implican la adhesión de la República Argentina al Acuerdo Regional sobre el Acceso a la Información, la Participación Pública y el Acceso a la Justicia en Asuntos Ambientales en América Latina y el Caribe ("Acuerdo de Escazú").

Ello así siguiendo una lógica de ir de lo general a lo particular:

- a) EAE (Evaluación Ambiental Estratégica)
- b) ODT (Ordenamiento de Territorio art. 8 inc. 1 de la Ley 25675)
- c) EIA (Evaluación de Impacto Ambiental)
- d) EIA acumuladas.

3.4 Contenido de Hidrógeno en el Plan Nacional de Transición Energética 2030

El Plan Nacional de Transición Energética con miras al año 2030 (aprobado por Resolución 517/2023) armoniza con la política climática del país, que en el año 2022 lanzó la Estrategia de Desarrollo Resiliente con Bajas Emisiones a largo plazo a 2050, y en el 2023 el segundo Plan Nacional de Adaptación y Mitigación al Cambio Climático al 2030 (Resolución N° 146/2023 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible), de acuerdo con los compromisos climáticos asumidos en el plano nacional e internacional.

El "Plan Nacional de Transición Energética al 2030" contiene medidas que, a criterio de la Secretaría de Energía, son necesarias para dar cumplimiento a los compromisos asumidos en el marco de la Convención Marco de las Naciones Unidas contra el Cambio Climático.

Allí se prevé un apartado sobre el desarrollo del hidrógeno bajo en emisiones, estipulando la necesidad de tener una participación activa en la Mesa Intersectorial del Hidrógeno y la generación de regulaciones que propicien el desarrollo del hidrógeno bajo en emisiones. Se reconoce el potencial del hidrógeno en la descarbonización de la economía, pero en una fase temprana en cuanto a su desarrollo, por lo que son necesarios esfuerzos para su producción competitiva y viable. Por otro lado, se identifica el potencial que tienen las ventajas competitivas de la Argentina a través del desarrollo de las capacidades industriales y tecnológicas, sumadas a las riquezas naturales y ventajas por localización.

Se prevé en este plan la necesidad de contar con medidas a nivel legislativo que desarrollen el marco para el desarrollo de la cadena de valor del hidrógeno. Se identifica la importancia de contar con una Ley de Promoción del Hidrógeno de bajas emisiones de carbono y otros gases de efecto invernadero, que englobe tres tipos de hidrógeno: verde, rosa y azul, y a sus vectores. Poniendo de manifiesto que es el hidrógeno verde en donde se centran los mayores incentivos, sin embargo, siendo que Argentina cuenta con desarrollos tecnológicos avanzados en materia de energía nuclear, ello posibilitaría la producción de hidrógeno rosa. En esta línea, contar con recursos no convencionales de gas natural en la formación Vaca Muerta en la Cuenca Neuquina también configura un insumo para la producción de hidrógeno azul con captura y almacenamiento de CO₂. Este nuevo

marco normativo, debería prever incentivos fiscales, certificaciones de origen (producción y grado de emisiones) y fomento de la cadena de valor con empleo de calidad y respetando los aspectos sociales y de sustentabilidad.

4. Algunas consideraciones para el desarrollo adecuado del hidrógeno en Argentina

4.1. Importancia de la planificación y la regulación

La regulación de la producción del hidrógeno resulta fundamental para generar un marco que fije los lineamientos necesarios para el desarrollo de esta actividad.

Además de la consideración de los aspectos ambientales, un marco regulatorio adecuado permitiría que no se rija únicamente por normas del mercado, generando a través de las citadas regulaciones la traslación de las ventajas de esta fuente para el conjunto de los actores nacionales.

Al respecto, es un buen indicador el relevamiento de la disponibilidad de iniciativas de planificación y/o de marcos normativos en los países de la región, lo que demuestra que la planificación, la regulación y el fomento con partidas presupuestarias alineadas a la planificación para dicho fomento son piezas inescindibles de políticas de largo aliento.

Tomando como fuente el relevamiento realizado por “H2LAC”, surge que cuentan con Planes o Hoja de ruta:

- a) Colombia (Hoja de Ruta 2021)
- b) Ecuador (Hoja de Ruta y Estrategia Nacional 2023)
- c) Perú (estrategia nacional en elaboración)
- d) Uruguay (hoja de ruta de hidrógeno verde 2022)
- e) Rep. Dominicana (borrador de una estrategia nacional de hidrógeno renovable)
- f) Paraguay (“Hacia la ruta del hidrógeno verde en Paraguay”)
- g) Costa Rica (su Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde 2022)
- h) Chile (Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde)
- i) Brasil (Programa Nacional de Hidrógeno (PNH2) 2022)
- j) Sólo cuenta con Marco normativo México (no específico: menciona al hidrógeno verde en la Estrategia de Transición para Promover el uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios)

De esta forma, Argentina puede ser pionera al contar con un marco regulatorio existente y otro en formulación, además de tener su Estrategia Nacional y las herramientas adecuadas de gestión (EAE, ODT, EIA).

Adviértase que una cuestión de tamaño relevancia, tal como se indica en todo manual de la globalización, requiere de previsibilidad y certidumbre. De allí que las normas propias de un estado de derecho que se sancionen a través de la vía parlamentaria son naturalmente la mejor garantía de estabilidad de lo que allí se regule. Contrariamente, decretos, resoluciones, disposiciones o planes están al rápido alcance de una norma de igual rango

dictada ya no por los representantes del pueblo y las provincias, sino por funcionarios temporales del Ejecutivo.

4.2. Aspectos ambientales y de participación ciudadana

La producción de hidrógeno verde implica procesos industriales vinculados con el consumo de agua y el abastecimiento eléctrico a partir de fuentes renovables. De modo que resultará fundamental aumentar las previsiones y mecanismos de autorización y control de proyectos que contemplen la salvaguarda del ambiente, tal como todo financiamiento internacional exige (CAF, BID, BM, GEF, etc.).

Al respecto, resulta altamente valiosa la previsión en la Estrategia Nacional de realizar una Evaluación Ambiental Estratégica como lineamiento central, la cual permite incorporar los aspectos ambientales en la planificación, establece un marco de sostenibilidad para el despliegue territorial y brinda mejor información para la toma de decisiones.

La EAE contribuye a la reducción de riesgos asociados a la implantación de proyectos y a la identificación de oportunidades, empoderando a las comunidades locales para que sean actores y no espectadores pasivos de lo consumado.

En tal sentido, deberá asegurarse, como en toda instancia de toma de decisión sobre el ambiente, la participación de la comunidad en el marco del Acuerdo Regional sobre el Acceso a la Información, la Participación Pública y el Acceso a la Justicia en Asuntos Ambientales en América Latina y el Caribe (más conocido como "Acuerdo de Escazú").

Este antecedente del EAE y participación adecuadamente informada es central para todo proyecto de escala, por cuanto es la capacidad de soporte de las variables socioambientales y productivas de tal actividad.

4.3 Aporte del sistema científico tecnológico a los esquemas de desarrollo y control

El sistema científico-tecnológico (universidades, CONICET) debe ser un actor central en el proceso para el desarrollo de lo relativo a estas variantes para el hidrógeno, aportando conocimiento y herramientas para la toma de decisiones por parte de los actores estatales y los agentes económicos. Ello permitirá validar y sustentar de forma sólida las estrategias en curso o el diseño de las que están por venir .

En el Curso Gobernanza del

Hidrógeno Verde (citado en la

referencia) por caso, se indica que la

Academia tiene un rol clave en:

1. Influenciar en el desarrollo de las tecnologías habilitantes para el hidrógeno verde.
2. Proponer nuevos diseños para maximizar la producción de hidrógeno.
3. Formar y concientizar a la población de las ventajas y desventajas del hidrógeno.

Pensamos que es impensable que el mercado diseñe por sí mismo, y con beneficios compartibles, los diferentes niveles de desarrollo. Sin embargo, tal como resultan experiencias de esta Universidad en otros temas sensibles, la sinergia de los estudios previos tal como el caso del litio, luego la alianza con Y-TEC para el tema de baterías de litio, demuestran que el sector público del conocimiento, puede liderar estas actividades y luego complementarse con el sector privado. Esto garantiza el avance científico sin perder

la lógica de los beneficios que generan, al mismo tiempo que retroalimenta la investigación y fija los límites de sustentabilidad. En tanto el mercado, solo busca rentabilidades de corto plazo y las consecuencias del agotamiento no entran en sus variables de atención ya que amortiza sus costos, mas no las consecuencias socioambientales que se heredan como pasivos, debiendo asumirlas el sector público y la comunidad toda.

Conclusiones

Si bien los desarrollos en la producción, usos, y gestión del hidrógeno pertenecen al campo de las ciencias duras, no es menos cierto que las políticas públicas, plasmadas en normativas sancionadas por el parlamento nacional en lo pertinente y en lo que pueda ser por complementariedad a través de legislaciones provinciales (sin invadir competencias), pero como virtuosa sincronía del estado de derecho, son absolutamente necesarias para garantizar derechos de los que otorga la propia constitución nacional, y deberes de aquellos que desarrollan este tipo de actividades.

La temática es un campo fértil para la mejora con un plexo normativo, que integrado a otras legislaciones existentes como la Ley N°25675, o la internalización del Acuerdo de Escazú por la Ley N°27566, determine una agenda institucional lo amplia que resulte necesaria para que las variables ambientales, ecosistémicas, productivas, de empleo, de inclusión social, de control en toda la cadena de valor, de respeto por las poblaciones originarias, de información, de sustentabilidad en suma, sean ponderadas en el inicio de todos los procesos, y que su omisión (consciente o inconsciente) no genere luego conflictos absolutamente previsibles (recordemos aquello de crónica de finales anunciados) que judicializados se transformen en verdaderos conflictos de compleja resolución, cruzados por intereses y urgencias de todo tipo. La experiencia nos indica que es que por el paso del tiempo y las diferentes incidencias de los intereses de los que se presume que son iguales ante ley, hacia el final de dicho conflicto, el mismo importe una nueva derrota para la sustentabilidad y las implicancias de lo socioambiental para las generaciones presentes y futuras que habitamos Gaia, la Casa Común o la Madre Tierra (según miremos el mismo objeto del planeta Tierra con una mirada científica, holística, ecuménica o ancestral).

Referencias

Ley N° 26.123 de Promoción del Hidrógeno

<https://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/119162/norma.htm#:~:text=%E2%80%9420No%20estar%C3%A1%20alcanzado%20por%20los,los%20objetivos%20del%20presente%20r%C3%A9gimen>

Estrategia Nacional del Hidrógeno

<https://www.argentina.gob.ar/asuntos-estrategicos/estrategia-nacional-para-el-desarrollo-de-la-economia-del-hidrogeno-0#:~:text=La%20Estrategia%20Nacional%20para%20el,como%20insumo%20para%20la%20industria>

https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/2023/07/estrategia_nacional_de_hidrogeno_sae_2023.pdf

<https://www.argentina.gob.ar/asuntos-estrategicos/evaluacion-ambiental-estrategica-para-la-economia-del-hidrogeno>

Resolución ME 517/23 Aprueba el Plan Nacional de Transición Energética al 2030

<https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/289826/20230707>

Resolución N° 3/2023 de la Secretaría de Asuntos Estratégicos. Crea la Mesa Intersectorial del Hidrógeno

<https://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/verNorma.do?id=379172>

Sitio Web de la Asociación Argentina del Hidrógeno <https://www.aah2.org/>

Sitio web “H2LAC” Plataforma para el desarrollo del hidrógeno verde en Latinoamérica y el Caribe <https://h2lac.org/>

Expediente Diputados: 0005-PE-2023. Publicado en: Trámite Parlamentario N° 62 Fecha: 29/05/2023. Régimen de Promoción del Hidrógeno de bajas emisiones de carbono y otros gases de efecto invernadero en nuestro país.

<https://www4.hcdn.gob.ar/dependencias/dsecretaria/Periodo2023/PDF2023/TP2023/0005-PE-2023.pdf>

Curso Gobernanza del Hidrógeno Verde. GIZ

<https://h2lac.org/wp-content/uploads/2022/02/Sesion-4-comprimido.pdf>

AUTORES

oooooooooooo

Homero M. Bibiloni

hbibiloni8hmb@hotmail.com

Abogado. Especialista en Derecho Ambiental y en Derecho Administrativo. Director de la Especialización en Derecho Ambiental (FCJyS-UNLP). Titular Derecho Ambiental (UNAJ). Ex Subsecretario y Secretario de Ambiente de la Nación y Presidente de ACUMAR. Capacitador y consultor público (municipios de la Provincia de Buenos Aires, Provincias Argentinas, Perú, Bolivia). Ha ejecutado Proyectos CFI, PROFIP, BM, BID. Asesor en Organismos Binacionales (COBINABE, CARP).

Guillermo Piovano

guillermopiovano@gmail.com

Abogado (UNLP). Magíster en Gestión del Desarrollo Sostenible (Universidad de Vigo). Especialista en Derecho Ambiental (UNLP). Consultor legal ambiental de organismos públicos nacionales, provinciales y municipales. Experto Legal ISO 14001 del IRAM. Ex Director de Asuntos Socioambientales de la Secretaría de Minería de La Nación. Docente de Derecho Ambiental UNLP – UNAJ – UCALP.

Débora Guerra

deboraguerra.estudio@gmail.com

Abogada. Especialista en Derecho Ambiental. Titular de Legislación Ambiental (UNaHur). Coordinadora y coautora de la Estrategia Nacional de Acción para el Empoderamiento Climático de Argentina (ENACE) del ex Ministerio de Ambiente de la Nación. Capacitadora en educación ambiental integral, cambio climático y gestión de residuos. Ha ejecutado Proyectos en el marco del Programa Euroclima+ a través de la Fundación Internacional y para Iberoamérica de Administración y Políticas Públicas (FIAPP). Subsecretaria de Ambiente y Desarrollo Sostenible en la Municipalidad de Ituzaingó.

Los coautores **Homero Bibiloni** y

Guillermo Piovano son miembros de la Mesa de Hidrógeno de la UNLP desde la Especialización en Derecho Ambiental de la Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales. La co-autora **Débora Guerra** es invitada.

Control automático avanzado para la optimización de pilas de combustible basadas en hidrógeno

Jorge L. Anderson, Paul F. Puleston, Jeronimo J. Moré y Valentin M. Graselli

Resumen

El Grupo de Estrategias de Control y Electrónica de Potencia (GECEP) del Instituto LEICI tiene entre sus principales objetivos el desarrollo de sistemas de control automático y electrónica asociada, para optimizar la eficiencia de sistemas basados en fuentes de energía no contaminantes y módulos de almacenamiento no convencionales. En especial, desde 2006, una de las líneas centrales de trabajo se enfocó en sistemas híbridos de energía basados en pilas de combustible o Fuel Cells (FC), tanto en aplicaciones estacionarias como en vehículos eléctricos.

El interés en las FCs alimentadas con Hidrógeno se debe a que las mismas han demostrado ser una tecnología en evolución de gran potencial, debido a su alta eficiencia, confiabilidad, y energía limpia. Sin embargo, la inherente complejidad de estos dispositivos exige de sistemas de control capaces de garantizar la estabilidad y un alto desempeño frente a

las demandas y perturbaciones propias de su operación.

En este sentido, se requiere de técnicas de control avanzadas, no triviales, demostrando que el Control por Modos Deslizantes o Sliding Mode (SM) es una potente herramienta para el diseño de controladores robustos para sistemas de generación que involucran FCs.

Es así que en el presente capítulo se aborda el diseño, análisis, y validación experimental de un nuevo sistema de control para FCs combinadas con Super Capacitores. El módulo de potencia bajo estudio es primeramente analizado en detalle, obteniendo modelos matemáticos para la representación de su comportamiento dinámico. Posteriormente, el controlador propuesto para el módulo FC es diseñado a partir de un algoritmo de control por SM tipo Super-Twisting.

Por último, el sistema de control desarrollado es validado exhaustivamente mediante simulación y experimentalmente, considerando una pila de combustible de 1.2kW.

1. Desafíos en el control de sistemas basados en pilas en combustibles de hidrógeno

Las pilas de combustible producen energía eléctrica mediante la transformación de la energía química del hidrógeno, con agua y calor como subproductos. Existen diferentes tipos de FCs según el electrolito y el tipo de reacción involucrada.

En particular, las FCs con membrana de intercambio de protones (PEMFC) han despertado un gran interés en diversas aplicaciones gracias a sus características de escalabilidad, peso reducido, y baja temperatura de operación. Sin embargo, son dispositivos complejos y su optimización sigue siendo un desafío importante para los sistemas de control automático [1].

Desde un punto de vista eléctrico, la PEMFC se puede analizar como una fuente de tensión no lineal con una fuerte dependencia de las condiciones de carga, sumado a su variación con los cambios de temperatura y presiones parciales.

Estas limitaciones obligan su integración en un sistema de acondicionamiento de energía, conformando un módulo de pila de combustible (FCM) diseñado para proteger la pila y aumentar el desempeño general del sistema [2]. Más aún, con el objetivo de satisfacer la demanda de energía de una carga variable, resulta indispensable integrar los módulos de pila de combustible en sistemas de energía híbridos (SEH).

En la literatura se han descrito diversas topologías de SEH que involucran pilas de combustible en combinación con módulos de almacenamiento de energía [3], [4], [5]. Este sistema auxiliar, típicamente rápido (por ejemplo, supercapacitores), suele diseñarse para proporcionar los picos de la demanda de carga y regular la tensión del bus común de tensión fija.

De esta manera, la FC suele vincularse al bus del sistema híbrido a través de un convertidor electrónico de tensión Continua/Continua (CC/CC), como se observa en la Figura 1.

Adecuadamente controlada, esta topología permite que la FC se encuentre encargada de suministrar la demanda de energía principal (o “media”) requerida por la carga, desentendiéndose de los transitorios abruptos.

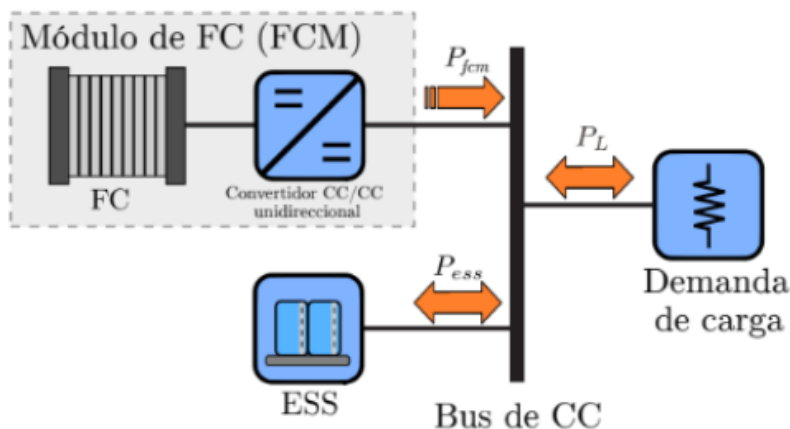


Figura 1.
Esquema de un FCM como parte de un sistema de generación híbrida.

Es así que, en este contexto, el sistema de control juega un papel fundamental para lograr los desempeños requeridos. El uso de estrategias de control avanzadas, como las estrategias de control por modo deslizante (SMC), se han convertido en una opción más que atractiva para mejorar el rendimiento de los sistemas de energía que incluyen FCs [6], [7].

A diferencia de las técnicas de control lineal, el SMC ha demostrado ser más efectivo en el control de sistemas que presentan no linealidades predominantes y un amplio rango de operación [8]. Además, la presencia de perturbaciones e incertidumbres que afectan al FCM y al SEH en general, hace que el diseño de controladores robustos sea sumamente necesario para garantizar la estabilidad, y un alto desempeño en toda la región de funcionamiento.

En el pasado, se han obtenido resultados muy satisfactorios en la implementación experimental del SMC para sistemas de potencia. Por ejemplo, en [9] se presentan los resultados experimentales de un control SMC para un convertidor de CC/CC operando con una carga de potencia constante. En [10], se propone un controlador por SMC en combinación con lógica difusa para el control de un sistema de potencia híbrido basado en FCs para barcos eléctricos. El sistema de control propuesto es evaluado experimentalmente en una plataforma de 3kW. Por su parte, en [11] se implementa y evalúa experimentalmente un controlador basado en SMC de primer orden para la optimización de un sistema de generación híbrida compuesto por paneles solares y FCs. Por último, en [12] se presenta un controlador MIMO por SMC con control equivalente para un sistema de generación híbrida offgrid basado en hidrógeno y energía eólica.

Pese a que el SMC ha sido ampliamente validado experimentalmente para sistemas de potencia, la presencia de oscilaciones de alta frecuencia ocasionadas por el controlador sigue siendo el principal inconveniente en esta estrategia.

Estas oscilaciones, comúnmente referidas como chattering, son causadas principalmente por la naturaleza discontinua de la acción de control del SM en combinación con condiciones no ideales (reales), como la frecuencia de conmutación finita y/o dinámicas del sistema no modeladas [13]. En vista de eso, el comportamiento general de los controladores SM convencionales puede deteriorarse, afectando principalmente su desempeño y robustez.

Durante las últimas décadas, se ha prestado especial atención al diseño de diferentes algoritmos basados en SMC para reducir el chattering del sistema y, al mismo tiempo, mantener las características robustas y la convergencia en tiempo finito propias del SMC [14], [15]. Evolucionando del SMC clásico, el control por modo deslizante de segundo orden (SOSM) ha surgido como un importante enfoque para mitigar estos problemas, con contribuciones innovadoras que continúan hasta el día de hoy [14], [16], [17]. Este tipo de algoritmos conserva las características de robustez y convergencia en tiempo finito del SMC convencional, al tiempo que permite una importante reducción del chattering del sistema. Esta reducción de las oscilaciones permite disminuir principalmente las pérdidas eléctricas y aumentar la vida útil del módulo de la pila de combustible.

Entre las diferentes estrategias de control por SOSM, el algoritmo Super-Twisting (STA) ha adquirido un papel destacado con excelentes resultados en numerosas aplicaciones [18], [19], [20]. Representando la tercera generación de algoritmos SMC, el enfoque por STA presenta características sumamente prometedoras en comparación a sus antecesores, lo que lo convierte en una opción más que atractiva para su implementación en sistemas de potencia. La principal diferencia en este aspecto reside en su capacidad para operar sin requerir información relativa a la derivada de la variable de deslizamiento. Esta característica es especialmente valiosa en sistemas eléctricos, particularmente en electrónica de potencia, donde la medición de dicha derivada suele ser bastante problemática, principalmente debido a los niveles considerables de ruido e interferencia electromagnética existentes.

A continuación, en lo que resta de este capítulo, se presenta en detalle el diseño y desarrollo completo, así como también los principales resultados de la validación por simulación y experimentalmente, de un sistema de control basado en SOSM- STA específicamente elaborado para un módulo de pila de combustible de 1.2kW.

2. Modelo eléctrico del módulo de pila de combustible

Como primer paso para el diseño del controlador por SMC, es necesario desarrollar las ecuaciones diferenciales que modelen el comportamiento eléctrico del módulo de pila de combustible como núcleo de un sistema de generación híbrida, tal como el mostrado en la Figura 1. Esta arquitectura, altamente versátil, puede ser utilizada tanto en aplicaciones estacionarias como en vehículos eléctricos (ver Figura 2).

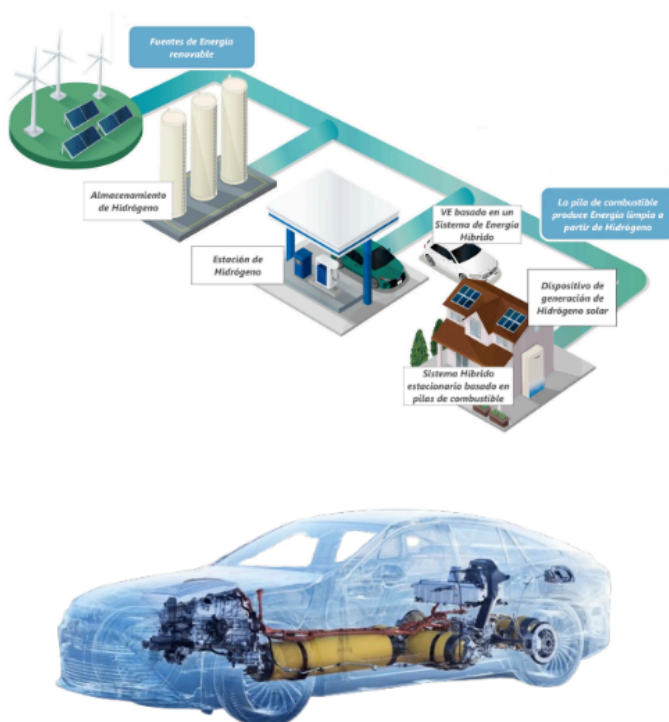


Figura 2. (a) Micro-red basada en Hidrógeno [21] y (b) Automóvil eléctrico

MIRAI 2023 de Toyota© basado en FC.

En la Figura 3 se presenta el esquema del sistema bajo estudio, en donde la FC es conectada a través de un convertidor unidireccional de CC/CC que adapta su nivel de tensión baja y variable al valor constante del bus de corriente continua (Bus de CC). Con esta estructura, el flujo de energía del FCM se dirige desde la pila de combustible hacia la carga permitiendo suministrar la potencia principal, sin transitorios abruptos, a la vez que garantiza un funcionamiento óptimo del sistema en su conjunto.

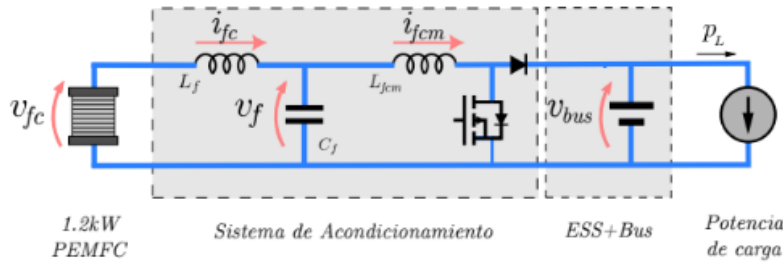


Figura 3. Esquema del modelo eléctrico para el módulo de pila de combustible.

En el presente trabajo, para el diseño y evaluación del sistema de control del FCM, la tensión del bus común v_{bus} se asume perfectamente regulada por un sistema de almacenamiento de energía (ESS). Como se mencionó anteriormente, dicho sistema de almacenamiento será el encargado de proporcionar los picos de potencia requeridos, asistiendo a la FC para satisfacer la demanda de carga y recuperar el excedente de energía.

2-A. La pila de combustible

El módulo de potencia bajo estudio se encuentra conformado, como núcleo principal del sistema, por una pila de combustible tipo PEM comercial de 1.2 kW. La misma ha sido desarrollada por la empresa canadiense Ballard Power Systems®, y corresponde al modelo Nex aTM Power Module [22]. Este es un sistema de generación de energía altamente eficiente, que utiliza hidrógeno como combustible primario y oxígeno del aire para producir energía eléctrica. El proceso básico de conversión se basa en una reacción química que implica la separación de iones de hidrógeno y electrones en la membrana de intercambio de protones, lo que genera electricidad limpia y silenciosa.

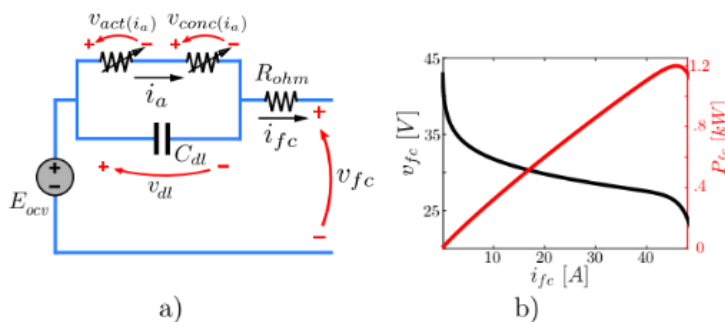


Figura 4. Modelo de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico; a) Circuito eléctrico equivalente; b) Curva de polarización

La Figura 4.b. presenta la curva de polarización estática de la Nexa (tanto de la tensión como la potencia eléctrica). Asumiendo temperaturas y presiones parciales reguladas, un modelo eléctrico empírico de primer orden (ver Figura 4.a.) que se ajusta muy bien en la práctica a resultados experimentales de FC reales [7], [23], se describe en [24] como:

$$\begin{cases} v_{fc} &= E_{ocv} - v_{dl} - R_{ohm}i_{fc} \\ C_{dl}\frac{dv_{dl}}{dt} &= i_{fc} - i_a \end{cases} \quad (1)$$

donde E_{ocv} es la tensión de circuito abierto, R_{ohm} representa las pérdidas lineales y v_{dl} es la caída de tensión a través de la capacitancia eléctrica C_{dl} , que describe el efecto de doble capa, y se expresa como:

$$v_{dl} = N_{stack}(v_{act}(i_a) + v_{conc}(i_a)) \quad (2)$$

con N_{stack} el número de celdas, y v_{act} y v_{conc} las pérdidas de activación y concentración, respectivamente, funciones altamente no lineales dependientes de la corriente i_a . Ambos términos pueden ser representados matemáticamente como:

$$v_{act}(i_a) = A_t \ln(i_a), \quad (3)$$

$$v_{conc}(i_a) = m \exp(ni_a) \quad (4)$$

donde A_t es la pendiente de la ecuación de *Tafel*, y m y n son coeficientes obtenidos de forma empírica. Los parámetros del modelo obtenido se detallan en la Tabla I.

Parámetros de la FC	
N_{stack}	47
E_{nl}	0,87V
R_{ohm}	12,4mΩ
A_t	65,7mV
m	4,44e ⁻¹² V
n	0,51 $\frac{1}{A}$
C_{dl}	4,9F

Cuadro I. Parámetros ajustados empíricamente para la FC nexa de 1.2kW

2-B. El sistema de acondicionamiento de energía.

La etapa de acondicionamiento de energía del FCM se encuentra basada principalmente en un convertidor de potencia elevador unidireccional de CC/CC, de manera que solo es posible extraer energía desde la FC hacia el Bus de CC. El módulo de potencia, detallado en la Figura 5, puede operar a frecuencias de conmutación del orden de los 20 kHz, a través

de una llave semiconductora IGBT con una corriente máxima de 75A. Dada la relación de conversión del sistema:

$$u = \frac{v_{fc}}{v_{bus}} \quad (5)$$

y considerando una tensión de Bus de CC, V_{bus} , fija de 75 V y un rango de variación útil de la tensión de la FC, v_{fc} , de 24V a 37V, la acción de control u , en estado estacionario, estará aproximadamente acotada sobre el rango de operación $u = \{0,3; 0,5\}$.

Adicionalmente, el sistema de acondicionamiento incluye un filtro pasabajos de segundo orden ubicado a la salida de la pila de combustible. Este filtro ayuda a mitigar las componentes de alta frecuencia de la corriente del convertidor, producidas por la naturaleza conmutada del sistema.

Se ha establecido en la literatura [25] que, tanto la amplitud como la frecuencia de dichas corrientes de rizado, pueden afectar seriamente el normal funcionamiento de la FC degradando principalmente su vida útil, por lo que el diseño de esta etapa de filtrado es crítico para asegurar un buen desempeño del sistema en su conjunto.

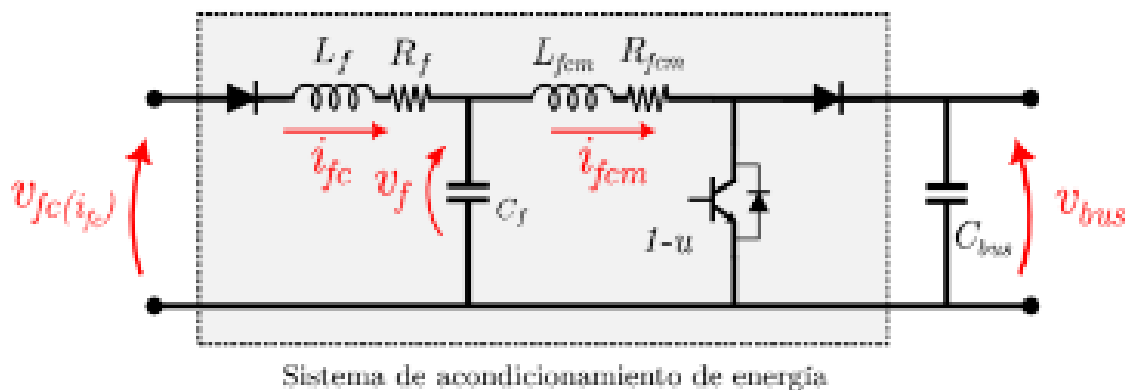


Figura 5. Estructura del sistema de acondicionamiento basado en convertidor elevador.

De esta manera, bajo consideración de que:

- Las pérdidas del circuito se encuentran principalmente en las inductancias, considerando ideales las llaves semiconductoras (IGBT y diodo).
- La corriente del módulo i_{fcm} nunca alcanza un valor de cero, y
- La tensión del bus se regula perfectamente por un ESS a un valor constante v_{bus} , igual a 75 V, el comportamiento promediado del sistema de acondicionamiento descrito puede ser representado mediante el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{cases} L_f \frac{di_{fc}}{dt} = -R_f i_{fc} - v_f + v_{fc}(i_{fc}) \\ C_f \frac{dv_f}{dt} = i_{fc} - i_{fcm} \\ L_{fcm} \frac{di_{fcm}}{dt} = v_f - R_{fcm} i_{fcm} - v_{bus} u \end{cases} \quad (6)$$

donde los estados del sistema i_{fc} , v_f y i_{fcm} son los valores promedio de las variables eléctricas del convertidor. La variable de estado v_{fc} , correspondiente a la tensión sobre pila de combustible, incorpora la dinámica no lineal de primer orden descrita en (1). La acción de control u se asume una señal continua en el tiempo, que representa el ciclo de trabajo del convertidor elevador y toma valores en el intervalo $0 < u_{min} < u < 1$.

El modelo descrito mediante las ecuaciones diferenciales (1)-(6) puede ser reescrito en forma compacta mediante su estructura afin al control:

$$\dot{x} = f(x) + g(x)u \quad (7)$$

donde x es el vector de estados, definido como:

$$x = [v_{fc} \quad i_{fc} \quad v_f \quad i_{fcm}]^T. \quad (8)$$

Este modelo permite caracterizar la evolución promedio de los estados del sistema, sin tener en cuenta las componentes de muy alta frecuencia producidas por la operación normal de los dispositivos de conmutación de esta etapa.

Los parámetros del sistema de acondicionamiento de energía del módulo de pila de combustible se encuentran resumidos en la Tabla II.

Parámetros del sistema	
R_f	$5m\Omega$
L_f	$150\mu H$
C_f	$2,2mF$
R_{fcm}	$10m\Omega$
L_{fcm}	$190\mu H$
v_{bus}	$75V$
f_s	$20kHz$

Cuadro II.
Parámetros del Sistema
de Acondicionamiento del FCM.

3. Diseño del Sistema de Control por modos deslizantes de segundo orden.

3-A. Introducción al control automático usando técnicas SM

A partir del modelo obtenido anteriormente, en la presente sección se procede con el análisis y diseño del sistema de control por modos deslizantes de segundo orden.

En el contexto del control SM, en primer lugar se debe definir lo que se conoce como la Variable de Deslizamiento σ , la cual “contiene” el objetivo de control deseado. Típicamente, esta variable es una función del error que se quiere anular, y se la diseña de modo tal que si el control logra forzarla a cero, implícitamente el objetivo de error nulo es garantizado (cabe mencionar que cuando se logra el deseado $\sigma = 0$ y se lo mantiene, el sistema queda confinado en un “subespacio” S , denominado “Superficie de Deslizamiento”).

En el caso particular bajo estudio, el objetivo de control es comandar la potencia entregada por el módulo de FC para satisfacer la demanda de energía en forma óptima. Considerando que la tensión del Bus de CC es constante, este comando de la potencia puede ser sencillamente planteado en términos de controlar la corriente entregada por la FC. De este modo, la variable de deslizamiento es diseñada como una función del error de corriente, el cual debe ser eliminado por el control SM.

Por lo tanto, seguidamente, se presenta la estrategia de control por SOSM Super-Twisting, diseñada para llevar y mantener al sistema sobre la superficie de deslizamiento.

Una vez desarrollado el controlador propuesto, se describe brevemente el procedimiento utilizado para la sintonización de los parámetros del controlador a partir de un enfoque numérico.

3-B. Control por modos deslizantes de segundo orden

- Objetivo de control incorporado en σ

Acorde a lo establecido, el controlador del módulo de FC debe ser diseñado para garantizar el suministro de corriente eléctrica del sistema de acondicionamiento al Bus de CC común (ver Figura 3). Este diseño se realiza a partir de una referencia deseada para el seguimiento de corriente del FCM, $i_{fcm,r}$, la cual es provista por un control supervisor de mayor jerarquía (no tratado en el presente capítulo).

El objetivo de control deseado se puede expresar entonces definiendo la variable de deslizamiento de la siguiente manera:

$$\sigma(x) = i_{fcm,r} - i_{fcm}, \quad (9)$$

Nótese que, dado que la referencia $i_{fcm,r}$ evoluciona en el tiempo siguiendo las variaciones lentas o valores medios de la potencia demandada por la carga, en la práctica se la diseña considerando las limitaciones de la respuesta dinámica, tanto de la FC como de la tensión del bus común.

Habiendo definido la variable de deslizamiento, el objetivo de control para el FCM será satisfecho seleccionando y sintonizando apropiadamente un algoritmo por modos deslizantes de segundo orden, que lleve y mantenga a σ y a su primera derivada, $\dot{\sigma}$ en cero, en un tiempo finito. Es decir, que las trayectorias del sistema controlado alcancen y permanezcan sobre la superficie de deslizamiento de segundo orden:

$$\mathcal{S} = \{x \in R^4 : \sigma_{(x)} = \dot{\sigma}_{(x)} = 0\}. \quad (10)$$

- Derivadas de σ para sintonizar el controlador

El procedimiento general para el diseño de los sistemas de control por modos deslizantes de segundo orden consiste entonces en calcular y obtener cotas para la segunda derivada de la variable de deslizamiento, $\ddot{\sigma}$. Establecidas dichas cotas, cada uno de los distintos algoritmos de control SOSM ofrecen métodos sencillos para sintonizar los parámetros del controlador. Es así que, el primer paso es calcular la expresión de la primera derivada de σ , $\dot{\sigma}$. En el sistema de pilas de combustible de bajo estudio se puede obtener fácilmente combinando la variable deslizante σ , definida en (9), con la estructura afin al control del FCM, descrita en (7), tomando la forma:

$$\dot{\sigma}_{(x)} = \Phi_{(x)} + \Gamma_{(x)}u \quad (11)$$

con

$$\Phi_{(x)} = \frac{R_{fcm}\dot{i}_{fcm} - v_f}{L_{fcm}} \quad \text{y} \quad \Gamma_{(x)} = \frac{v_{bus}}{L_{fcm}}. \quad (12)$$

Cabe mencionar que, debido a que $v_{bus} > 0$ en el funcionamiento normal del FCM, la función del sistema Γ cumple con $\Gamma(x) \neq 0$. Esto garantiza que, durante todo el rango de operación del módulo, la acción de control u del FCM mantendrá un *Grado Relativo* 1 con respecto a la variable deslizante σ (es decir, la señal de control u afecta explícitamente a la primera derivada de σ).

Continuando con la obtención de la segunda derivada de la variable deslizante, $\ddot{\sigma}$, requerida para el diseño del SOSM, a partir de (11) esta se puede expresar como:

$$\ddot{\sigma}_{(x,u)} = \varphi_{(x,u)} + \Gamma_{(x)}\dot{u} \quad (13)$$

con

$$\varphi_{(x,u)} = \dot{\Phi}_{(x)} + \dot{\Gamma}_{(x)}u \quad (14)$$

Por lo tanto, un paso esencial para el diseño de los controladores SOSM es la obtención de cotas para las dos funciones que conforman σ ; tal que:

$$|\varphi(x, u)| \leq C \text{ y } 0 < K_m \leq \Gamma(x) \leq K_M, \quad (15)$$

3-C. Algoritmo SOSM Super-Twisting

Entre los diversos algoritmos por SOSM existentes el conocido como *Super-Twisting* se destaca por su aplicabilidad directa a sistemas de *Grado Relativo 1*, como el sistema bajo estudio.

Sumado a esto, su aptitud para manejar sistemas fuertemente no lineales sin requerir de una medida de la primera derivada de la variable de deslizamiento, σ' , conjuntamente con su capacidad para reducir el *chattering*, gracias a su acción de control continua lo vuelve un excelente candidato para su aplicación en sistemas de potencia como el FCM.

Por todo lo anterior, en este trabajo se ha optado por implementar un controlador por modo deslizante de segundo orden tipo *Super-Twisting* (STA-SOSM), el cual presenta la siguiente estructura:

$$u := u_{ST} = -\alpha |\sigma_{(x)}|^{1/2} \text{sign}(\sigma_{(x)}) - \beta \int \text{sign}(\sigma_{(x)}) dt \quad (16)$$

Conocidas las cotas de σ , C , K_m y K_M , el método de sintonía del controlador SOSM *Super-Twisting* es simple. Las ganancias α y β deben seleccionarse para satisfacer las siguientes condiciones suficientes de estabilidad:

$$\beta > \frac{C}{K_m} \text{ y } \alpha^2 > \frac{2}{K_m^2} \frac{(K_m \beta + C)^2}{(K_m \beta - C)}, \quad (17)$$

que garantizan la convergencia del algoritmo.

Bajo estas condiciones, el algoritmo de control definido en (16) llevará al sistema de potencia (1)-(6) a S en tiempo finito y, una vez que la alcance, se mantendrá sobre dicha superficie para todo tiempo futuro. Nótese que las cotas se obtienen al considerar el peor caso para las perturbaciones e incertidumbres del sistema.

De esta manera, en la implementación real del sistema de control los parámetros α y β suelen resultar sobredimensionados a fin de garantizar la estabilidad del sistema frente a posibles perturbaciones que, si bien pueden ser frecuentes, típicamente son esporádicas. Este diseño conservador, junto con las condiciones aún más conservadoras definidas en

(17), y la presencia de dinámicas no modeladas, conducen a un aumento inevitable en el *chattering* resultante del sistema controlado.

Por lo tanto, un buen diseño de los parámetros del controlador, incluyendo típicamente una etapa de refinamiento empírico por simulación, es clave para lograr los altos desempeños requeridos por el FCM.

3-D. Sintonización de las ganancias del controlador STA- SOSM

En esta subsección se presenta sucintamente la metodología realizada para obtener las cotas del módulo de pilas de combustible bajo estudio y, a partir de ellas, sintonizar apropiadamente las ganancias α y β para la implementación del sistema de control propuesto.

Para poder garantizar la robustez del control frente a las variaciones del sistema, las cotas deben ser calculadas teniendo en cuenta las posibles incertidumbres y perturbaciones del sistema modelado.

A lo largo del siguiente análisis, se han considerado variaciones de $\pm 20\%$ en los parámetros del FCM, y una variación de la tensión del bus común de $\pm 5\%$.

Primeramente, se trata la obtención de C para acotar la función φ . La expresión de φ del módulo de Pila de Combustible se puede obtener a partir de (9)-(14), la cual resulta en una función dependiente de los estados del sistema, la tensión del bus y la acción de control u . Encontrar la cota de esta expresión de forma analítica suele ser un procedimiento arduo que conduce a valores de cotas muy conservadores. Por esta razón, a continuación, las constantes C , K_m y K_m se han obtenido utilizando un enfoque numérico.

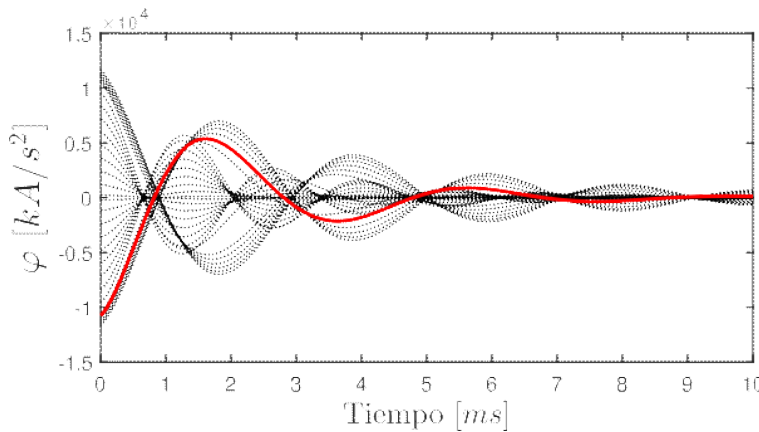


Figura 6. Evolución de φ frente a perturbaciones a lo largo de todo el rango de operación del sistema.

Con el objetivo de ilustrar este procedimiento numérico, la Figura 6 muestra la evolución temporal de la función φ para diferentes puntos de operación considerando, en un primer análisis, valores nominales de los parámetros del sistema. Las trayectorias fueron generadas perturbando al sistema, a partir de diferentes puntos estáticos de operación del módulo, con una variación instantánea del $\pm 10\%$ en la corriente i_{fcm} .

Como puede apreciarse en la figura, los valores de cota máxima de la función φ varían fuertemente según el punto de operación analizado, así como también la constante de tiempo y la frecuencia de oscilación asociadas a la respuesta natural del sistema perturbado.

En segunda instancia, un proceso análogo, aunque considerablemente más simple, se realiza para obtener K_m y K_M tal que acoten Γ .

Luego de exhaustivas pruebas y análisis por simulación, donde el sistema es evaluado en diferentes escenarios teniendo en cuenta las posibles variaciones de los parámetros mencionadas anteriormente, se determinan las cotas requeridas para φ y Γ .

En la Figura 7 se muestran los resultados finales obtenidos para las constantes C , K_m y K_M , considerando, ahora sí, las variaciones en los parámetros del sistema y tensión en el bus común.

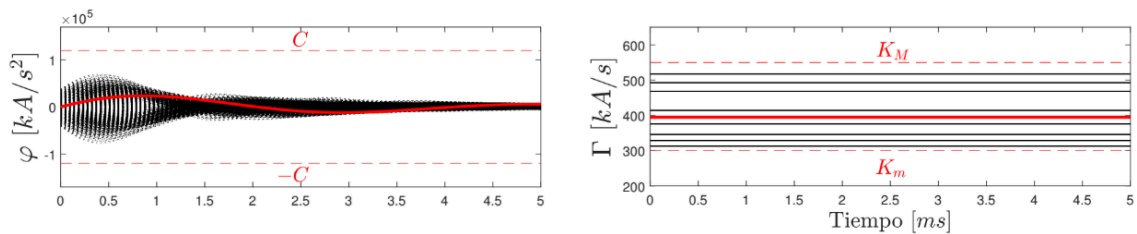


Figura 7. Cotas obtenidas para las funciones φ y Γ .

Cabe destacar que, en la práctica, aunque se encuentren obtenidas numéricamente, los parámetros del controlador α y β , establecidos por (17), deben ajustarse de forma iterativa, con el objetivo de alcanzar las características de robustez, desempeño y reducción del *chattering* requeridas por la aplicación.

4. Validación por simulación considerando un ciclo estandarizado para el vehículo eléctrico

A continuación, se presentan los principales resultados obtenidos durante la validación por simulación del sistema de control por SOSM-STA propuesto. Con el objetivo de evaluar la robustez del controlador desarrollado en situaciones realistas de operación, todas las pruebas son realizadas con un modelo del FCM de mayor orden, incorporando dinámica no modelada, incertidumbre y perturbaciones en el sistema. En este aspecto, principalmente se asume una dinámica de primer orden en los sensores de medida para las variables controladas, incorporando a su vez ruido de medida. El sistema completo empleado en los ensayos se muestra en la Figura 8.

Sumado a esto, para el rechazo a perturbaciones del sistema de control es evaluado asumiendo una perturbación externa del tipo sinusoidal de 5Hz en la tensión del bus común, con variaciones de $\pm 2,5\%$ a partir del segundo 120 (ver Figura 9).

La validación por simulación se realizará en dos etapas. En un primer ensayo, se estudia el desempeño del control SM para satisfacer la demanda a través del seguimiento de una referencia de corriente deseada. Posteriormente, se realiza un segundo ensayo, para analizar la robustez alcanzada por los sistemas de control propuestos.

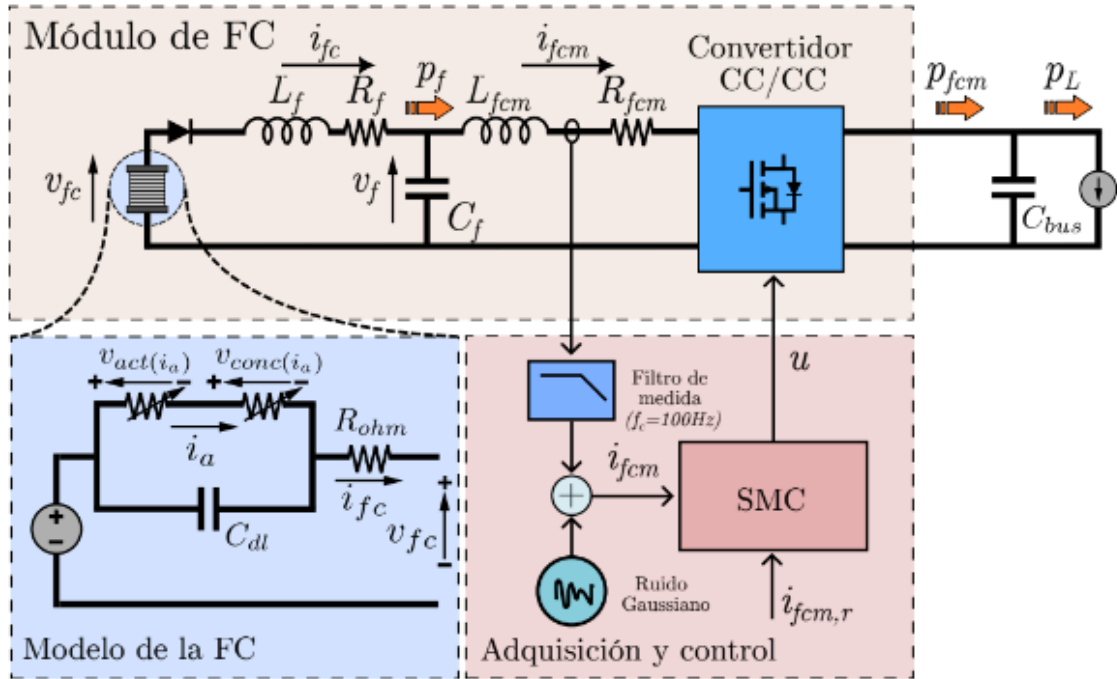


Figura 8. Modelo de mayor orden empleado en los ensayos por simulación.

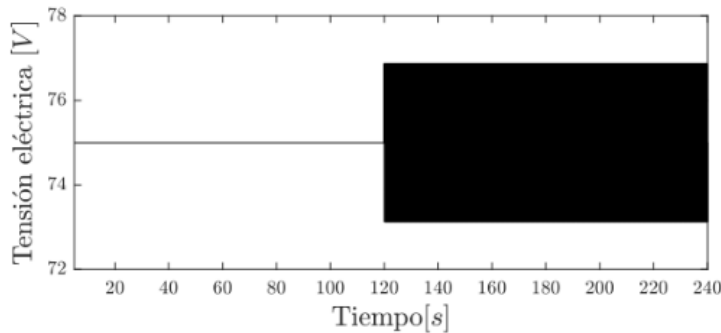


Figura 9. Respuesta en el tiempo de la tensión de bus con un v_{bus} con perturbación externa.

Ambos ensayos son realizados asumiendo la operación del sistema bajo una demanda de potencia P_L fuertemente variable, definida por el perfil de conducción normalizado de un vehículo eléctrico. Dicho perfil de demanda fue generado a partir del ciclo de conducción urbana IM240 de la EPA [26]. Como se discutió anteriormente, el objetivo de control del FCM está diseñado para garantizar solamente el valor medio requerido por la carga. Por lo tanto, considerando una tensión de bus constante, para los siguientes ensayos el perfil de potencia es visto como un seguimiento de la corriente de referencia mostrada en la Figura 10.

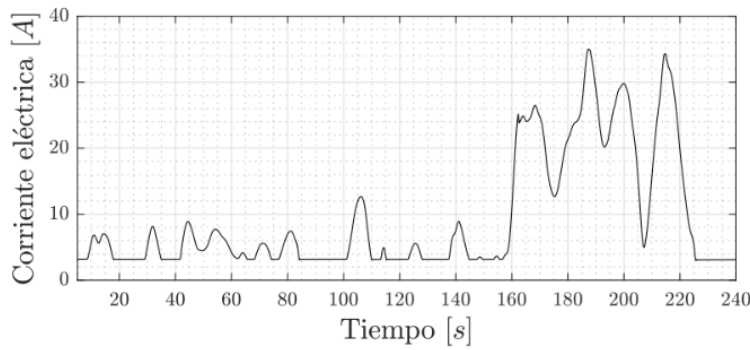


Figura 10. Perfil de referencia if cm,r generado a partir del ciclo urbano de conducción IM240 de la EPA.

4-A. Primer Ensayo: Seguimiento de corriente demandada

Para evaluar el desempeño del FCM para proveer la potencia requerida, en esta subsección se analiza la eficiencia del control SOSM-STA propuesto y se lo contrasta con otro controlador, también por modos deslizantes, pero de primer orden (FO-SMC).

El controlador FO-SMC es diseñado contemplando incertidumbres y perturbaciones similares a las consideradas para la sintonización del SOSM-STA (ver Sección III-D).

Debido a los importantes niveles de *chattering* producidos por esta estrategia de primer orden, para mitigarlo se ha optado por emplear una estructura de dos términos. De ésta manera, al término conmutado del FO-SMC se le ha incorporado una acción de polarización, u_{pol} , similar a una acción *feedforward*, resultando:

$$u := u_{FO} = u_{pol} + u_{SM} = u_{pol} + k_{smc} \text{sign}(\sigma(x)) \quad (18)$$

donde la ganancia k_{smc} debe ser diseñada suficientemente grande para asegurar la existencia del modo deslizante en toda la región de funcionamiento del FCM.

Es importante destacar que el amplio rango de operación del sistema hace prácticamente imprescindible incluir la acción de polarización. Sin embargo, dado que la misma se va computando *on-line* de acuerdo a la curva de polarización de la FC, implica añadir al sistema de control información sobre nuevas variables, como la tensión y corriente de la FC, incrementando la complejidad del mismo.

Los parámetros del sistema de control empleados en los ensayos, tanto del SOSM-STA como del FO-SMC, son detallados en la Tabla III.

Parámetros		Cuadro III Parámetros del sistema de control
SOSM-STA		
β	0,2	
α	0,017	
FO-SMC		
u_{pol}	0,445	
k_{smc}	0,075	

En la Figura 11 se muestra la respuesta temporal de los dos sistemas de control diseñados usando estrategias por modos deslizantes. Como se puede apreciar, ambos controladores logran un seguimiento robusto de la corriente de referencia del FCM, $i_{fcm,r}$, a pesar de las fuertes variaciones de la demanda de carga y perturbaciones en la tensión del bus común. Sin embargo, el control por SOSM-STA logra una muy importante reducción del *chattering* resultante, lo que conduce en términos generales a un significativo incremento en el desempeño del lazo de control.

En las figuras a continuación, puede observarse como la disminución de estas oscilaciones se mantiene aún frente a la presencia de perturbaciones en el bus común que afectan al sistema desde el segundo 120.

La evolución de la variable de deslizamiento σ se presenta en la Figura 12 cuando el sistema ya ha alcanzado la superficie de deslizamiento S . La figura muestra cómo, una vez que las trayectorias son llevadas a S mediante el controlador SOSM-STA propuesto, el sistema controlado nunca abandona la superficie de deslizamiento, asegurando su permanencia robusta y, por lo tanto, garantizando el seguimiento de la referencia de corriente $i_{fcm,r}$.

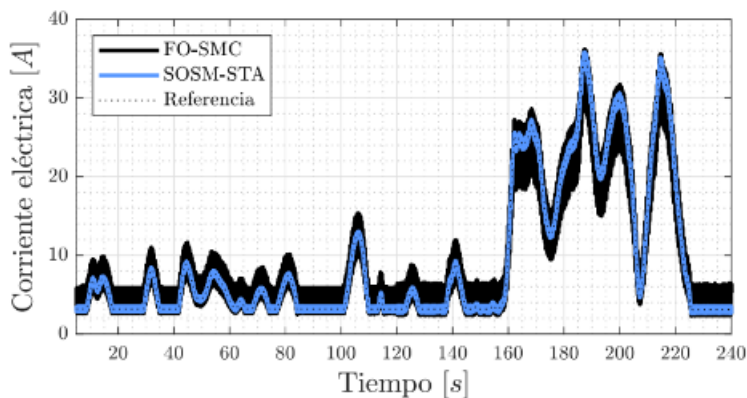


Figura 11. Seguimiento del sistema de control a la referencia de corriente del FCM $i_{fcm,r}$.

Por otro lado, al igual que en la figura anterior, puede apreciarse de forma directa la reducción del *chattering* lograda por la propuesta. Dicha reducción no solo mejora el desempeño general del sistema, sino que incrementa la eficiencia energética del mismo disminuyendo principalmente las pérdidas eléctricas.

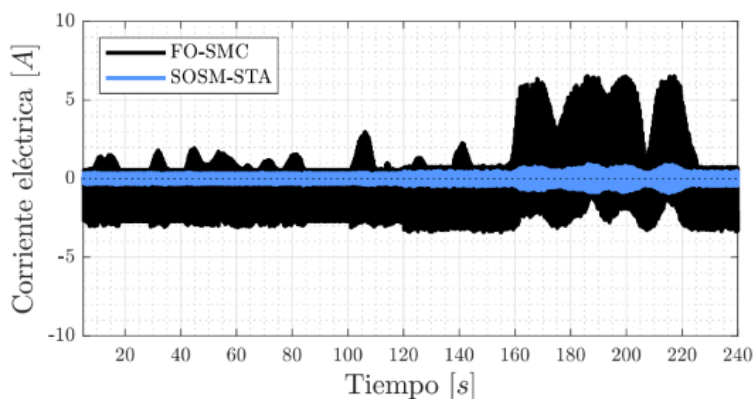


Figura 12. Respuesta en el tiempo de la variable de deslizamiento σ y σ' .

Las acciones de control de ambos controladores pueden apreciarse en la Figura 13. Como se observa, el algoritmo por FO-SMC se encuentra naturalmente limitado a actuar únicamente entre dos valores u^+ y u^- , que cumplen con la condición de existencia de SM. Si bien esta forma de operación permite obtener excelentes características de robustez, este salto abrupto entre ambos valores trae como consecuencia un incremento importante en el esfuerzo de control del sistema. Esto repercute inevitablemente en un aumento en el *chattering* resultante del sistema, dificultando usualmente su implementación práctica en el sistema real. Sin embargo, el algoritmo *Super-Twisting* propuesto, principalmente debido a su señal de control continua, logra reducir en gran medida este fenómeno indeseado manteniendo las propiedades de robustez del control por SM.

4-B. Segundo ensayo: Robustez del controlador

En la Sección III-D se discutieron las principales consideraciones para un buen diseño y sintonización de los parámetros del algoritmo *Super-Twisting* propuesto. Esta sintonización es crítica en la etapa de diseño si se desea obtener un buen balance entre desempeño, estabilidad y *chattering* del sistema a controlar.

Sin embargo, en aplicaciones con un amplio rango de operación, como en los sistemas de potencia basados en FCs, obtener una buena combinación de valores de α y β no suele ser una tarea sencilla, sobre todo si se considera el sistema expuesto a perturbaciones esporádicas externas.

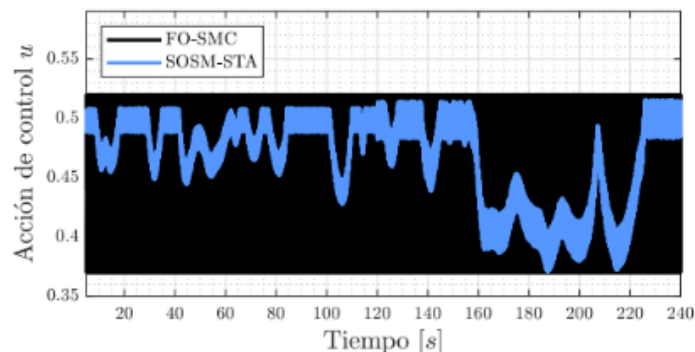


Figura 13. Esfuerzo de control de los algoritmos por SM de primer y segundo orden.

Aumentar de forma desmedida los parámetros del controlador para lograr un buen rechazo a perturbaciones, trae emparentado un incremento importante en los niveles de *chattering*, haciéndolo usualmente inviable para su implementación experimental. Por el contrario, disminuir los mismos de forma desproporcionada con la idea de minimizar el esfuerzo de control, y por ende las oscilaciones del sistema, puede atentar severamente contra la capacidad de seguimiento e, inclusive, deteriorar completamente la entrega de potencia por parte de la pila de combustible.

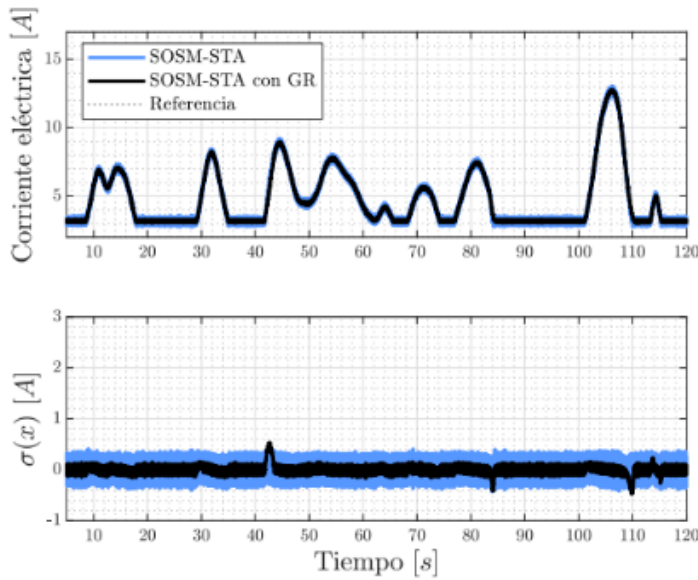


Figura 14. Comparación de sistemas de control por SOSM-STA para diferentes sintonizaciones.

Lo anterior queda en evidencia cuando se utiliza una sintonización que, en alguna parte del rango de operación del FCM, no cumple con las condiciones de diseño impuestas para el algoritmo en (17). En la Figura 14 se muestran los resultados del seguimiento de la referencia de corriente $i_{fcm,r}$ (en el intervalo de tiempo de 0 a 120s.), para el mismo algoritmo por SOSM-STA, pero con ganancias reducidas. Como puede apreciarse, durante el intervalo inicial del ensayo la nueva sintonización con reducción de ganancias (RG) logra una significativa disminución del chattering del controlador, aproximadamente del 50%. Si bien existe un leve apartamiento de la superficie de deslizamiento S , el desempeño general del algoritmo comparado a las ganancias originales parece ser más que aceptable.

Sin embargo, durante el segundo tramo del ensayo (ver Figura 15), caracterizado principalmente por fuertes variaciones en la potencia de carga y presencia de perturbaciones externas en el bus común, las deficiencias de esta sintonización quedan en evidencia. Los nuevos parámetros del algoritmo no proveen suficiente autoridad de control para poder rechazar las perturbaciones del sistema bajo estas nuevas condiciones, y el error en el seguimiento de la corriente toma valores peligrosos.

En resumidas cuentas, con este conjunto de ganancias reducidas las características de robustez se ven seriamente comprometidas, y la estabilidad del sistema no puede ser garantizada.

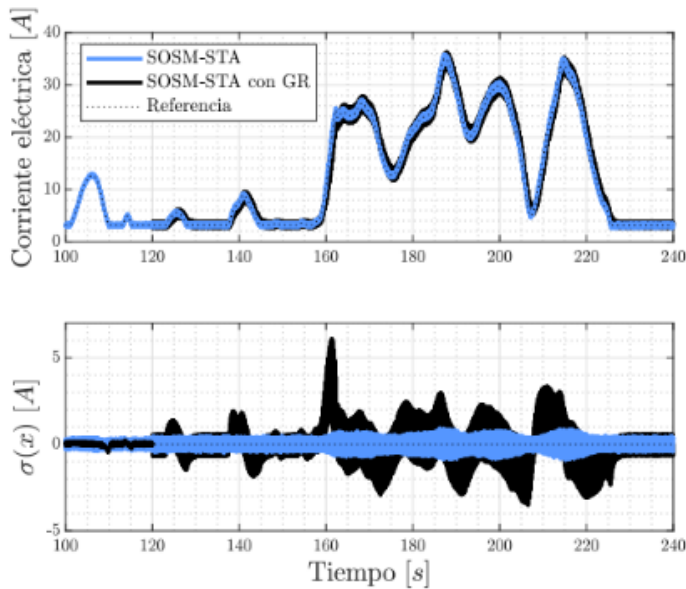


Figura 15. Deterioro en las características de robustez del SOSM-STA para ganancias reducidas.

Figura 15), caracterizado principalmente por fuertes variaciones en la potencia de carga y presencia de perturbaciones externas en el bus común, las deficiencias de esta sintonización quedan en evidencia. Los nuevos parámetros del algoritmo no proveen suficiente autoridad de control para poder rechazar las perturbaciones del sistema bajo estas nuevas condiciones, y el error en el seguimiento de la corriente toma valores peligrosos.

En resumidas cuentas, con este conjunto de ganancias reducidas las características de robustez se ven seriamente comprometidas, y la estabilidad del sistema no puede ser garantizada.

5. Resultado experimentales del control SOSM-STA

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al implementar el sistema de control SOSM-STA en un plataforma experimental para evaluación de pilas de combustible. La evaluación del sistema es llevada a cabo a través de dos conjuntos de ensayos, el primero de ellos tiene por objeto evaluar el desempeño del controlador para el seguimiento de la señal de corriente de referencia, en tanto el segundo tiene como objetivo caracterizar el rechazo a perturbaciones del sistema de control, frente a variaciones sinusoidales en la tensión del bus.

Para los ensayos se implementan dos tipos de controladores SOSM distintos: un STA de ganancias fijas (*denotado Controlador STA*), y un STA de ganancias adaptativas (*denotado Controlador STBA-STA* por sus siglas en inglés *Switched time based adaptive STA*). Ambas estructuras de control son contrastadas con un controlador tipo industrial clásico Proporcional+Integral (*Controlador PI*).

5-A. Plataforma experimental para evaluación de sistemas de FC.

Para la realización de los ensayos, el GECEP del Instituto LEICI mantiene desde 2006 un acuerdo de cooperación con el “Fuel Cell Control Laboratory” del Institut IRI, UPC CSIC, Barcelona, España. Este último dispone de equipamiento específico y facilidades experimentales de última generación.

En particular, los sistemas de control presentados en este capítulo fueron evaluados en la plataforma para ensayos de sistemas de generación híbrida del Instituto IRI, en cuyo diseño y construcción participó el GECEP-LEICI (ver Figura 16). La misma, tiene como núcleo una pila de combustible comercial Ballard Nexa® de 1.2 kW, con 26V y 45A de tensión y corriente nominal, respectivamente.



Figura 16. Sistema híbrido del Instituto IRI (UPC-CSIC), España, utilizado para los ensayos experimentales por convenio de cooperación con el GECEP, Instituto LEICI (UNLP-CONICET).

Esta FC tipo PEM se alimenta con hidrógeno en estado gaseoso puro y aire del ambiente. A su vez, el módulo incorpora sistemas auxiliares para la regulación de presión, humedad y temperatura.

Adicionalmente, el módulo de FC se complementa con un sistema de almacenamiento de energía basado en un banco de supercapacitores comercial de la empresa Maxwell Technologies®, con una capacidad nominal de 165F, y tensión y corriente máximas de 48V y de 98A.

5-B. Primer ensayo experimental: Seguimiento de referencia.

En este primer ensayo, los controladores son evaluados para el seguimiento de la referencia de corriente $i_{f\,cm,r}$ en condiciones normales de operación. Debido a restricciones prácticas en el comportamiento dinámico de la pila de combustible, la pendiente de la señal de referencia se encuentra limitada a 10 A/s, incorporando así una limitación por

Slew rate. Esta limitación se impone para proteger la FC frente a cambios abruptos de la referencia, que puedan degradar la vida útil del dispositivo.

Bajo estas condiciones de ensayo, el módulo se considera operando sin perturbaciones en la tensión del bus, con la idea de evaluar solo las características de seguimiento del sistema controlado frente a cambios en la referencia.

De esta manera, la respuesta temporal de los tres controladores se muestra en la Figura 17, donde se presenta un cambio de la referencia de corriente, $i_{fcm,r}$ de 20 a 25A.

Durante la operación sin perturbaciones de bus, el Controlador STBA-STA trabaja con el valor mínimo de ganancia, β_{\min} , presentando así una natural mejora en el *chattering* del controlador con respecto al STA de ganancias fijas. No obstante, como se puede apreciar en la figura, ambos controladores SOSM logran un buen seguimiento de la señal de referencia impuesta.

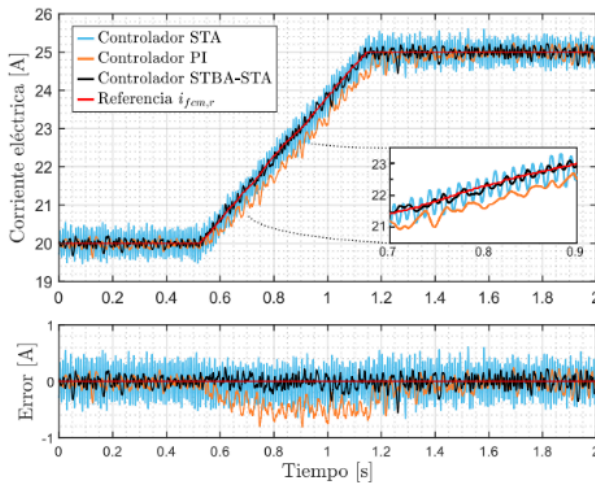


Figura 17. Seguimiento a cambio en la referencia de tipo rampa para los sistemas de control.

Por otro lado, el Controlador PI presenta cierta desmejora en su desempeño durante el cambio de referencia en forma de rampa, pudiendo apreciarse un incremento en el error de seguimiento en el transitorio. Sin embargo, en estado estacionario, el controlador PI logra un buen seguimiento de la referencia, manteniendo las oscilaciones del sistema en su valor mínimo.

5-C. Segundo ensayo experimental: Rechazo a perturbaciones.

A continuación, se analiza el desempeño del sistema de control bajo la presencia de perturbaciones en la tensión de bus. El propósito de este segundo ensayo es evaluar la eficacia de los controladores SOSM, prestando particular atención a la capacidad del mecanismo de adaptación *STBA* para contrarrestar las perturbaciones impuestas reajustando los parámetros del controlador. Con este propósito, se inyecta una perturbación sinusoidal sobre la tensión v_{bus} , cuando el sistema opera con una referencia $i_{fcm,r}$ constante de 20A. La amplitud de la perturbación es del 2,5 % de la tensión del bus. De este modo, el ensayo aplicado sobre el FCM consiste en cuatro perturbaciones

sinusoidales de frecuencia variable, de 0 a 4 Hz, donde el esfuerzo de control requerido al sistema es aumentado gradualmente. Estas perturbaciones son aplicadas de forma escalonada, en cuatro pasos, hasta llegar a su frecuencia máxima.

Los resultados de este ensayo, para los tres controladores diseñados, pueden observarse en la Figura 18 donde se incluye también la variación en la tensión de bus v_{bus} .

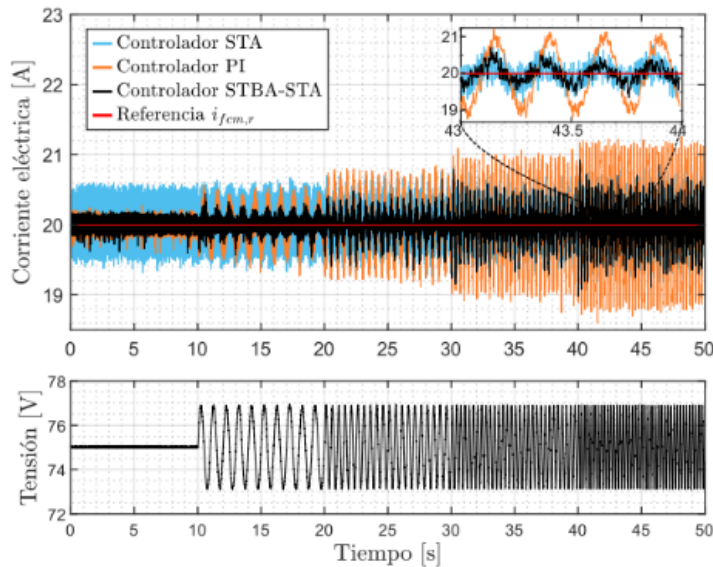


Figura 18. Respuesta temporal de la corriente i_{fcm} y variación de la tensión v_{bus}

Como ocurre en el primer ensayo, en ausencia de perturbaciones sobre el bus el Controlador STBA-STA permite obtener un valor de *chattering* bastante menor al obtenido con el control por *Super-Twisting* de ganancias fijas. En $t=10s$. la perturbación es introducida. A medida que se incrementa su frecuencia, su efecto sobre el sistema es más disruptivo, por lo que el mecanismo de adaptación aumenta rápidamente las ganancias del controlador con el objetivo de proveer suficiente acción de control para rechazar dicha perturbación, garantizando así la robustez del sistema controlado en todo momento (la Figura 19 ilustra la adaptación de β . La ganancia α no se grafica dado que presenta una evolución análoga).

Por su parte, el Controlador PI no puede rechazar eficazmente la perturbación en la tensión del bus, presentando por lo tanto un significativo deterioro en su desempeño general.

Es importante observar que el nivel de *chattering* del Controlador STBA-STA aumenta a medida que también lo hace su ganancia β (aunque siempre manteniendo menor al *chattering* del Controlador STA de ganancias fijas). Este comportamiento es esperable ya que el sistema requiere un mayor esfuerzo de control para contrarrestar la perturbación. Lo anterior puede apreciarse en detalle en la Figura 20, donde se observan las acciones de control para los algoritmos evaluados.

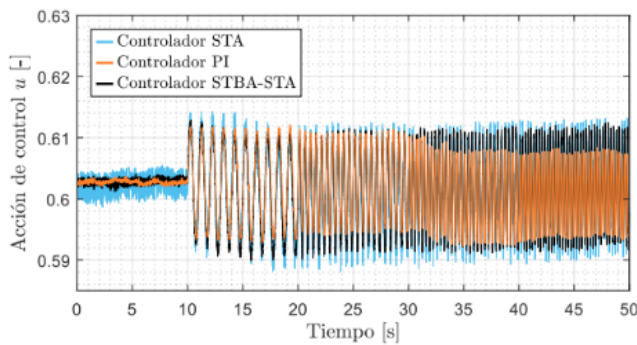


Figura 20. Acción de control de los algoritmos evaluados.

Conclusiones

En el transcurso del presente capítulo se abordaron las diferentes etapas referidas al diseño e implementación de sistemas de control automático avanzados para un modelo de potencia basado en pilas de combustible de hidrógeno.

En primer lugar, se desarrollaron las expresiones matemáticas que modelan la dinámica principal del sistema bajo estudio. Una vez planteadas las ecuaciones del sistema, se procedió con el diseño de un controlador basado en técnicas por modos deslizantes de segundo orden, utilizando un algoritmo *Super - Twisting*. El diseño del sistema de control se concluyó con la sintonización de los parámetros del algoritmo.

Una vez finalizada la etapa de diseño, el sistema de control propuesto fue evaluado exhaustivamente por simulación.

Los principales resultados obtenidos fueron condensados en dos ensayos representativos, el primero de ellos orientado a evaluar la potencialidad del controlador SOSM Super-Twisting diseñado frente a condiciones de carga fuertemente variables. En este, el control SOSM logró obtener excelentes resultados en términos de seguimiento, robustez y reducción de *chattering*. En dicho aspecto, el algoritmo Super-Twisting presentó un desempeño notablemente superior a su predecesor, una arquitectura de control por modos deslizantes de primer orden.

En tanto, el segundo ensayo tuvo como principal objetivo demostrar la importancia esencial que tiene la etapa de sintonización de ganancias para la eficiencia del controlador, en general, y para sus características de robustez, en particular. Para ello se supuso una mala sintonización, en la cual las ganancias fueron reducidas en exceso intentando hacer desaparecer completamente el *chattering*.

Como resultado, al estar sometido a grandes variaciones de potencia de demanda, típicas en la operación de este tipo de sistemas, el controlador con una pobre sintonización sufrió un severo deterioro en su desempeño.

Por último, los sistemas de control propuestos fueron evaluados experimentalmente validando su eficiencia exitosamente, y demostrando que las técnicas de control SOSM Super-Twisting no solo son aptas para ser aplicadas a sistemas híbridos basados en Pilas de Combustible de Hidrógeno, sino que dadas las perturbaciones y características no lineales de estos sistemas, superan en desempeño a los controladores clásicos (por

ejemplo, estructuras PI). Más aún, se pudo establecer que la incorporación de un mecanismo de adaptación, creando así un Controlador STA de Ganancias Variables, resulta en una considerable mejora del *chattering* concluyendo, por lo tanto, que el Controlador STBA-STA es la mejor opción para optimizar la eficiencia de este tipo de sistemas.

Referencias

- [1] Y. Wang, K. Chen, J. Mishler, S. Chan Cho, and X. Cordobes Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4):981–1007, Apr 2011.
- [2] Vipin Das, Sanjeevikumar Padmanaban, Karthikeyan Venkitesamy, Rajasekar Selvamuthukumar, Frede Blaabjerg, and Pierluigi Siano. Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control – A review. *RSER*, 73:10 – 18, 2017.
- [3] P. Thounthong, S. Rael, and B. Davat. Analysis of Supercapacitor Second Source Based on Fuel Cell Power Generation. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 24(1):247–255, mar 2009.
- [4] Amin Hajizadeh, Masoud Aliakbar Golkar, and Ali Feliachi. Voltage Control and Active Power Management of Hybrid Fuel-Cell/Energy Storage Power Conversion System Under Unbalanced Voltage Sag Conditions. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 25(4):1195–1208, dec 2010.
- [5] Alireza Tashakori Abkenar, Ali Nazari, Shantha D. Gamini Jayasinghe, Ajay Kapoor, and Michael Negnevitsky. Fuel Cell Power Management Using Genetic Expression Programming in All-Electric Ships. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 32(2):779–787, junio 2017.
- [6] Mohamed Derbeli, Oscar Barambones, Jose Antonio Ramos-Hernanz, and Lassaad Sbita. Real-time implementation of a super twisting algorithm for pem fuel cell power system. *Energies*, 12(9), 2019.
- [7] O. Kraa and H. Ghodbane and R.Saadi and M.Y. Ayad and M. Becherif and A. Aboubou and M. Bahri. Energy Management of Fuel Cell/ Supercapacitor Hybrid Source Based on Linear and Sliding Mode Control. *Energy Procedia*, 74:1258 – 1264, 2015. The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability –TMREES15.
- [8] C. Kunusch, P. Puleston, and M. Mayosky. *Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells*. Springer London, 2012.
- [9] S. Singh, D. Fulwani, and V. Kumar. Robust sliding-mode control of dc/dc boost converter feeding a constant power load. *IET Power Electronics*, 8(7):1230–1237, 2015.
- [10] Mahdi Mosayebi, Seyed Mohammad Sadeghzadeh, Meysam Gheisarne-jad, and Mohammad Hassan Khooban. Intelligent and fast model-free sliding mode control for shipboard DC microgrids. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 7(3):1662–1671, sep 2021.
- [11] V. Kalvinathan and S. Chitra. Power optimization in hybrid renewable energy standalone system using SMC-ANFIS. *Advances in Electrical and Computer Engineering*, 22(3):69–78, 2022.
- [12] Jeronimo J. More, Paul F. Puleston, Cristian Kunusch, and Miguel Allue Fantova. Development and Implementation of a Supervisor Strategy and Sliding Mode Control Setup for Fuel-Cell-Based Hybrid Generation Systems. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 30(1):218–225, mar 2015.
- [13] Vadim Utkin, Alex Poznyak, Yury Orlov, and Andrey Polyakov. *Road Map for Sliding Mode Control Design*. Springer, 2020.
- [14] L. Fridman, J.A. Moreno, B. Bandyopadhyay, S. Kamal, and A. Chalanga. Continuous Nested Algorithms : The Fifth Generation of Sliding Mode Controllers , chapter 1. Springer International Publishing, 2015.
- [15] I. Boiko, L. Fridman, A. Pisano, and E. Usai.

Performance analysis of second-order sliding-mode control systems with fast actuators. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 52(6):1053–1059, 2007.

[16] Martin Steinberger, Martin Horn, and Leonid Fridman, editors. *Variable-Structure Systems and Sliding-Mode Control*. Springer International Publishing, 2020.

[17] Shihua Li and Xinghuo Yu and Leonid Fridman and Zhihong Man and Xiangyu Wang, editor. *Advances in Variable Structure Systems and Sliding Mode Control—Theory and Applications*. Springer International Publishing, 2018.

[18] Ghazi A. Ghazi, Essam A. Al-Ammar, Hany M. Hasanien, Wonsuk Ko, Seongkwan Mark Lee, Rania A. Turky, Marcos Tostado-Veliz, and Francisco Jurado. Circle search algorithm-based super twisting sliding mode control for mppt of different commercial pv modules. *IEEE Access*, 12:33109–33128, 2024.

[19] Albert Poulouse and Ramesh Kumar P. Super-twisting algorithm based load frequency control of a two area interconnected power system. In *2019 20th International Conference on Intelligent System Application to Power Systems (ISAP)*. IEEE, December 2019.

[20] C. Evangelista, P. Puleston, F. Valenciaga, and L. M. Fridman. Lyapunov-designed super-twisting sliding mode control for wind energy conversion optimization. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 60(2):538–545, February 2013.

[21] M. Di Paolo Emilio. Panasonic is planning its hydrogen technology road-

map.<https://www.powerelectronicsnews.com/panasonic-is-planning-its-hydrogen-technology-roadmap/>. *Power Electronics News*, 2021.

[22] Ballard Power System, Inc. Nexa™ Power Module User’s Manual -MAN5100078. Technical report, Ballard, 2003.

[23] J. Anderson, J. More, and P. Puleston. Design and stability analysis of a super-twisting controller for a ps-fbc-based fuel cell module. *Advanced Control for Applications*, 1(1), 2019.

[24] J. Larminie and A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, 2nd edition, 2003.

[25] Jonghoon Kim, Minho Jang, Junseok Choe, Do Young Kim, Yongsug Tak, and Bo H. Cho. An Experimental Analysis of the Ripple Current Applied Variable Frequency Characteristic in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Electronics*, 11:82–89, 2011.

[26] U.S. Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/>.

Para resolver estos problemas, se han desarrollado sistemas para el aprovechamiento integral de fuentes primarias de energía limpias y renovables que puedan sustituir a los combustibles fósiles, tales como energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica, mareomotriz, etc. [1].

AUTORES

oooooooooooo

Jorge L. Anderson

anderson.jorgeluis@gmail.com

Jeronimo J. Moré

jmore@ing.unlp.edu.ar

Paul F. Puleston

puleston@ing.unlp.edu.ar

Valentin M. Graselli

valentin2110 graselli@hotmail.com

Grupo de Estrategias de Control y Electrónica de Potencia (GECEP)

Instituto LEICI

Facultad de Ingenieria

Universidad Nacional de La Plata

CONICET

Sistemas ecocompatibles de conversión y almacenamiento de energía en base a hidrógeno

Diego R. Barsellini, Alejandro Bonesi, René Calzada, Silvina Ramos, Walter E. Triaca[†] y Gustavo Andreasen.

Resumen

En este trabajo se presenta una reseña de las actividades realizadas por el grupo de Conversión y almacenamiento de energía en base a tecnologías del hidrógeno del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Se muestran los desarrollos conseguidos en la obtención de nanopartículas de platino para ser utilizadas como electrocatalizadores en celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM), así como el desarrollo, construcción y evaluación de celdas de combustible PEM unitarias y multimodulares (stacks). También se muestran los avances conseguidos en el desarrollo de almacenadores de hidrógeno basados en aleaciones formadoras de hidruros metálicos y en el diseño, construcción y evaluación del desempeño de un sistema de demostración de energía sustentable a escala banco, integrado por paneles solares fotovoltaicos, convertidor de voltaje, electrolizador productor de hidrógeno, almacenador de hidrógeno y celdas de combustible.

Palabras clave: Energía; Hidrógeno; Celdas de combustible; Almacenamiento de hidrógeno; Hidruros metálicos.

Abstract

In this work a review of the work carried out by the Energy Conversion and Storage group based on hydrogen technologies of the Institute for Theoretical and Applied Physicochemical Research (INIFTA) is presented. The developments achieved in obtaining platinum nanoparticles to be used as electrocatalysts in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells, the development, construction and evaluation of unitary and multimodular PEM fuel cells (stacks) are shown. Also shown are the advances made in the development of hydrogen storage based on metal hydride-forming alloys and the design, construction and evaluation of the performance of a bench-scale sustainable energy demonstration system, composed of photovoltaic solar panels, voltage converter, hydrogen producing electrolyzer, hydrogen storage and fuel cells.

Keywords: Energy; Hydrogen; Fuel cells; Hydrogen storage; Metal hydrides

1. Introducción

La producción de energía mediante la combustión térmica convencional de fuentes fósiles presenta serias desventajas, ya que es un método indirecto e ineficiente que implica una etapa intermedia de conversión de calor en trabajo mecánico, con un límite de eficiencia intrínseca impuesto por el ciclo de Carnot. Así, por ejemplo, una máquina térmica que opera entre 350 °C y 100 °C tiene una eficiencia máxima intrínseca del 40% y, en la práctica, existen otras pérdidas de energía extrínsecas, tales como disipación de calor a los alrededores, calor generado por fricción en las partes móviles, combustión incompleta, etc., que disminuyen aún más el rendimiento. De este modo, en los motores de combustión interna, la eficiencia práctica es del 15 % al 20 %, esto es, se desperdicia más del 80% de la energía química contenida en el combustible. Además, como productos de la combustión, se arrojan al ambiente principalmente agua y dióxido de carbono, que contribuye al calentamiento global, y otros contaminantes, tales como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos no saturados, material particulado, etc., que provocan desequilibrios ecológicos (lluvias ácidas, reducción de la capa de ozono, formación de smog, etc.) y/o dañan la salud. Por otra parte, debido a la baja eficiencia de conversión del método, se desaprovechan las limitadas reservas de combustibles fósiles, que han tardado millones de años en formarse.

Para resolver estos problemas, se han desarrollado sistemas para el aprovechamiento integral de fuentes primarias de energía limpias y renovables que puedan sustituir a los combustibles fósiles, tales como energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica, mareomotriz, etc. [1].

Si bien se puede imaginar un escenario futuro donde las fuentes primarias renovables, principalmente las energías eólica y solar, ocupen un lugar predominante en la matriz energética sustituyendo a los combustibles fósiles, existen problemas relacionados con el almacenamiento y el transporte de la energía primaria y la facilidad de su conversión de acuerdo a la demanda. En este aspecto, debe señalarse que, en el lugar de consumo final, sólo el 25 % de la energía primaria se usa como electricidad y el 75 % restante como combustible. Por lo tanto, las energías primarias renovables deben usarse tanto para generar electricidad como para manufacturar combustibles. Es en este escenario donde aparece el hidrógeno como combustible ideal para el reemplazo de los combustibles fósiles fluidos (gases y líquidos), ya que puede obtenerse fácilmente por electrólisis del agua a partir de fuentes primarias renovables. El hidrógeno electrolítico, convenientemente almacenado, ya sea como gas comprimido, líquido a bajas temperaturas o en estructuras sólidas bajo la forma de hidruro metálico, puede transportarse al centro de consumo donde su combustión produce energía útil.

1.1 Ciclo del hidrógeno

El hidrógeno se encuentra en abundancia en la naturaleza, principalmente como constituyente del agua. Además, almacena mayor cantidad de energía por unidad de peso (33,3 kWh/kg) que cualquier otra sustancia y, su combustión produce agua, sin contaminar el ambiente. Por otra parte, puede almacenarse fácilmente como gas comprimido (~200 bar), como líquido a bajas temperaturas (-253 °C) o como hidruro metálico formando estructuras sólidas. El hidrógeno es también fácilmente transportable por tuberías y se

puede usar directamente en quemadores o motores, produciendo calor por combustión limpia, o convertir directamente su energía química en electricidad en dispositivos electroquímicos, conocidos como celdas de combustible, en un proceso de alta eficiencia.

Puesto que el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, se debe gastar energía para producirlo, tal como en el caso de la electricidad. El hidrógeno no es una fuente energética, sino un intermediario entre la fuente primaria y el dispositivo de conversión de energía donde se lo utilice, i.e., es un vector o portador de energía. Por tanto, para una utilización masiva del hidrógeno en sistemas sostenibles de energía se lo debe producir a bajo costo.

En sistemas sostenibles de energía, la necesaria complementación de dispositivos de funcionamiento intermitente, tales como convertidores solares fotovoltaicos o turbinas eólicas, puede lograrse en base a la producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua fuera de las horas de pico, esto es, en base a la conversión de energía eléctrica en energía química del hidrógeno. El hidrógeno producido y convenientemente almacenado, en alguna de las formas ya descritas, puede posteriormente transportarse al centro de consumo, donde su combustión térmica produce calor y agua, aunque también se genera algo de NOx si se utiliza aire como comburente, o alternatively, alimentar a celdas de combustible produciendo directamente electricidad y agua, que vuelve al ambiente, sin emisión de contaminantes. De este modo, el ciclo del hidrógeno constituye un sistema cerrado, a diferencia del ciclo de combustibles fósiles, ya que el combustible se regenera. Cabe también señalar que, alternatively, con el excedente de electricidad se pueden cargar baterías electroquímicas de tecnología de avanzada, cuya energía puede utilizarse cuando sea necesario.

Para alcanzar alta eficiencia de conversión y máxima velocidad de drenaje de corriente en los dispositivos electroquímicos, se requiere minimizar las pérdidas de energía de los procesos involucrados. De ahí, la necesidad de desarrollar nuevos materiales de electrodo de composición y estructura superficial adecuadas para optimizar los procesos de conversión y almacenamiento de energía. Actualmente, se desarrollan a nivel mundial programas de investigación sobre sistemas avanzados de conversión y almacenamiento de energía en base a tecnologías de hidrógeno, que comprenden su producción, almacenamiento y combustión.

1.2 Producción y almacenamiento de hidrógeno

Existen diversos métodos de producción de hidrógeno: reformado de gas natural, alcoholes y productos de gasificación de la hulla, electrólisis del agua, termólisis y procesos termoquímicos, fotoquímicos y fotobiológicos. De todos ellos, la electrólisis del agua y el reformado de gas natural son los únicos métodos que han alcanzado un alto grado de desarrollo y competitividad para aplicarse a la producción de hidrógeno en gran escala.

El reformado de gas natural es, al presente, el método más económico para la producción de hidrógeno, pero tiene la desventaja, anteriormente mencionada, de la emisión de dióxido de carbono, el cual debe ser removido por procedimientos complejos. Sin embargo, si el proceso global incluye la combustión electroquímica en celdas de combustible del gas rico en hidrógeno producido, se logra reducir a un tercio la emisión de contaminantes.

Las tecnologías avanzadas de electrólisis del agua, ya sea a baja (75-85°C, electrolito alcalino o de polímero sólido) o a alta temperatura (1000°C, electrolito de óxido sólido), son

procesos limpios con rendimientos superiores al 85-90 %. Las investigaciones actuales se orientan hacia nuevos conceptos en diseños de electrodos y mejoras en los materiales de celda, para bajar costos y aumentar la eficiencia, confiabilidad y durabilidad del proceso.

El costo de producción de hidrógeno es, al presente y según la fuente primaria utilizada, aproximadamente dos a tres veces superior al de la gasolina. Debe recordarse que al costo de producción debe sumarse u\$s 6-8 por GJ de energía producida por los gastos adicionales de compresión, almacenamiento, transporte y distribución local de hidrógeno gaseoso. Sin embargo, si se tiene en cuenta que la eficiencia de conversión de hidrógeno a electricidad en celdas de combustible es, al menos, tres veces mayor que la correspondiente a la combustión térmica de la gasolina, surge que el hidrógeno sería competitivo en costo con los combustibles actuales, tales como gasolina y gasoil. Esta situación resulta más favorable al hidrógeno si se tiene en cuenta el costo del daño ambiental derivado del uso de combustibles fósiles fluidos.

Se ha señalado anteriormente que, en sistemas sostenibles de energía en base a hidrógeno, este combustible debe almacenarse para cubrir las diferencias diarias y estacionales entre la disponibilidad de la fuente primaria de energía y la demanda. Los tanques de acero clásicos permiten almacenar hidrógeno comprimido usualmente a aproximadamente 200 bar. El uso de cilindros de aluminio reforzado con fibras de carbono posibilita aumentar la cantidad de hidrógeno almacenado de 1 % a 4 % con respecto al peso del recipiente. También se han desarrollado materiales compuestos reforzados con fibras de carbono que permiten fabricar tanques que soportan presiones superiores a 450 bar [2].

El almacenamiento de hidrógeno como líquido resulta particularmente atractivo para algunas aplicaciones (transporte aéreo y espacial) por la mayor densidad de energía volumétrica (2,4 kWh/l) respecto a la del hidrógeno comprimido (0,6 kWh/l a 170 bar). El almacenamiento criogénico presenta, sin embargo, la desventaja que el proceso de licuefacción del hidrógeno (temperatura de condensación de -253 °C a 1 bar) y su mantenimiento insumen entre el 35 y el 40 % de su contenido energético. De ahí, que se hayan desarrollado nuevas técnicas de licuefacción y sistemas de almacenamiento a baja temperatura super aislados, particularmente para la tecnología espacial.

Otro procedimiento que ha recibido atención preferente es el almacenamiento del hidrógeno en aleaciones metálicas bajo la forma de hidruro. Las reacciones de hidruración/deshidruración son procesos reversibles que permiten absorber y desorber hidrógeno por variación de la temperatura y presión. El interés de este método de almacenamiento se basa en que ciertos metales y aleaciones pueden acomodar intersticialmente más átomos de hidrógeno que los correspondientes al mismo volumen de hidrógeno líquido. Así, el hidruro de composición LaNi_5H_6 tiene una densidad de energía volumétrica de 3,3 kWh/l que supera a las del hidrógeno líquido e hidrógeno comprimido, como así también a la del metano a 170 bar (1,7 kWh/l), aunque es más baja que los 8.8 kWh/l que provee la gasolina.

Las investigaciones cooperativas en esta área entre grupos de trabajo del INIFTA y el Centro Atómico Bariloche de la Comisión Nacional de Energía Atómica, han permitido el diseño y preparación de compuestos intermetálicos en base a LaNi_5 y ZrCr_2 , capaces de absorber y desorber hidrógeno a presiones cercanas a 1 atm y temperatura ambiente [3-5]. En este aspecto, se debe señalar que se ha diseñado y construido un prototipo de almacenador, que utiliza 500 g de una aleación tipo AB_5 , cuyo hidruro tiene una presión de equilibrio apta para su uso como fuente de alimentación confiable de una celda de

combustible, ya que puede ser cargada directamente con el hidrógeno producido en un electrolizador sin necesidad de compresión adicional [6].

Por otra parte, resulta también de interés para el almacenamiento de hidrógeno desde la fase gaseosa el empleo de hidruro de magnesio o de alguno de sus compuestos intermetálicos preparados mediante el aleado mecánico hasta la escala de nanopartículas, con fases catalíticas que permiten disminuir la temperatura de desorción a un valor del orden de los 200 °C o aún menor, con las correspondientes presiones de equilibrio mayores que la presión atmosférica. También, los hidruros complejos, tales como LiBH_4 con 18 % de hidrógeno en masa, son promisorios como nuevos compuestos almacenadores con altas densidades gravimétrica y volumétrica de hidrógeno.

1.3 Combustión electroquímica de hidrógeno

La forma más eficiente para utilizar la energía química del hidrógeno es su conversión directa a electricidad en celdas de combustible [7]. Estos dispositivos operan con alta eficiencia de conversión no limitada por la restricción de Carnot, ya que no existen etapas intermedias de conversión de calor a trabajo mecánico. En una celda de combustible, los reactivos (hidrógeno y oxígeno del aire) alimentan a los correspondientes electrodos, constituidos por materiales porosos catalizados que se encuentran en un electrolito adecuado, estableciéndose una diferencia de potencial que mantiene un flujo de electrones. Esto es una corriente eléctrica que puede efectuar trabajo útil.

En la celda se genera también una cierta cantidad de calor debido al cambio entrópico ($T\Delta S$) asociado a la reacción de combustión electroquímica del hidrógeno, por lo cual la eficiencia teórica de conversión a electricidad es algo inferior al 100 %. De este modo, para la celda de combustible de hidrógeno-oxígeno, la eficiencia máxima intrínseca es del 91% a 150 °C. En la práctica, cuando se drenan corrientes apreciables existen otras pérdidas de energía, que se manifiestan como calor liberado, conocidas como sobrepotenciales, asociadas a la irreversibilidad de las reacciones que ocurren en la celda, es decir, a los procesos de transferencia de carga y reacciones asociadas y de transporte de materia, y a caídas óhmicas, que disminuyen la eficiencia práctica a valores de 50-70 %, según las condiciones de operación. Estas características determinan que las celdas de combustible sean útiles también como sistemas de cogeneración de electricidad y calor, alcanzando, en este caso, eficiencias totales de 80-85 %. El otro producto es el agua, que no contamina el ambiente. Además, las celdas de combustible carecen de partes móviles, por lo que funcionan silenciosamente y sin desgaste mecánico.

Los distintos tipos de celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno actuales se clasifican por el tipo de electrolito empleado, que define la temperatura de operación de la celda. Así, existe un amplio espectro de celdas que utilizan distintos electrolitos: membrana de intercambio de protones (60-80 °C), álcali acuoso (80 °C), ácido fosfórico (190-200 °C), carbonato fundido (650 °C) y óxido sólido (700-1000 °C). Cabe destacar que en los últimos años se ha prestado una atención preferente a las celdas que utilizan alcoholes, tales como metanol y etanol, como combustible. Estos alcoholes son sustancias parcialmente oxigenadas con alto contenido de hidrógeno, que poseen densidades de energía que alcanzan el 50-60% de la correspondiente a la gasolina, y que al ser líquidas a temperatura ambiente constituyen una forma de almacenamiento de hidrógeno segura y de fácil manejo, muy atractiva para aplicaciones en el transporte vehicular. En este trabajo se hará sólo referencia a las celdas de temperaturas bajas e intermedias, que son las que han alcanzado mayor grado de desarrollo.

Para las reacciones electródicas de interés en la conversión de energía a temperaturas bajas e intermedias se requieren electrocatalizadores para aumentar la velocidad de la reacción de transferencia de carga. Para la mayoría de estas reacciones los mejores electrocatalizadores son metales nobles, tales como platino, rutenio, paladio y otros. De ahí, que se realicen esfuerzos para encontrar sustitutos adecuados de estos materiales de bajo costo, aunque los resultados hasta ahora no son completamente satisfactorios. Por lo tanto, se ha tratado de utilizar más eficazmente a los metales nobles preparándolos en formas que presenten una mayor actividad catalítica. Así, se han desarrollado distintos métodos para la preparación de electrocatalizadores de tamaño de partícula del orden del nanómetro, de modo de ofrecer una alta área superficial. Estos se dispersan sobre soportes adecuados y han permitido obtener altos rendimientos en reacciones de conversión de energía a valores de carga de electrocatalizador tan bajos como 0,05 mg/cm². Estudios recientes han mostrado la influencia, entre otras variables, de la nanomorfología del electrocatalizador metálico, del tamaño de la cristalita del metal y de las interacciones metal-soporte sobre la actividad de los electrocatalizadores altamente dispersados [7,8]. Consiguientemente, se debe prestar atención a las condiciones de preparación de los electrodos y a la selección adecuada del soporte.

Con respecto al estado del arte a nivel mundial en esta área, en los últimos años se han producido avances importantes en el desarrollo de celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno y de metanol/oxígeno que emplean la tecnología de membrana de intercambio de protones (PEM), con la cual se alcanzan altas eficiencias de conversión y densidades de potencia. Entre estos avances se deben destacar: i) el desarrollo de membranas fluorsulfónicas; ii) la reducción de 10 a 100 veces de la carga de platino en los electrodos mediante la utilización de nanopartículas soportadas en carbón de alta área específica y el impregnado de la capa activa del electrodo con electrolito de conducción protónica para extender la zona de reacción; iii) la optimización de la estructura del ensamble electrodo-membrana-electrodo [8], que ha permitido alcanzar altas densidades de corriente superiores a 1 A/cm². Estas mejoras han posibilitado una sustancial reducción del costo por kilovatio de potencia, lo cual permite la aplicación de las celdas PEM como fuente de potencia para vehículos eléctricos y una amplia variedad de sistemas portátiles.

Sin embargo, existen todavía pérdidas de energías importantes asociadas a problemas de electrocatálisis de las reacciones electródicas que disminuyen la eficiencia de conversión a electricidad. Para reducir estas pérdidas se requiere el desarrollo de electrocatalizadores selectivos con estructuras superficiales de alta actividad catalítica, que permitan minimizar las pérdidas de energía relacionadas con los sobrepotenciales de electrodo, principalmente los correspondientes a la electroreducción de oxígeno y a la electrooxidación de metanol y de etanol, y así conducir los procesos de conversión de energía a velocidad y eficiencia máximas. Se ha producido en este aspecto un gran salto adelante mediante estudios combinados de cinética electroquímica y ciencia de la superficie, que han permitido la comprensión de procesos electroquímicos a nivel atómico y posibilitado establecer la correlación entre la estructura superficial y la composición química del catalizador con su actividad y selectividad para una reacción particular [7]. En la preparación de electrodos de alta tecnología, uno de los mayores desafíos consiste en depositar sobre soportes adecuados nanopartículas del electrocatalizador altamente dispersadas, con la estructura superficial requerida para un óptimo comportamiento en operación.

Se debe señalar en esta línea de trabajo un desarrollo reciente de nuestro grupo de trabajo del INIFTA, que permite obtener nanopartículas de platino facetadas sobre soportes

conductores mediante la aplicación de electrólisis pulsante a alta frecuencia en soluciones conteniendo complejos del metal [9].

En otra línea de investigación más aplicada, se han diseñado y construido en INIFTA prototipos de celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno de módulos múltiples ("stack"), usando membranas de intercambio de protones como electrolito y electrodos de platino-carbón-PTFE. Se ha evaluado el comportamiento de los prototipos bajo distintas condiciones de funcionamiento en un banco de prueba, construido en el laboratorio, con sistemas electrónicos de control y medición de las variables operativas de celda (potencial, corriente, presión y caudal de gases, temperatura, etc.), alcanzándose densidades de potencia (aproximadamente $0,5 \text{ W/cm}^2$ a $1,2 \text{ A/cm}^2$) del orden de las que se han informado internacionalmente para las mejores tecnologías [10].

1.4 Aplicaciones de las tecnologías de hidrógeno

1.4.1 Generación descentralizada

Las plantas descentralizadas de generación de electricidad, en base a fuentes primarias de energía renovables (eólica, solar, hidráulica, etc.), pueden tener aplicaciones de alto impacto económico-social en algunos países de la región latinoamericana de gran extensión territorial, particularmente Argentina, Brasil y México, como sistemas de abastecimiento de electricidad en zonas rurales o aisladas, distantes de las centrales eléctricas de base, si se tienen en cuenta las pérdidas de energía y el alto costo de capital asociados con la transmisión y distribución de electricidad por líneas de alta tensión. Pero cualquier diferencia diaria o estacional entre la generación de electricidad y su demanda ocasiona la necesidad de disponer de sistemas de almacenamiento de electricidad adecuados. De ahí, que las plantas generadoras de electricidad deben complementarse, como se ha señalado anteriormente, con baterías recargables avanzadas o bien derivando parte de la energía producida durante los periodos de baja demanda para electrolizar agua generando hidrógeno, el cual puede posteriormente reconvertirse en electricidad en celdas de combustible de alta eficiencia durante las horas de alta demanda, falta de luz o ausencia de viento. De este modo, las tecnologías de hidrógeno permiten resolver el problema del almacenamiento de las energías primarias y equilibrar el desfase entre generación y consumo.

Alternativamente, para generación dispersa, la tecnología de celdas de combustible puede utilizarse para cogeneración de electricidad, calor y vapor de agua, ya sea con fines industriales o para uso doméstico. En este caso, se admite el uso de otros combustibles, aparte del hidrógeno, tales como gas natural, biogás, metanol, etanol, cortes livianos de petróleo, los cuales deben ser previamente reformados. Al respecto, se debe señalar que en Argentina aproximadamente 250.000 viviendas carecen de estos servicios esenciales. En particular, en el interior de la provincia de Buenos Aires, existen aproximadamente cien mil personas en zonas rurales que no poseen electricidad proporcionada por el sistema interconectado nacional, lo cual resulta crítico en el caso de escuelas rurales. Dado que las distribuidoras de energía del interior de la provincia de Buenos Aires no están obligadas a energizar sin rentabilidad a poblaciones rurales, difícilmente el poblador de estas zonas pueda acceder a una educación y calidad de vida equivalentes a las del habitante de centros urbanos, debido a la falta de medios y equipamientos apropiados. Las energías renovables constituyen en este aspecto, alternativas limpias y eficientes para la generación de electricidad y calor en zonas rurales y/o aisladas.

1.4.2 Transporte vehicular

Es un hecho bien conocido que, en ciudades densamente pobladas, una de las principales fuentes de contaminación ambiental está constituida por las emisiones (gases tóxicos y material particulado), provenientes de los escapes de los motores de combustión interna de los vehículos de transporte. Cada 160.000 km, el automóvil a gasolina promedio emite 1.300 kg de contaminantes orgánicos gaseosos, 1.250 kg de monóxido de carbono y 85 kg de óxidos de nitrógeno, más cantidades apreciables de material particulado. En este aspecto, la introducción gradual de sistemas de celdas de combustible de tecnología de avanzada para el reemplazo de los motores de combustión interna en la propulsión de vehículos, ofrece las ventajas de un alto rendimiento, funcionamiento silencioso y emisión nula de contaminantes (el producto de reacción es generalmente agua), contribuyendo así a la preservación del medio ambiente. Cabe también mencionar que la alta eficiencia de conversión de las celdas de combustible permite un aprovechamiento máximo de la energía química contenida en los combustibles (hidrógeno, biocombustibles, gas natural, etc.), asegurando de este modo el uso racional de los recursos.

La tecnología PEM de celdas de combustible se aplica ya en diversos vehículos eléctricos prototipo sin emisión de contaminantes fabricados por las principales compañías que dominan el mercado de automotores mundial. Si bien las celdas de combustible PEM han alcanzado un alto grado de desarrollo, la principal limitación para su aplicación masiva en el transporte vehicular está relacionada con el sistema de almacenamiento de hidrógeno. En el transporte vehicular no sólo importa la energía específica (kWh/kg) y, en este caso, la del hidrógeno es tres veces mayor que la de los hidrocarburos líquidos que constituyen la gasolina, sino también la densidad de energía volumétrica (kWh/l), ya que interesa el tamaño del tanque de combustible frente al tamaño total del vehículo. De ahí, que además de fabricarse modelos que usan como combustible hidrógeno comprimido a distintas presiones se ha ensayado también el empleo de hidrógeno líquido y de hidruros metálicos que poseen densidades de energía volumétrica mayores.

2. Líneas de trabajo del grupo Conversión y almacenamiento de energía basados en tecnologías del hidrógeno

La introducción del grupo de trabajo en sistemas de conversión y almacenamiento de energía se inició a través de trabajos básicos sobre la electrocatálisis de metales nobles [11-16], particularmente Pt, para luego introducirse en el estudio de celdas de combustible de ácido fosfórico. Más adelante se comenzaron los trabajos en celdas de combustible de membrana polimérica y en el almacenamiento electroquímico de energía con hidruros metálicos [17-26]. La experiencia adquirida en el desarrollo de aleaciones absorbedoras de hidrógeno para su uso en baterías alcalinas fue aprovechada para trabajar en el uso de aleaciones para almacenamiento de hidrógeno en fase gaseosa en colaboración con el Centro Atómico Bariloche, CNEA. De esta manera, las líneas actuales de trabajo del grupo se dividen en: Desarrollo de celdas de combustible tipo PEM, Desarrollo de almacenadores de hidrógeno en base a hidruros metálicos y, Diseño y construcción de un sistema de demostración de energía sustentable para generar electricidad, calor y combustible en lugares aislados de la red eléctrica.

2.1 Desarrollo de celdas de combustible tipo PEM

En esta área, en el INIFTA, se desarrolla una línea de investigación orientada al diseño de electrodos con estructuras superficiales de alta actividad catalítica que permitan minimizar las pérdidas de energía relacionadas con los sobrepotenciales de electrodo, particularmente el de la reducción de oxígeno, que constituye la principal pérdida de energía en las celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno de baja temperatura, y así conducir los procesos de conversión de energía a velocidad y eficiencia máximas. Algunos de los logros alcanzados comprenden el desarrollo de nuevas técnicas de electrólisis pulsante que permiten preparar electrocatalizadores de platino dispersados sobre sustratos conductores de carbón-teflon con nanomorfologías bien definidas y caracterizadas, que han permitido realizar estudios de alta confiabilidad a nivel molecular de procesos electródicos de conversión de energía. A través de las investigaciones realizadas se han determinado correlaciones fundamentales entre la estructura superficial, composición química y actividad catalítica del material de electrodo, que posibilitan establecer bases racionales para el diseño y construcción de electrodos de alta tecnología para uso en celdas de combustible avanzadas.

En otra línea de investigación más aplicada, se trabaja en el diseño y construcción de prototipos de celdas de combustible unitarias y multimódulos (stacks) de hidrógeno/oxígeno, usando membranas de intercambio de protones como electrolito y electrodos de platino-carbón-teflon. Se ha evaluado el comportamiento de los prototipos bajo distintas condiciones de funcionamiento en un banco de prueba, construido en el laboratorio, con sistemas electrónicos de control y medición de las variables operativas de celda (potencial, corriente, presión y caudal de gases, temperatura, etc.), alcanzándose densidades de potencia del orden de las correspondientes a celdas comerciales.

2.1.1 Diseño de electrodos

Los electrocatalizadores de metales nobles dispersos sobre soportes conductores de alta superficie se utilizan ampliamente en tecnología electroquímica. Sin embargo, el efecto de la estructura superficial del metal disperso, particularmente su morfología y orientación cristalina, sobre la cinética de las reacciones electrocatalíticas aún no se comprende completamente [27, 28]. Probablemente esto esté relacionado con las dificultades para preparar electrocatalizadores dispersos con una morfología definida y bien caracterizada.

Los avances en esta materia están relacionados con un desarrollo original [16], que permite la preparación de catalizadores de Pt dispersos con morfologías definidas y el uso de técnicas modernas de análisis de superficies para proporcionar información a nivel atómico sobre la estructura y composición de la superficie. Este procedimiento implica electrólisis pulsante mediante la aplicación de un potencial de onda cuadrada repetitiva de alta frecuencia en ácido cloroplatínico acuoso que favorece la formación y el crecimiento de cristalitas de Pt facetadas con orientación cristalina preferencial sobre soportes conductores. Las características estructurales de estos electrodepuestos de Pt dependen en gran medida de los límites de potencial inferior (E_i) y superior (E_s), con respecto al potencial reversible del par redox $\text{Pt}/[\text{PtCl}_6]^{2-}$, y de la frecuencia (f) de la señal eléctrica. Durante la electrólisis pulsante, el valor de f juega un papel fundamental ya que determina el espesor promedio de la capa límite de difusión pulsante $\langle \delta_p \rangle$, asociada con el transporte de especies de Pt solubles. El valor de $\langle \delta_p \rangle$ disminuye con el recíproco de la raíz cuadrada de f [29]. Así, para el rango $1 \text{ kHz} < f < 6 \text{ kHz}$, $\langle \delta_p \rangle$ disminuye a valores entre 10^{-4} y 10^{-5} cm [13, 14], que son mucho más bajos que los encontrados para la electrodeposición de Pt convencional controlada por transporte masivo. En consecuencia,

la cinética del proceso general se controla por activación y los procesos de electrodisolución/electrodeposición de Pt, que tienen lugar en E_i y E_s , respectivamente, ocurren selectivamente ya que se vuelven fuertemente dependientes de las propiedades de las diferentes caras cristalográficas [16]. Por lo tanto, para una selección adecuada de E_i , E_s y f , se depositaron cristalitas de Pt facetadas cúbicas que exhiben la orientación preferencial de tipo (100) o cristalitas altamente facetadas que tienen la orientación preferencial de tipo (111) sobre sustratos de carbono-PTFE.

También se estudió el papel de la morfología de la superficie de las cristalitas de Pt en la reacción de electrorreducción de oxígeno en una solución ácida a 25 °C. A potencial constante en la región de alto sobrepotencial, la actividad catalítica de los electrodos de Pt facetados de tipo (111), medida como densidad de corriente basada en el área de superficie real de Pt, fue significativamente mayor que la de los electrodos de Pt facetados de tipo (100) y electrodos comerciales de Pt/carbono de alto rendimiento. Se concluyó que la reacción de electrorreducción de oxígeno molecular en medios ácidos, se vuelve fuertemente dependiente de la morfología de la superficie del Pt en el rango de sobrepotencial alto, siendo favorecida en cristalitas de Pt facetados de tipo (111). El efecto se atribuyó a la adsorción de especies de peróxido intermedias producidas durante el proceso de electrorreducción que causan el bloqueo de la superficie del electrodo y, en consecuencia, la disminución en la velocidad de electrorreducción del oxígeno molecular, que se vuelve más significativa en los electrodos de Pt facetados de tipo (100) que en los electrodos de Pt facetados de tipo (111) [13, 14, 16].

Es bien sabido que el sobrepotencial de electrorreducción del oxígeno constituye una de las principales contribuciones a la pérdida de eficiencia y densidad de potencia en celdas de combustible de baja temperatura. Entonces fue interesante estudiar cómo las cristalitas facetadas de Pt, que exhiben la mayor actividad catalítica para la reacción de electrorreducción de oxígeno, afectan el comportamiento de los cátodos de las celdas de combustible. En este trabajo, se describe la preparación y caracterización de cristalitas de Pt facetadas tipo (111) electrodepositadas sobre electrodos de difusión de gas y se evaluó su efecto sobre el rendimiento de una celda de combustible PEM de hidrógeno-oxígeno a 60 °C.

Se emplearon sustratos de carbono como soportes de las cristalitas de Pt en la mayoría de los ensayos. Los sustratos se prepararon mezclando carbono de alta área específica y suspensión de PTFE, seguido de sinterización adicional a 310 °C. Las cristalitas de Pt se depositaron sobre los sustratos de carbono sumergidos en una solución de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 0,04 M (reactivo A.C.S., Aldrich Chem Co.) + HCl 1,1 M (p.a. Merck) a 25 °C aplicando una rutina repetitiva de potencial de onda cuadrada entre los límites de potencial E_i y E_s a f constante. El potencial promedio aplicado, $\langle E \rangle = (E_s + E_i)/2$, fue siempre negativo con respecto al potencial reversible del par redox $Pt/[PtCl_6]^{-2}$, que bajo estas condiciones experimentales es ca. 0,70 V frente a SHE para lograr una electrodeposición neta de Pt. Los parámetros de potencial de onda cuadrada repetitivos se seleccionaron para obtener características de facetado óptimas de las cristalitas de Pt. Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos con un contraelectrodo de Pt de gran área y un electrodo de hidrógeno reversible (RHE) como electrodo de referencia. Los potenciales en el texto se dan en la escala RHE. El desarrollo del facetado con orientación cristalina preferencial de las cristalitas de Pt fue seguido a través de los cambios en la altura relativa de los picos de corriente voltamperométrica de adátomos de H débil y fuertemente adsorbidos. Estos experimentos se realizaron a 0,1 Vs⁻¹ en H₂SO₄ 0,5 M a 25 °C, cubriendo el rango de 0,06 a 0,5 V.

La morfología de la superficie de las cristalitas de Pt se examinó mediante técnicas SEM y STM, y las características de la estructura cristalina se determinaron mediante difracción de rayos X.

Características de los electrodepósitos de cristalitas de Pt facetadas.

La morfología de la superficie de las cristalitas de Pt electrodepositadas depende en gran medida de los E_i , E_s y f seleccionados del potencial de onda de señal repetitiva [13, 14, 16]. Así, después del tratamiento de electrólisis pulsante entre $E_i = -0,2$ V, $E_s = 1,2$ V ($\Delta E = 0,5$ V) y $f = 2,5$ kHz en la solución de ácido cloroplatínico, el sustrato de carbono queda cubierto por cristalitas de Pt distribuidas uniformemente. La imagen SEM (Fig. 1a) muestra cristalitas de Pt altamente facetadas que parecen poliedros con predominio de caras triangulares y ángulos agudos, lo que es consistente con el desarrollo de la orientación preferencial del cristal (111). El voltamperograma correspondiente en la región de electroreducción de H realizado a $0,1$ V/s en H_2SO_4 $0,5$ M a 25 °C (Fig. 1b) muestra, en comparación con el del Pt policristalino [16], un aumento relativo en la contribución de la corriente de los picos relacionados con átomos de H débilmente unidos, acercándose a la respuesta voltamperométrica de superficies de monocristales de Pt (111).

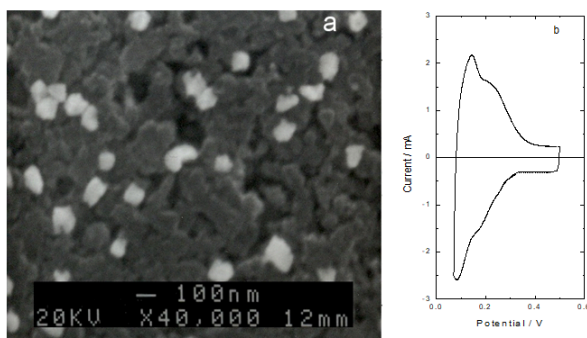


Figura 1. Imagen SEM (a) y voltamperograma a $0,1$ V s $^{-1}$ en H_2SO_4 $0,5$ M a 25 °C (b) de cristalitas de Pt electrodepositadas.

Las imágenes STM obtenidas en las primeras etapas de la electrodeposición de Pt en superficies de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) proporcionaron más información sobre la morfología de la superficie de las cristalitas de Pt a nivel nanométrico. Las imágenes de electrodepósitos de Pt realizados bajo los mismos parámetros repetitivos de potencial de onda cuadrada, mencionados anteriormente, muestran aglomerados de Pt que tienden a formar estructuras triangulares con ángulos agudos, que son característicos de las caras triangulares (111) (Fig. 2). Estos aglomerados se nuclean preferentemente en defectos superficiales de HOPG

[30] y pueden considerarse precursores de grandes cristalitas compactas de Pt de forma poliédrica.

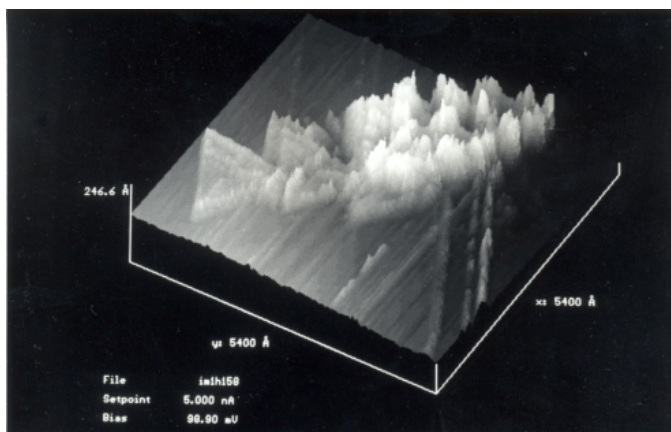


Figura 2. Imagen STM de electrodepósitos de Pt en HOPG bajo tratamiento repetitivo con potencial de onda cuadrada.

Las características de la estructura cristalina de las cristalitas de Pt facetados también se determinaron mediante difracción de rayos X (Fig. 3). Con fines de comparación, en la Fig. 3 se incluye el patrón de difracción correspondiente a una muestra que consta de un 20 por ciento en peso de cristalitas de Pt comerciales soportados sobre carbono Vulcan XC-72 (E-TEK, Inc.). Los picos de difracción para los planos de la red (111) y (200) de la muestra están ubicados en ángulos 2θ de aproximadamente 40 y 46 grados (Fig. 3a), respectivamente, con una relación de intensidad de pico (111) a pico (200) de acuerdo con los datos de difracción de polvo de Pt policristalino estándar. Por otro lado, los difractogramas de rayos X para polvo de cristalitas de Pt altamente facetadas (Fig. 3b), prácticamente muestran solo un pico de difracción (111) con fuerte intensidad, lo que indica el desarrollo de una orientación preferencial con el plano (111) paralelo a la superficie de las cristalitas de Pt.

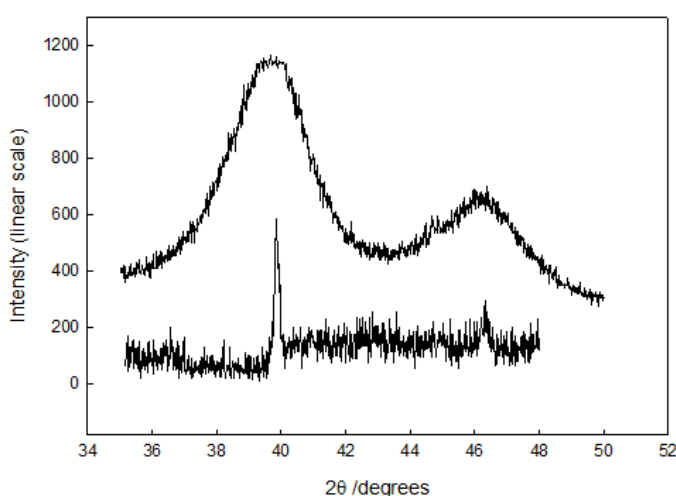


Figura 3. Patrones de XRD de cristalitas de Pt preparadas de forma diferente. (a) Pt soportado sobre carbono; (b) cristalitas de Pt altamente facetadas.

En resumen, la coherencia entre los datos de voltamperometría, SEM-STM y difracción de rayos X nos permite concluir que las cristalitas de Pt altamente facetadas obtenidas mediante electrólisis pulsante consisten predominantemente en caras orientadas (111).

Influencia de las cristalitas de Pt altamente facetadas en el rendimiento de las celdas de combustible PEM de hidrógeno/oxígeno.

Como se mencionó anteriormente, una de las principales limitaciones de las celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno de baja temperatura está asociada con la cinética lenta del electrodo de oxígeno. Para estudiar el efecto de la morfología de la superficie de las cristalitas de Pt en el rendimiento de una celda de combustible PEM de hidrógeno/oxígeno, se probaron dos tipos de electrocatalizadores de Pt/carbono incorporados en electrodos de difusión de gas unidos con teflón: (i) cristalitas de Pt facetadas (111) de área superficial alta electrodepositados sobre sustratos de carbono aplicando un potencial de onda cuadrada repetitivo y, para fines comparativos, (ii) cristalitas de Pt policristalino comerciales soportados sobre carbono Vulcan XC-72, con una carga de metal de aproximadamente 0,2 mg/cm². Los dos electrodos preparados de manera diferente se usaron como cátodos de celdas individuales PEM de hidrógeno/oxígeno que exhiben un área geométrica del electrodo de 4 cm² con una membrana conductora de protones Nafion® 112 (50 μm de espesor). Los ánodos se prepararon según el procedimiento antes descrito. En los experimentos, el gas oxígeno que entraba en la celda estaba seco, mientras que el gas hidrógeno estaba saturado con vapor de agua a 65 °C.

En la Fig. 4 se presentan curvas típicas de densidad de corriente-potencial de celda para celdas individuales PEM de hidrógeno/oxígeno a 60 °C y 1 atm de presión de entrada de gas. En esta figura, las densidades de corriente se refieren al área geométrica del electrodo. A este respecto, debe tenerse en cuenta que no existe una diferencia apreciable entre las áreas superficiales reales de los dos catalizadores de Pt, según lo estimado por las correspondientes cargas voltamperométricas de adsorción de H.

La celda unitaria con cristalitas de Pt facetadas de tipo (111), denominada celda 1, exhibe el potencial de circuito abierto más alto, es decir, 1,08 V. Esto sugiere un aumento en la reversibilidad de la reacción de electrorreducción de oxígeno en este tipo de cristalitas de Pt. Además, en todo el rango de densidad de corriente y, particularmente a bajas densidades de corriente en la región de control activado, los sobrepotenciales en la celda 1 son significativamente menores que los correspondientes a la celda unitaria con cristalitas de Pt policristalino comercial (celda 2).

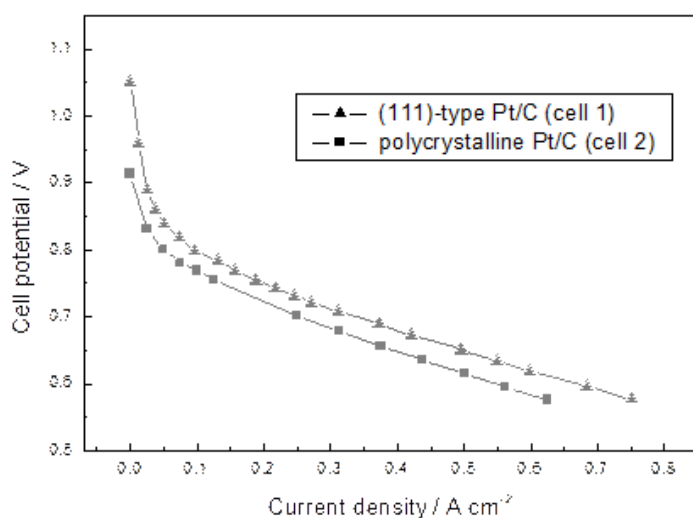


Figura 4. Curvas de potencial de celda vs densidad de corriente para celdas de combustible PEM de hidrógeno/oxígeno con catalizadores de Pt preparados de manera diferente; temperatura: 60 °C; Presión de entrada de gas: 1 atm.

El mejor rendimiento de la celda 1 puede atribuirse a la presencia de cristalitas de Pt facetado de tipo (111) en el cátodo de la celda de combustible, lo que favorece, como se explicó anteriormente, la ruta de los cuatro electrones en el proceso general de electrorreducción del oxígeno al disminuir el efecto de bloqueo de la superficie del electrodo por especies intermedias de peróxido.

2.1.2 Diseño y construcción de prototipos de celdas de combustible

Celdas unitarias

Las celdas de combustible que utilizan membranas de intercambio de protones (PEM) han sido motivo de numerosos estudios a partir de su utilización en las misiones Géminis de la NASA [31, 32]. Dentro de los recientes avances se pueden destacar: i) la transición desde las membranas ácidas de poliestireno sulfonadas hasta las actuales membranas fluorsulfónicas; ii) la reducción de 10 a 100 veces la carga de platino en los electrodos mediante la utilización de nanopartículas cristalinas soportadas en carbón de alta área específica y el impregnado de la capa activa del electrodo con electrolito de conducción protónica; iii) la optimización de la estructura del conjunto electrodo – membrana – electrodo (MEA), que permite llegar a densidades de potencia de 0,5–0,7 W/cm². En base a la tecnología actual se ha diseñado y construido una celda PEM, con los últimos resultados

de la tecnología con electrodos de alta actividad catalítica y se han determinado los parámetros de comportamiento operativo.

Se diseñó y construyó un banco de pruebas para evaluar el comportamiento en operación de la celda de combustible.

El banco de pruebas consta de tres circuitos independientes; uno de hidrógeno, otro de oxígeno y el tercero de agua en equilibrio líquido-vapor.

La inserción del agua en equilibrio líquido-vapor se hace en paralelo, lo que permite el control de las variables operativas para la correcta humidificación de la membrana de Nafion como son el caudal y la temperatura.

Se construyeron ensambles MEA con una superficie geométrica de 7.8 cm^2 , mediante una técnica desarrollada en nuestros laboratorios. Se utilizaron electrodos comerciales de la marca E-Tek con una relación C/Pt del 20% en peso lo que le otorga una carga de 0.4 mg/cm^2 . En las experiencias se varió en forma sistemática la presión de fabricación del ensamble para determinar las mejores condiciones de operación de la celda. Las potencias de celda más altas se alcanzaron con las menores presiones de trabajo (Fig. 5).

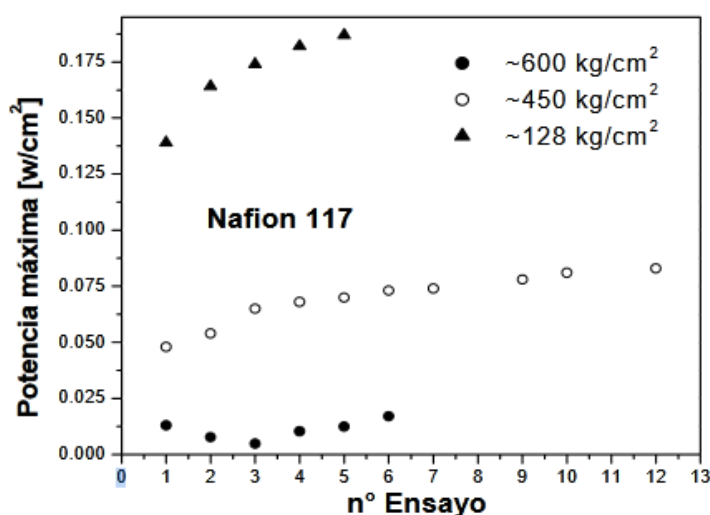


Figura 5. Variación de la respuesta de la celda con la presión de fabricación del MEA.

Otros experimentos realizados tuvieron como objetivo conocer, en primer lugar, si la respuesta de la celda era dependiente del pintado de los electrodos con solución de Nafion (Du Pont) al 5% en una mezcla de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular y agua al 10%, utilizados para la construcción del MEA. Los resultados obtenidos (Fig. 6) muestran que la respuesta de la celda mejora cuando se pintan los electrodos constituyentes del ensamble.

El pintado de los electrodos hace que la impregnación extienda la superficie activa hacia el interior de los mismos, de modo que la superficie en contacto con la membrana se incrementa debido a que un mayor número de cristalitas de platino dispersadas sobre carbón grafitizado Vulcan XC-72 ofrecen un contacto triple con el Nafion y el hidrógeno.

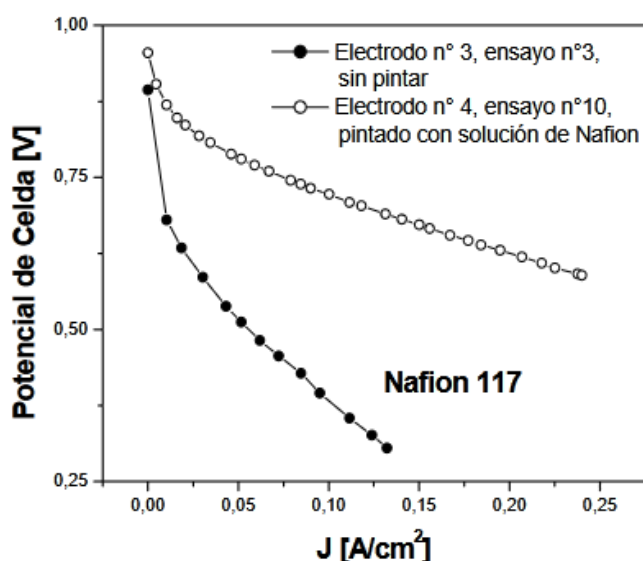


Figura 6. Potencial de celda vs. densidad de corriente. $\text{PH}_2 = \text{PO}_2 = 1 \text{ kg/cm}^2$. $t = 62^\circ \text{C}$.

Una vez establecidas las condiciones de fabricación del MEA, tanto en lo que respecta a la presión de prensado como al pintado de los electrodos, se procedió a la evaluación del comportamiento en operación de la celda de combustible unitaria de hidrógeno/oxígeno utilizando una membrana de Nafion 117 de $180 \mu\text{m}$ de espesor. Se estudió como dato importante para el desempeño de la celda la temperatura óptima de trabajo. Se hicieron experimentos a cuatro temperaturas encontrándose que el mayor rendimiento de la celda se obtenía a 62°C , tal como puede observarse en las Figs. 6 y 7.

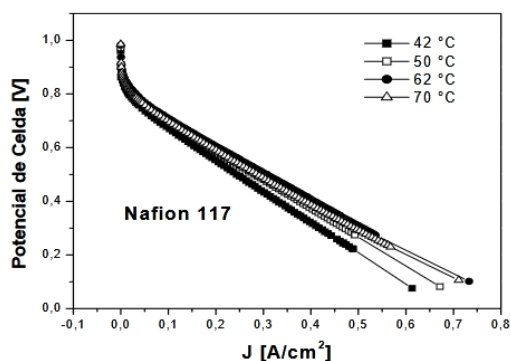


Figura 6. Potencial de celda vs. densidad de corriente a distintas temperaturas. $\text{PH}_2 = \text{PO}_2 = 1 \text{ kg/cm}^2$.

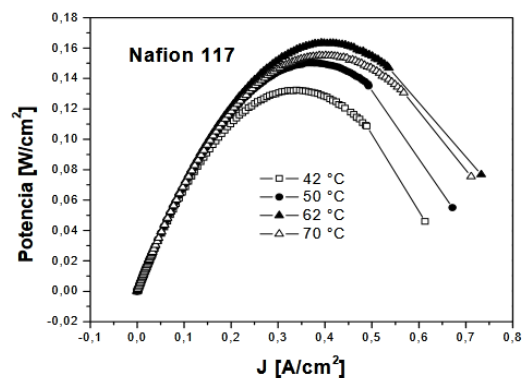


Figura 7. Potencia de celda vs. densidad de corriente a distintas temperaturas. $\text{PH}_2 = \text{PO}_2 = 1 \text{ kg/cm}^2$.

Se estudió también el efecto de la variación de presión de los reactivos y se encontró que la respuesta de la celda aumenta en forma directa con el aumento de la presión (Figs. 8 y 9). Las presiones utilizadas fueron 0.5, 1 y 1.5 kg/cm².

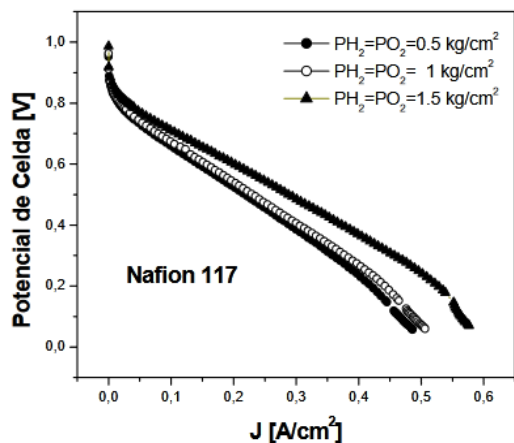


Figura 8. Potencial de celda vs. densidad de corriente. Efecto de la presión de los reactivos. T = 62 °C.

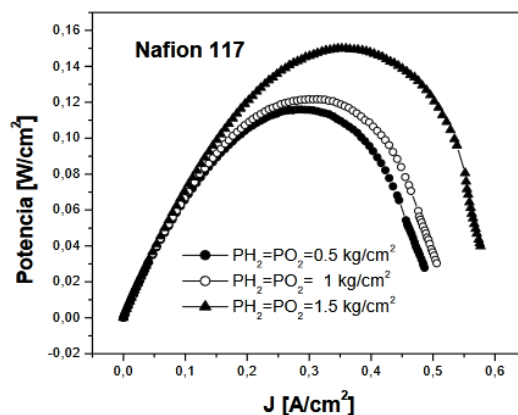


Figura 9. Potencia de celda vs. densidad de corriente. Efecto de la presión de los reactivos. T = 62 °C.

En otros experimentos se estudió la respuesta de la celda con la variación del caudal de los reactivos. En la Fig.10 se muestra la dependencia de la potencia máxima con el caudal de hidrógeno, manteniendo el de oxígeno en 3 l/h.

Los caudales de hidrógeno utilizados fueron 6, 8, 14 y 28 l/h. Se puede observar que a un caudal de 28 l/h se produce una disminución de la potencia máxima. Esto se debe al secado parcial de la membrana, lo cual se traduce en la disminución de la performance.

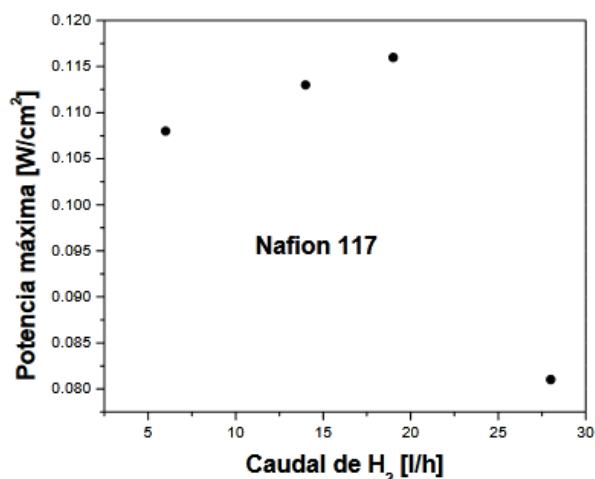


Figura 10. Variación de la potencia máxima de la celda en función del caudal de hidrógeno. PH₂= PO₂= 1kg/cm². T = 62 °C.

El efecto de la variación del caudal de oxígeno se presenta en la Fig. 11. En este caso se observa que el mejor rendimiento se obtiene con un caudal de oxígeno de 3 l/h, a partir del cual se observa una disminución de la potencia máxima para los valores de 4,5, 7 y 14.5 l/h.

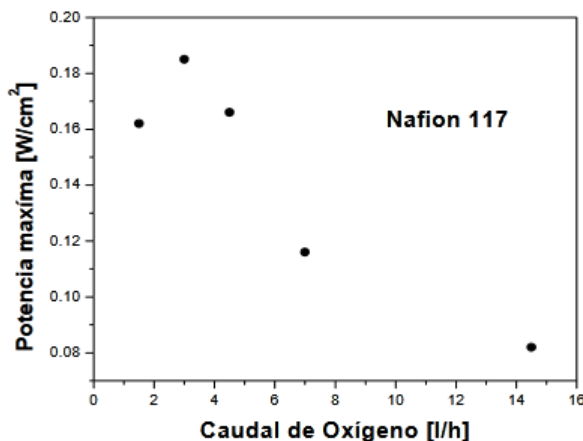


Figura 11. Variación de la potencia máxima de la celda en función del caudal de oxígeno. $P_{H_2}=P_{O_2}= 1 \text{ kg/cm}^2$. $T= 62 \text{ }^\circ\text{C}$.

Este comportamiento se debe al hecho de que la velocidad de producción de agua resulta menor que la correspondiente velocidad de drenado de la misma lo que produce, al igual que en el caso del hidrógeno, el secado de la membrana con el consiguiente aumento de la resistencia óhmica de la celda.

Otro estudio interesante fue la comparación de la respuesta de la celda cuando se utilizan membranas de Nafion de diferentes espesores. La membrana de Nafion es un polímero persulfonado derivado del politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón), que en su estructura tiene ramificaciones con grupos sulfónicos terminales. Dicho polímero tiene la particularidad de que al humidificar convenientemente se comporta como conductor de protones, lo que lo hace ideal para su utilización como electrolito para las celdas de combustible.

Es sabido que la resistencia de la membrana es función directa del espesor; los tres espesores de membrana más frecuentemente utilizados en este tipo de celda de combustible son los siguientes: Nafion 117, de 180 μm ; Nafion 115 de 120 μm y, finalmente, Nafion 112 de 50 μm .

Se ensayaron ensambles con membranas de espesores diferentes, cuyos comportamientos se presentan en las Figs.12 y 13. En la misma puede observarse la marcada diferencia de prestación de la celda con el espesor de la membrana utilizada, en tanto resulta claramente evidenciado que la membrana 112 presenta una mejor performance que las otras.

Debe señalarse, sin embargo, que el mejor desempeño de la membrana 112 se contrapone con su mayor fragilidad, por lo que la decisión sobre el tipo de membrana a utilizar queda reducida a una relación de compromiso entre la prestación y su fragilidad. De este modo, para un uso intensivo, la membrana 115 aparece como la más apropiada por su mayor vida útil.

Figura 12. Potencial de celda vs. densidad de corriente. Efecto del espesor de la membrana. $\text{PH}_2 = \text{PO}_2 = 1 \text{ kg/cm}^2$. $T = 62^\circ \text{C}$.

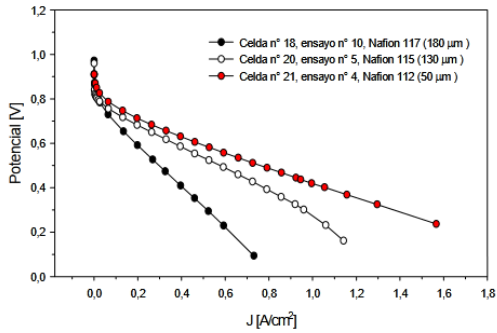
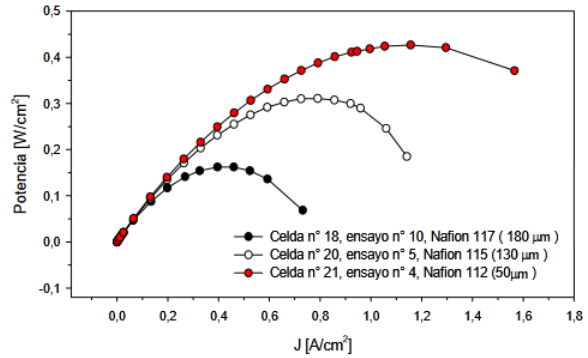


Figura 13. Potencia de celda vs. densidad de corriente. Efecto del espesor de la membrana. $\text{PH}_2 = \text{PO}_2 = 1 \text{ kg/cm}^2$. $T = 62^\circ \text{C}$.



Celdas multimódulos

En base a la experiencia previa en celdas unitarias, se ha diseñado y construido un prototipo de celda de combustible multimódulo (stack), del cual se presenta un esquema 3D en la figura 14.

El stack consta de dos placas de acero inoxidable tipo 316 y de varias placas de grafito de alta conductividad eléctrica. Las placas de acero permiten el alojamiento de resistencias calefactoras y de acoples rápidos para la entrada de los gases (hidrógeno y oxígeno), además de integrar la estructura mecánica del stack. Las placas de grafito actúan como distribuidoras de gas y colectoras de corriente.

La placa dibujada a la derecha de la figura 1 es una placa de tipo bipolar. El stack es de diseño modular, por lo cual se pueden intercalar placas bipolares sucesivas en virtud de aumentar su prestación. Las placas delgadas de color blanco en la misma figura corresponden a sellos neumáticos que actúan también como aisladores eléctricos entre placas.

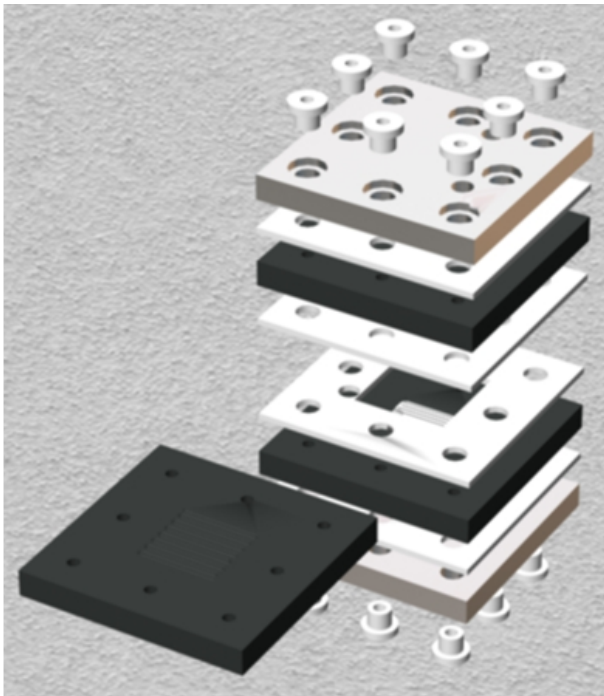


Figura 14. Esquema de la celda de combustible multimódulo.

El banco de prueba consta de tres circuitos independientes: uno de hidrógeno, otro de oxígeno, y el tercero de agua en equilibrio líquido-vapor que se inserta en la corriente de hidrógeno, lo que permite la correcta humidificación de la membrana de intercambio de protones. El banco se completa con manómetros y caudalímetros para cada una de las corrientes de reactivos.

La corriente resultante de la mezcla generada entre la corriente de hidrógeno con la del agua en equilibrio líquido-vapor entra a la celda de combustible circulando por el distribuidor de gases. La corriente de salida, compuesta por el hidrógeno no consumido y el vapor de agua, es enfriada en un condensador.

El banco se completa con un voltímetro para medir el potencial de celda, un shunt de resistencia conocida para medir en forma indirecta la corriente eléctrica generada por la celda, y un dispositivo electrónico (diseñado y construido en nuestro laboratorio) que actúa como carga virtual.

El electrolito de polímero sólido utilizado fue una membrana de Nafion® 112 (Dupont) de 50 micrones de espesor. La selección de la membrana se realizó en base a estudios comparativos previos en una celda de módulo unitario, que mostraron cómo la utilización de Nafion® 112 minimiza las pérdidas por caída óhmica. Los electrodos de carbón-PTFE-platino, y los ensambles electrodos-membrana, se construyeron con la técnica ya descrita, ofreciendo una superficie geométrica de 9 cm^2 con una carga de platino de $0,4 \text{ mg/cm}^2$. La temperatura de operación de la celda se mantuvo a 62°C .

Se evaluó la performance del stack prototipo bajo las condiciones óptimas de funcionamiento determinadas previamente en la celda de módulo unitario. La metodología de trabajo adoptada consistió en la determinación de las características potencial-corriente partiendo del prototipo con placas monopolares, al que se le intercaló placas bipolares en ensayos sucesivos.

La figura 15 muestra la variación del potencial de celda con el drenaje de corriente para la celda unitaria de placas monopolares, y el stack de placas monopolares y bipolares con 2, 3 y 4 módulos.

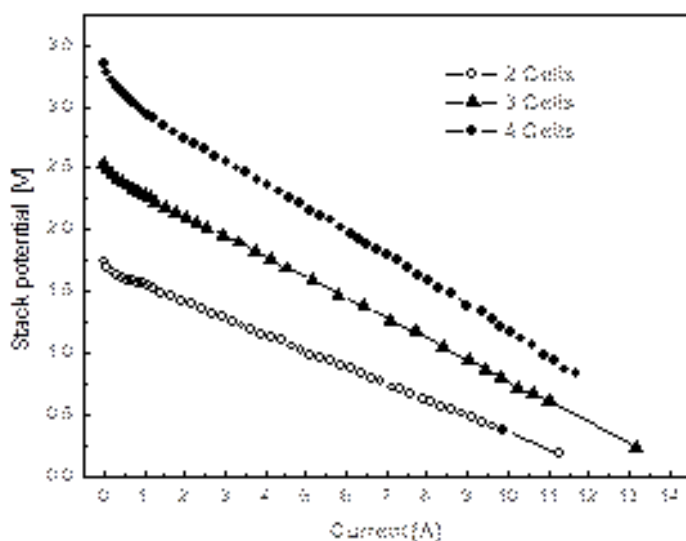


Figura 15. Variación del potencial de celda con la densidad de corriente para el stack con diferente número de módulos.

Se puede observar que el potencial de circuito abierto del prototipo aumenta con el número de módulos desde 0,9 V (módulo unitario) hasta ca. 3,4 V (stack de 4 módulos).

Por otra parte, en el módulo unitario, a un potencial de operación de 0,5 V, se alcanzan corrientes del orden de 5 A. A su vez, en el stack de 4 módulos, a potenciales de 1,0 V y 2,0 V, se alcanzan corrientes del orden de 11,0 A y 6,0 A, respectivamente.

En la figura 4 se observa también la dependencia lineal del potencial de celda con el drenaje de corriente a valores de densidades de corriente superiores a aproximadamente 1 A, lo que indica el control óhmico del sistema. La resistencia óhmica varía desde 0,75 a 1,75 ohmios para el módulo unitario y el stack de 4 módulos, respectivamente.

Se determinó la dependencia de la potencia del stack con el drenaje de corriente. En la figura 16 se representan las potencias del módulo unitario y del stack en función de la corriente drenada.

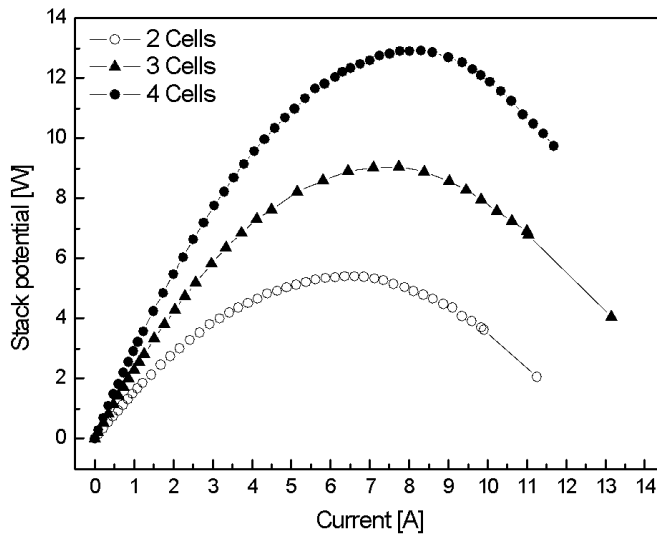


Figura 16. Variación de la potencia con la densidad de corriente para el stack con diferente número de módulos.

La potencia máxima aumenta desde 2 W (4,5 A) para el módulo unitario hasta ca. 13 W (8 A) para el stack de 4 módulos (Figura 17).

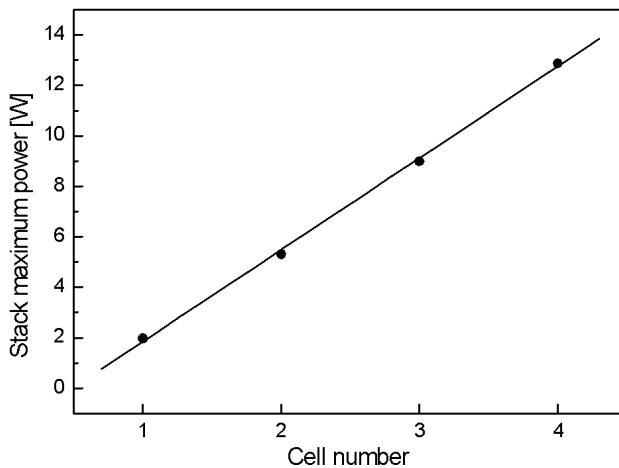


Figura 17. Variación de la potencia máxima de celda para el stack con diferente número de módulos.

A drenajes de corriente superiores a los correspondientes a las potencias máximas, el efecto de los sobrepotenciales de concentración generados determinan una caída de la potencia de la celda (Figura 16).

La evaluación del comportamiento en operación del módulo unitario y del stack mostró un comportamiento satisfactorio, tanto de las placas bipolares, como de los ensambles electrodo-membrana-electrodo, alcanzando así potencias del orden de ca. 13 W a un potencial de operación de 1,6 V, con el stack de 4 módulos.

Los resultados obtenidos muestran que la principal pérdida de energía está relacionada con la caída óhmica generada al aumentar el número de ensambles electrodo-membrana-electrodo, por lo cual se trabaja actualmente en la minimización de estas pérdidas mediante mejoras en el diseño de la celda y en el sistema de humidificación de las membranas.

2.2 Desarrollo de almacenadores de hidrógeno en base a hidruros metálicos.

Uno de los mayores desafíos que presenta el uso del hidrógeno como combustible sintético es su almacenamiento. El caso de aplicaciones móviles (p.ej.: vehículos eléctricos) es el más complejo, ya que se requiere su almacenamiento en estructuras livianas. Para el caso de aplicaciones estacionarias (generación descentralizada) el peso no es un obstáculo y puede almacenarse en estructuras sólidas en forma de hidruros metálicos con una reducción importante de los costos por compresión.

Con respecto al almacenamiento, en el grupo de trabajo se ha estado trabajando en cooperación con el Centro Atómico Bariloche de la CNEA en el desarrollo de aleaciones metálicas absorbedoras de hidrógeno, y en el diseño de almacenadores y el acoplamiento con celdas de combustible.

La formación y descomposición de hidruros es un proceso reversible que implica una gran cantidad de calor de reacción. Por lo tanto, es importante considerar las condiciones de transferencia térmica del hidruro metálico al medio ambiente, y viceversa, para mejorar la eficiencia del proceso de sorción de hidrógeno [33]. Así, el contenedor de hidruro metálico debe diseñarse cuidadosamente para mejorar el proceso de transferencia de intercambio de calor. La baja conductividad térmica efectiva, inherente del polvo de hidruro, combinada con el alto calor de la reacción de deshidruración/hidruración, hace necesario impulsar el calor de manera conveniente para reducir el tiempo de reacción a límites prácticos [34, 35]. Para ello, es posible aumentar la conductividad térmica efectiva añadiendo un aglutinante conductor, o utilizando superficies extendidas. Considerando esta última opción, el uso de aletas orientadas perpendicularmente a la superficie externa del contenedor de hidruro metálico asegura un flujo de calor directo más eficiente en dirección radial disminuyendo los gradientes térmicos, tal y como se demostró en un estudio experimental realizado recientemente en nuestro laboratorio en un recipiente cilíndrico lleno de hidruro AB_5H_6 , provisto de aletas internas y externas [36].

Las aleaciones formadoras de hidruro seleccionadas para llenar el dispositivo de almacenamiento de hidrógeno fueron $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$, y $MmNi_5$, aleaciones metálicas de tipo AB_5 , que es una variante de $LaNi_5$, donde Mm significa "mischmetal", una mezcla de tierras raras (56% Ce, 18% La, 13% Nd, 5% Pr, 2% Fe, 2% Y y 4% otras tierras raras). Las propiedades fisicoquímicas de equilibrio de estos materiales tipo AB_5 formadores de hidruros se determinaron mediante mediciones de isothermas de presión-composición (Fig. 18) en un equipo tipo Sievert portátil y completamente automático, a los efectos de elegir

una aleación de alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, bajo peso, larga vida útil, y baja presión de equilibrio por cuestiones de seguridad.

La aleación de metal absorbe hidrógeno formando el hidruro AB_5H_6 que tiene una presión de equilibrio de 350 kPa a 20 °C, que lo hace adecuado tanto para alimentar una celda de combustible PEM de H_2 /aire, como para cargarse directamente desde un electrolizador de agua a baja presión sin necesidad de dispositivos adicionales de compresión.

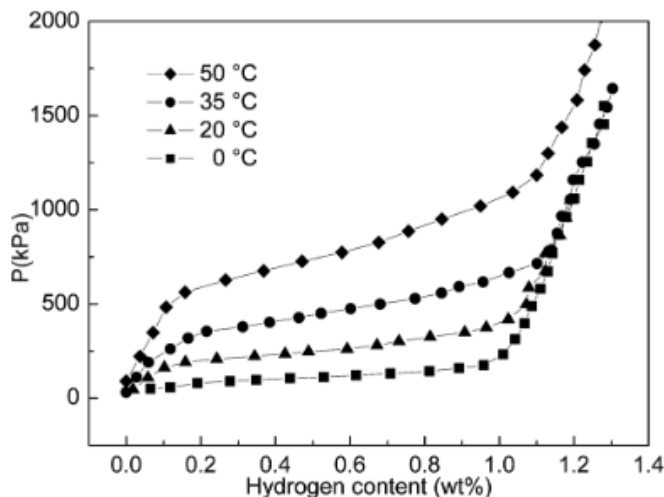


Figura 18. Isotermas P-C para la aleación $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$

El contenedor de hidruro metálico utilizado está hecho de acero inoxidable 304 L y tiene aletas internas y externas de aluminio para ayudar a la conducción de calor durante el proceso de sorción de hidrógeno (Fig. 19). Las dimensiones del contenedor son: 50 mm de diámetro exterior, 2 mm de espesor de pared, y 200 mm de longitud.

Este tiene una brida sellada con junta tórica en el extremo superior, un filtro de cobre sinterizado, un transductor de presión, una válvula de cierre y un conector National Pipe Thread de 1/4 de pulgada. Las aletas internas son discos recortados en lámina de aluminio de 0,06 mm de espesor que se ubican en el interior del contenedor, perpendicularmente a su eje, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 20. Tienen un orificio central que ayuda a su posicionamiento mediante una guía de centrado. Se montan mientras se carga el recipiente con el polvo de aleación que forma hidruro, de modo que se forma una pila de 60 capas tipo sándwich (lámina/hidruro/lámina) de aproximadamente 2 mm de ancho. Para permitir el paso del hidrógeno los discos tienen orificios tipo punción con una densidad de unos 15 orificios cm^{-2} . El radio de los discos es 2 mm mayor que el radio interno del cilindro, y se aplica un pliegue de 90 grados a esta porción adicional de radio alrededor del borde, de modo que cuando los discos se insertan dentro del contenedor hagan mejor contacto con su superficie de la pared interna.

Al mismo tiempo, la parte plegada define el ancho de las capas de aleación manteniendo la distancia entre discos consecutivos. Por lo tanto, las aletas internas contribuyen no sólo a conducir el calor en la dirección radial, sino que también ayudan a mantener el polvo de hidruro metálico confinado de alguna manera en el espacio entre las aletas, disminuyendo así la compactación del polvo. La guía de centrado fabricada en tubo de cobre permite la inserción de un delgado tubo de acero inoxidable

con extremo cerrado, soldado a la brida de la tapa superior, para la medición de la temperatura del hidruro metálico en el eje central del recipiente, mediante medio de un termopar. Por otro lado, 16 aletas longitudinales externas de 30 mm de ancho y 150 mm de largo, hechas de disipadores de calor estándar, están unidas mecánicamente a la superficie del contenedor (Fig. 19). El acumulador de hidrógeno se cargó inicialmente con 500 g de una aleación metálica formadora de hidruro, dejando un volumen libre de aprox.



un 25% del volumen total debido a la expansión que sufre la aleación durante el proceso de carga [18]. Después de la carga completa de hidrógeno, la capacidad nominal de almacenamiento de hidrógeno del contenedor de 70 L (20 °C y 101,3 kPa= 1 atm) es suficiente para aprox. 140 minutos de funcionamiento de una celda de combustible de aire/H₂ de 50 W [36].

Figura 19. Almacenador de hidrógeno con controlador de flujo másico.

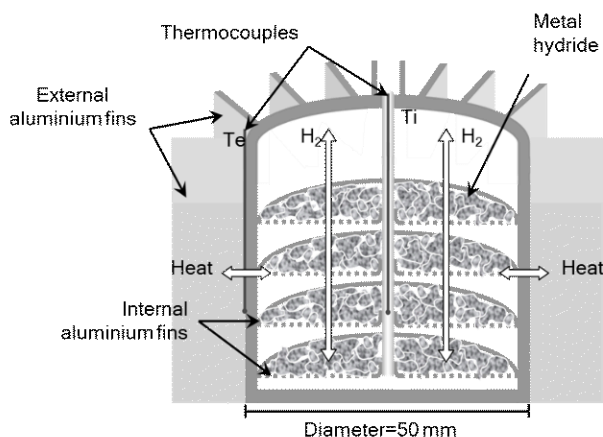


Figura 20. Esquema del lecho de hidruro metálico. T_e = temperatura de la pared externa del recipiente. T_i = temperatura del lecho de hidruro.

Para los experimentos, el contenedor de hidruro metálico se conectó a la celda de combustible mediante un controlador digital de flujo másico calibrado con hidrógeno (Sierra Smart-Trak 2 Serie 100, figura 19), y la presión del hidrógeno se midió usando un transductor de presión Omega PX603. Un ventilador de Delta Electronics (92,92 mm, 12 V-1 A y flujo de aire máximo de $3,1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ a 4800 rpm) empuja aire a través de la celda de combustible, proporcionando oxígeno para la reacción electroquímica, y entregando el flujo de aire necesario para enfriar la celda y de esta manera mantenerla a la temperatura óptima para cada potencia. En la mayoría de las situaciones, el requisito de flujo de refrigerante supera con creces la demanda de flujo de oxidante.

Se utilizó un módulo de carga electrónica Agilent N3304A, 60 V-60 A para obtener el drenaje de corriente deseado, y las temperaturas se midieron utilizando termopares tipo K (Fluke 189). Los experimentos consistieron en monitorear la dependencia temporal de la presión dinámica del hidrógeno [41] que se midió a la salida de la unidad de almacenamiento durante las descargas de hidrógeno a caudales fijos, y a una temperatura ambiente exterior constante (T_s). Al mismo tiempo, también se midieron las temperaturas en el centro del contenedor cargado con hidruro metálico (T_i), y en su pared externa (T_e) a lo largo de la descarga de hidrógeno utilizando termopares.

Las mediciones de descarga de hidrógeno se realizaron tras un proceso previo de carga de hidrógeno con hidrógeno de alta pureza (99,999%) a 2500 kPa. El recipiente se consideró completamente cargado cuando se detuvo el flujo de hidrógeno y el recipiente recuperó su temperatura ambiente inicial (20°C), que había aumentado debido a la reacción exotérmica de absorción de hidrógeno.

Para las descargas de hidrógeno se estableció un caudal (indicado por J) constante dentro del rango de $0,5$ a 5 L/min^{-1} en condiciones ambientales (20°C y $101,3 \text{ kPa}$). Por otra parte, con respecto al flujo de oxidante a través de la celda de combustible, la tasa estequiométrica se define como el flujo de aire requerido para proporcionar el número exacto de moléculas de oxígeno para completar la reacción de la celda de combustible hacia una corriente determinada. A una temperatura ambiente de 20°C , el requisito de flujo de aire de refrigeración excede el requisito de estequiometría del oxidante, pero esto no causa pérdida de rendimiento. También hay que señalar que, para cada potencia entregada para la celda de combustible, la temperatura de funcionamiento se seleccionó según las recomendaciones del fabricante.

Se han realizado numerosas investigaciones relacionadas con dispositivos de almacenamiento de hidrógeno combinados con celdas de combustible [37-38]. Algunos investigadores enfatizan la importancia de utilizar el calor de escape residual de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) de H_2 /aire en un contenedor de hidruro metálico para aumentar la presión de equilibrio del hidruro y, por lo tanto, mejorar la eficiencia de la recuperación de hidrógeno almacenado [39, 40].

Se presenta un nuevo diseño para un sistema de celda de combustible y almacenador de hidrógeno acoplado térmicamente, donde el calor producido durante el funcionamiento de la celda de combustible PEM de H_2 /aire se utiliza para mejorar la liberación de hidrógeno del contenedor de hidruro metálico. El nuevo diseño implica una disposición vertical del dispositivo de almacenamiento de hidrógeno y el uso del aire de escape de la celda de combustible como fluido de transferencia de calor, en lugar de circuitos de circulación de agua utilizados en la mayoría de los sistemas acoplados térmicamente [38, 40] que requieren energía adicional para bombas de agua, electroválvulas y sistemas de control. Se evalúa el desempeño del sistema térmicamente integrado bajo diferentes condiciones de operación. Vale la pena señalar que, sin interacción térmica, no es posible utilizar toda la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del prototipo debido al enfriamiento del contenedor de hidruro metálico durante el suministro de hidrógeno.

Las mediciones de descarga de hidrógeno se llevaron a cabo en diferentes condiciones de intercambio de calor entre el contenedor de hidruro metálico, y el ambiente externo:

(i) Convección natural: el contenedor se expone al aire a temperatura ambiente (T_s) sin interacción térmica con la celda de combustible. Este caso se denomina condición WTI.

(ii) Convección forzada: la corriente de aire de escape caliente de la celda de combustible se conduce hacia las aletas de aluminio del contenedor para aumentar la temperatura del hidruro metálico dentro del contenedor y, por lo tanto, la cinética de deshidratación y la presión de equilibrio dinámico. Esta situación se logra mediante el aire empujado por un ventilador ubicado aguas arriba de la celda de combustible (Fig. 21). Este caso se denomina contenedor de hidruro metálico con interacción térmica con la celda de combustible, y se denota como condición TI. La temperatura del aire de escape de la celda de combustible es similar a la temperatura óptima de trabajo de la misma (T_c) para una potencia de funcionamiento determinada, según lo especificado por el fabricante, y la velocidad del aire alrededor del contenedor varía entre $0,05$ y $0,5 \text{ m s}^{-1}$.

En todos los casos, el contenedor de hidruros se encontraba en posición vertical, según el diseño de aletas externas.

Todas las mediciones de descarga de hidrógeno se detuvieron según el criterio de corte adoptado, el cual consiste en evitar que la presión sea inferior a 107 kPa , presión mínima de funcionamiento de la celda de combustible, que evita la entrada de gases atmosféricos al contenedor.

Para evaluar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del contenedor, se midió la masa de hidrógeno absorbida durante el proceso de carga empleando el controlador de flujo másico. Como resultado, los valores de masa de hidrógeno cargado y descargado fueron consistentes, y estuvieron de acuerdo con la capacidad de almacenamiento nominal del contenedor. Esto también implica que cualquier cantidad residual de hidrógeno que quede en los espacios vacíos de la aleación después del proceso de descarga es insignificante en comparación con la cantidad total de hidrógeno desorbido.

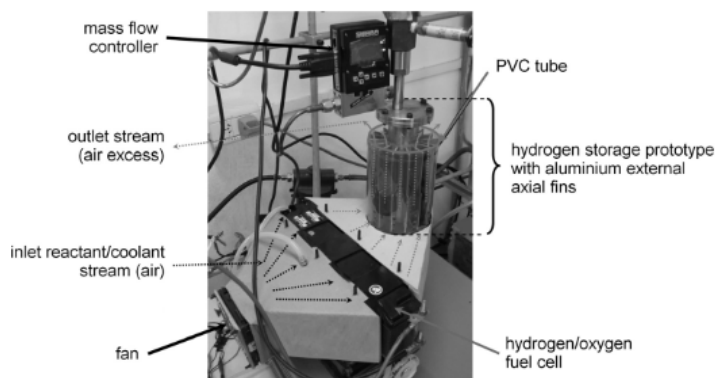


Figura 21. Sistema de celda de combustible y almacenador de hidrógeno en condición TI.

Velocidad de descarga de hidrógeno a $0,5 \text{ L min}^{-1}$.

Se evaluó el efecto del acoplamiento térmico de la celda de combustible sobre el rendimiento del recipiente de hidruro metálico, y se compararon sus resultados con los obtenidos en el mismo recipiente sin interacción térmica de la celda de combustible. Por lo tanto, el contenedor de hidruro metálico se probó inicialmente para determinar un caudal de desorción de hidrógeno de acuerdo con su condición de diseño, es decir, $0,5 \text{ L min}^{-1}$ en aire en condiciones ambientales ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $101,3 \text{ kPa}$). También, se realizaron pruebas adicionales a 1, 2, 4 y 5 L min^{-1} , con el fin de caracterizar el comportamiento del prototipo del dispositivo de almacenamiento en condiciones de servicio pesado.

En la Fig. 22 se muestran las gráficas de la presión dinámica del hidrógeno (P), como también las temperaturas del contenedor (T_e y T_i) y de la celda de combustible (T_c) en función del tiempo correspondientes a descargas a $0,5 \text{ L min}^{-1}$. Las mediciones se llevaron a cabo con el contenedor, ya sea en aire a $T_s = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (convección natural, condición WTI), Fig. 22 (a), o expuesto a la corriente de aire caliente de escape de la celda de combustible a $T_c = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (convección forzada, condición TI), Figura 22 (b). La temperatura de la celda de combustible corresponde a la temperatura óptima recomendada por el fabricante para esta condición, es decir, $i = 6 \text{ A}$ a $7,3 \text{ V}$ ($P_w = 44 \text{ W}$) [21].

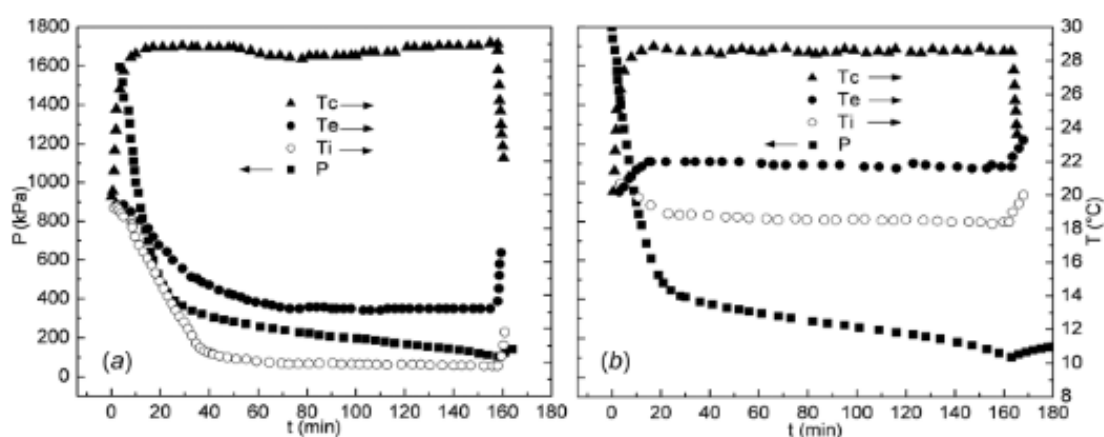


Figura 22. Temperatura de la celda de combustible (T_c), temperatura de la pared externa (T_e), temperatura interna (T_i) y presión de hidrógeno (P) en el recipiente de hidruro en función del tiempo para $J_{H_2} = 0,5 \text{ L min}^{-1}$: (a) condición WTI y (b) condición TI.

Las temperaturas finales interna y externa del recipiente son más bajas en el caso (a) que en el caso (b), pero en ambos casos se desorbe la misma cantidad de hidrógeno a pesar de una pequeña disminución de la presión dinámica.

Una característica general de las curvas P versus tiempo es la caída abrupta de presión inicial correspondiente, principalmente, a la liberación del gas hidrógeno comprimido dentro del recipiente. Esto sucede hasta que se logra una disminución suave de la presión, lo que constituye una “meseta dinámica”, debido a la descomposición de los hidruros metálicos. [41]. Esta parte de la curva es la más afectada por el cambio de temperatura del hidruro metálico.

La cantidad de hidrógeno recuperado y almacenado como hidruro metálico se puede estimar calculando la cantidad de gas liberado a lo largo de la meseta dinámica. Por lo tanto, considerando que la meseta se extiende desde aproximadamente 20 a 160 min, el hidrógeno recuperado que fluye a $0,5 \text{ L min}^{-1}$ durante 140 min es ca. 70 L, tanto para condiciones WTI como para TI.

Se puede observar que las curvas de descarga correspondientes a los casos WTI y TI casi se superponen, liberando prácticamente la misma cantidad de hidrógeno.

Velocidad de descarga de hidrógeno a 2 L min^{-1} .

Las gráficas de la presión dinámica del hidrógeno (P), y las temperaturas del recipiente de hidruro metálico (T_e y T_i) y de la celda de combustible (T_c) en función del tiempo, correspondientes a descargas de hidrógeno a 2 L min^{-1} , se muestran en la Fig. 23. Las mediciones se llevaron a cabo con el recipiente en aire a $T_s = 20^\circ\text{C}$ (condición WTI) (Fig. 23 (a)) o, expuesto a la corriente de aire de escape caliente de la celda de combustible a 37°C (condición TI) (Fig. 23 (b)). La temperatura de la celda de combustible es la misma en las Figs. 23 (a) y 23 (b), es decir, $T_c = 37^\circ\text{C}$, y corresponde a la temperatura óptima recomendada por el fabricante para esta condición, a saber, $i = 24 \text{ A}$ a $6,8 \text{ V}$ ($P_w = 163 \text{ W}$).

Las temperaturas interna y externa finales del recipiente de hidruro metálico a la presión de corte son aproximadamente 14°C más bajas en el caso (a) que en el caso (b). En la primera parte de las curvas, la zona de liberación de hidrógeno comprimido es similar en todas las pruebas realizadas, pero hay una disminución más pronunciada en P, y un acortamiento en la longitud de la meseta dinámica para la condición WTI. Por lo tanto, en el caso (a) se desorbe una menor cantidad de hidrógeno porque la meseta dinámica del hidruro alcanza la presión de corte antes de que se desorba todo el hidrógeno almacenado. La cantidad recuperada de hidrógeno almacenado como hidruro metálico se puede estimar a partir de la meseta, considerando la duración de la descarga de hidrógeno de 4,5 a 26 minutos (Fig. 23 (a)). En este caso (condición WTI), la cantidad de hidrógeno recuperado que fluye a 2 L min^{-1} durante 21,5 min es ca. 43 L. En condiciones de TI la meseta se extiende de 3 a 38 minutos (Fig. 23 (b)), alcanzando una recuperación de hidrógeno de 70 L, es decir, la cantidad total de hidrógeno almacenado. Esto implica que la recuperación de hidrógeno es un 65 % mayor en el caso (b) que en el caso (a) debido a un mayor intercambio de calor entre la pared del contenedor de hidruro, y el aire de escape forzado de la celda de combustible a 37°C . Este comportamiento puede entenderse en términos de la mayor disminución de la temperatura del hidruro metálico dentro del recipiente durante la desorción de hidrógeno, en el caso (a) se debe a una transferencia de calor menos eficiente, lo que da lugar a una disminución más rápida de la meseta de presión dinámica y, por lo tanto, a una llegada más temprana a la presión de corte (Fig. 23 (a))

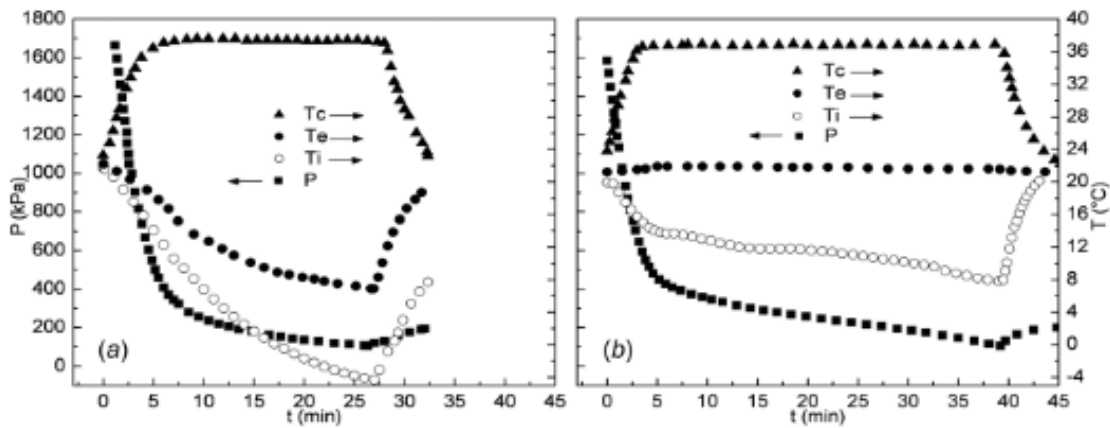


Figura 23. Temperatura de la celda de combustible (T_c), temperatura de la pared externa (T_e), temperatura interna (T_i) y presión de hidrógeno (P) en el recipiente de hidruro en función del tiempo para $J_{H_2} = 2 \text{ L min}^{-1}$: (a) condición WTI y (b) condición TI.

Velocidad de descarga de hidrógeno a 4 L min^{-1} .

En la Fig. 24 se muestran las gráficas de la presión dinámica del hidrógeno (P), de las temperaturas del contenedor (T_e y T_i), y de la celda de combustible (T_c) en función del tiempo correspondientes a descargas de hidrógeno a 4 L min^{-1} . Las mediciones se llevaron a cabo con el recipiente de hidruro metálico en aire a $T_s = 20 \text{ °C}$ (condición WTI) (Fig. 24 (a)) o, expuesto a la corriente de aire caliente de escape de la celda de combustible (Fig. 24 (b)) a 52 °C (condición TI). La temperatura de la celda de combustible es la misma en ambos casos y corresponde a la temperatura óptima ($T_c = 52 \text{ °C}$) recomendada por el fabricante para esta condición, es decir, $i = 45 \text{ A}$ a $6,2 \text{ V}$ ($P_w = 280 \text{ W}$).

Las temperaturas interna y externa finales del recipiente de hidruro a la presión de corte son aproximadamente 18 °C más bajas en el caso (a) que en el caso (b), por lo que en el caso (a) se desorbe menos cantidad de hidrógeno porque la meseta dinámica del hidruro alcanza la presión de corte antes de que se desorba todo el hidrógeno almacenado.

Como en los casos mencionados anteriormente, la primera parte de las curvas (zona de hidrógeno comprimido) es similar, pero nuevamente se observan cambios importantes en la meseta dinámica. El cambio es más pronunciado para el caso del WTI, como se esperaba, debido a la menor eficiencia de transferencia de calor a través de la pared del contenedor por convección de aire natural, que por aire forzado en el caso del TI. La cantidad de hidrógeno recuperado y almacenado como hidruro metálico en el caso (a), condición WTI, que fluye a 4 L min^{-1} durante 6 min, es *ca.* 24 L, y en el caso (b), condición TI, es igual a 62 L. Esto implica un aumento del 160 % en la cantidad de hidrógeno recuperado debido a un mayor intercambio de calor entre el contenedor de hidrógeno, y la corriente de aire de escape forzado de la celda de combustible a 52 °C en el caso (b), que en el caso (a) bajo condición WTI.

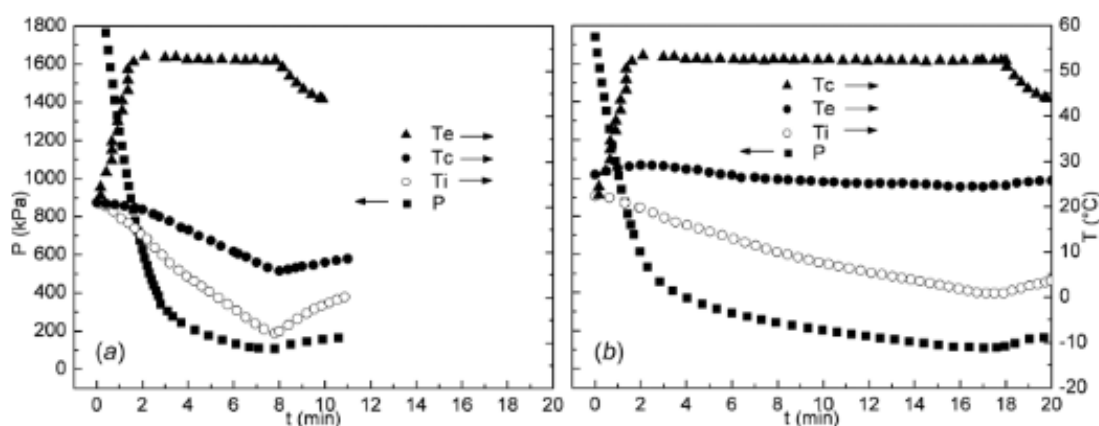


Figura 24. Temperatura de la celda de combustible (Tc), temperatura de la pared externa (Te), temperatura interna (Ti) y presión de hidrógeno (P) en el recipiente de hidruro en función del tiempo para $J_{H_2} = 4 \text{ L min}^{-1}$: (a) condición WTI y (b) condición TI

Cuando el recipiente de hidruro metálico en aire a 20°C entrega hidrógeno a $0,5 \text{ L min}^{-1}$ bajo la condición WTI, Ti y Te alcanzan valores constantes, lo que indica que la cantidad de calor requerida para el proceso de deshidruración es proporcionada por la transferencia de calor desde el ambiente exterior. Por lo tanto, tomando el cambio de entalpía relacionado con la descomposición del hidruro $\Delta H = 24,8 \text{ kJ mol}_{H_2}^{-1}$ [42], el calor involucrado por unidad de tiempo durante la descarga de hidrógeno a $0,5 \text{ L min}^{-1}$ ($2,1 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$) es $31,25 \text{ kJ h}^{-1}$ ($8,6 \text{ W}$). En estas condiciones, la celda de combustible entrega 6 A a $7,3 \text{ V}$, es decir, 44 W , y el calor por unidad de tiempo generado por la irreversibilidad de las reacciones de la celda de combustible alcanza los 31 W (para una eficiencia de la celda de combustible, ϵ , del $58,6\%$), mientras que sólo se requieren $8,6 \text{ W}$ para mantener constante la temperatura del dispositivo de almacenamiento de hidrógeno.

El calor por unidad de tiempo requerido para el proceso de deshidruración (Q_d), y el calor por unidad de tiempo generado en la celda de combustible (Q_{fc}) en función del caudal de hidrógeno, se muestran en la Fig. 25. En la figura, también se representan datos adicionales a 1 y 5 L min^{-1} . Se puede observar que para un caudal de hidrógeno de 2 L min^{-1} el valor Q_d requerido es $34,5 \text{ W}$, mientras que Q_{fc} es 137 W cuando la celda de combustible entrega 24 A a $6,8 \text{ V}$, es decir, 163 W ($\epsilon = 54,5\%$). Asimismo, para un caudal de hidrógeno de 4 L min^{-1} , el valor Q_d requerido es 69 W , mientras que Q_{fc} es 283 W cuando la celda de combustible entrega 45 A a $6,2 \text{ V}$, es decir, 280 W ($\epsilon = 50\%$).

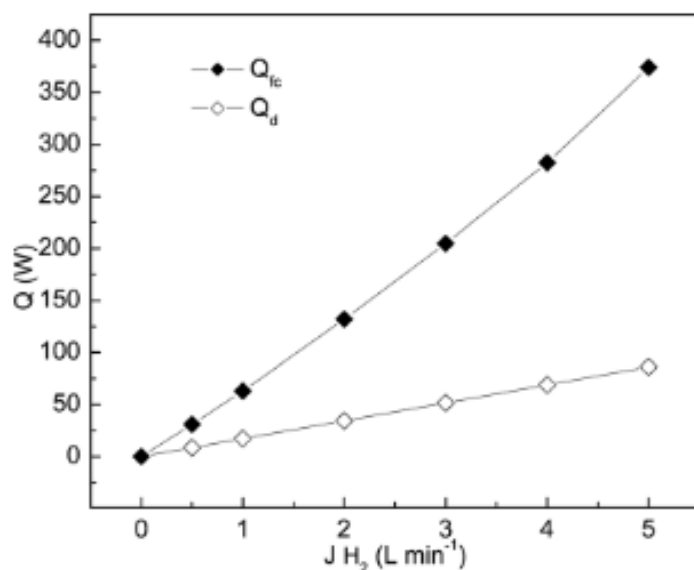


Figura 25. Calor del proceso de deshidruración (Q_d) y calor generado en la celda de combustible (Q_{fc}) por unidad de tiempo versus caudal de hidrógeno (J_{H_2})

De estos resultados se deduce que la cantidad de calor generada por la celda de combustible en todos los caudales de hidrógeno es aproximadamente cuatro veces mayor que el calor requerido para recuperar todo el hidrógeno almacenado en el recipiente mediante el proceso de deshidruración, lo que concuerda con datos de literatura que se han referido sobre una celda PEM refrigerada por agua [38, 40] en lugar de una celda PEM refrigerada por aire, como en nuestro caso. Por lo tanto, temperaturas de operación más altas del contenedor de hidruro metálico permiten mantener la presión dinámica por encima del valor de corte durante más tiempo, permitiendo la recuperación de todo el hidrógeno almacenado disponible, como se puede inferir en el gráfico de la presión dinámica de hidrógeno del contenedor de hidruro metálico, versus masa de hidrógeno liberado (Fig. 26).

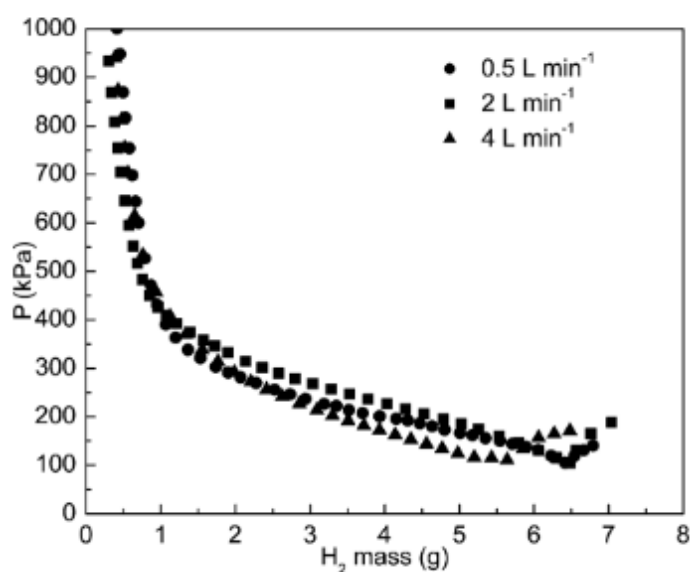


Figura 26. Presión de hidrógeno (P) en función de la masa de hidrógeno liberada a diferentes caudales de descarga.

La cantidad de energía adicional obtenida del aire caliente de salida de la celda de combustible hace que la temperatura, y por tanto la presión del hidruro metálico, sea casi constante en el rango de 0,5 a 2 L min⁻¹ al aumentar el caudal de hidrógeno, evitando una disminución significativa de la presión dinámica, y por tanto una llegada más temprana al valor de corte, lo que permite recuperar la mayor parte del hidrógeno almacenado. La eficiencia de recuperación del hidrógeno almacenado en el contenedor de hidruro en función del caudal de hidrógeno se representa en la Fig. 27.

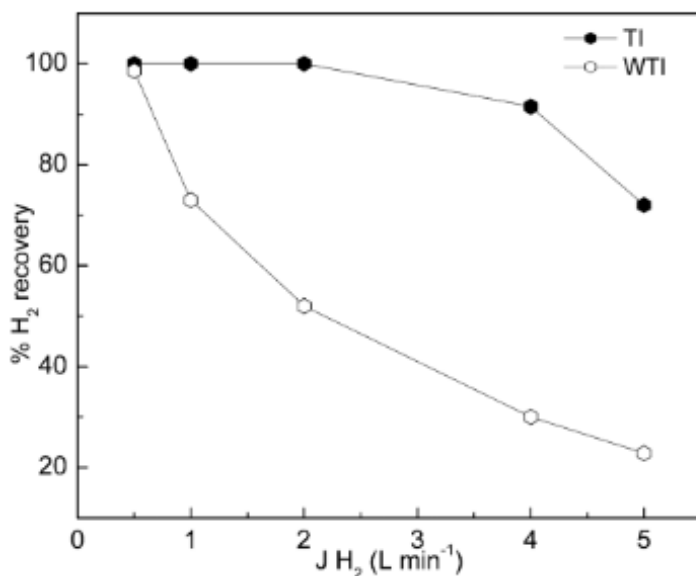


Figura 27. Eficiencia de recuperación del hidrógeno almacenado en el contenedor en función del caudal de hidrógeno (J_{H_2}) para condiciones TI y WTI.

La curva superior muestra la eficiencia de recuperación de hidrógeno cuando el contenedor de hidruro metálico interactúa térmicamente con la celda de combustible (condición TI), mientras que la inferior muestra la eficiencia para la condición WTI.

Para caudales de hidrógeno en el rango de 0,5 a 2 L min⁻¹ en la condición TI, la eficiencia de recuperación de hidrógeno permanece prácticamente constante en 100%, mientras que a caudales superiores a 2 L min⁻¹ se observa una disminución apreciable. Este comportamiento se puede atribuir al hecho de que, a altas velocidades de descarga de hidrógeno, el gradiente de temperatura entre la pared externa del contenedor, y el hidruro metálico en el centro del contenedor, aumenta sustancialmente debido a la baja conductividad térmica efectiva del polvo de hidruro metálico, como se refleja por un valor alto de T_{e-Ti} de ca. 24 °C para un caudal de hidrógeno de 4 L min⁻¹ en condiciones de TI. Por tanto, el efecto endotérmico de la reacción de deshidruración comienza a prevalecer, y la temperatura del hidruro metálico en el recipiente disminuye impidiendo la recuperación total del hidrógeno.

Los resultados obtenidos muestran que con este tipo de integración térmica el funcionamiento de la celda de combustible no se ve afectado y se puede aprovechar todo el hidrógeno acumulado sin necesidad de un sistema auxiliar de control térmico del almacenador. Esto se traduce en una mayor eficiencia energética del sistema.

2.3 Diseño y construcción de un sistema prototipo de energía sustentable para generar electricidad, calor y combustible en zonas aisladas de la red eléctrica

Con la experiencia adquirida por el grupo en el diseño, en la construcción de celdas de combustible y en los almacenadores de hidrógeno, se decidió trabajar en el diseño y construcción de un sistema integrado de energía sustentable que consiste en integrar el ciclo de hidrógeno como almacenador y convertidor de energía, a un sistema de generación de electricidad solar-eólico. De esta forma, se puede lograr un impacto social importante ya que en nuestro país, por su gran extensión, existe una gran cantidad de población que no posee acceso a la red de distribución de electricidad [43].

El prototipo consta de paneles solares para la generación de energía primaria (también puede utilizarse aerogeneradores o una combinación de ambos), un inversor de corriente que transforma la corriente de la fuente de energía primaria en corriente alterna de 220 V, un electrolizador de agua para producir hidrógeno de alta pureza, un almacenador de hidrógeno bajo la forma de hidruro metálico, una celda de combustible PEM de H_2 /aire, que produce electricidad utilizando el hidrógeno almacenado en los momentos de mayor demanda o de ausencia de energía primaria, y un pack de baterías que cumple la función de estabilizar la entrega de energía de la celda de combustible ante fluctuaciones en la demanda. En la Figura 28 se muestra un esquema del sistema desarrollado.

Una de las grandes ventajas de este sistema es que el hidrógeno de alta pureza producido en el electrolizador de agua es almacenado en forma segura en aleaciones formadoras de hidruro de baja presión, sin necesidad de presurización adicional. En horas de baja radiación o viento, alimenta celdas de combustible produciendo electricidad con alta eficiencia (más del 60 %) libre de contaminación. La electricidad se consume en el mismo lugar que se genera, sin pérdidas por transporte (aprox. 20%), ni gastos de cableado. Además, se pueden interconectar varios de estos sistemas generando microrredes eléctricas (sistema tipo peer to peer P2P). Este tipo de sistema también puede utilizarse en grandes centros urbanos proveyendo energía a la red eléctrica, como prosumidores (Ley Nac. 27424 de generación distribuida).

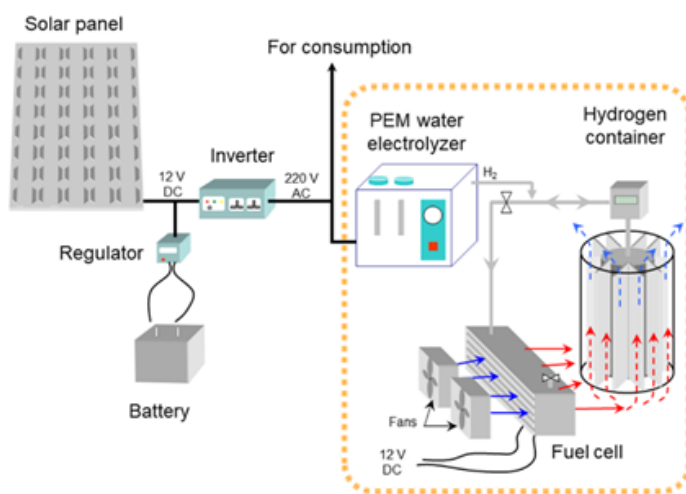


Figura 28. Esquema del sistema de generación de energía sustentable.

En la actualidad el sistema consta de dos paneles solares: $2 \times 360 \text{ W} = 720 \text{ W}$ (admite hasta 10 paneles), para la generación de energía primaria (Fig. 29 a), un inversor de corriente que transforma la corriente continua de la fuente de energía primaria en corriente alterna de onda sinusoidal de 220 V, de una potencia de 2kW (3kWp), tipo híbrido, on/off grid, cargador de baterías, apto Ley Nac. 27424 generación distribuida (Fig. 29 b), un electrolizador de agua tipo PEM que produce hidrógeno de alta pureza a 1 l/min (500 l H_2 /día en 8 hs.), Pabs máx.: 0.8 MPa (Fig. 30 a); Almacenadores de hidrógeno (LaNi_5) 70 l c/u (Fig. 19), (se agregarán 2 Kg más de aleación \equiv 300 l H_2 , para almacenar lo producido por el electrolizador en un día); Celda de combustible hidrógeno/aire tipo PEM 400 W, Temp. óptima 60-70 °C (usada a 100 W x 10 h \approx 500 l H_2) (Fig. 30 b) y un pack de dos baterías 12 V 100 A/h.



Figura 29. a) Paneles solares, b) Inversor de corriente.



Figura 30. a) Electrolizador PEM, b) Celda de combustible PEM

La aleación utilizada actualmente para el almacenamiento de hidrógeno es LaNi_5 que, al presentar una baja presión de equilibrio, hace que su operación sea más segura.

En la figura 31 se muestran las curvas de presión de equilibrio de la aleación obtenidas con equipo Sievert durante la descarga de H_2 a distintas temperaturas, mientras que en la figura 32 se muestra el comportamiento de la misma aleación en un almacenador acoplado térmicamente con el aire caliente de la celda de combustible. Esto aumenta la presión dinámica de la aleación durante la descarga de H_2 a 1 l/min, recuperando el 100% del hidrógeno almacenado.

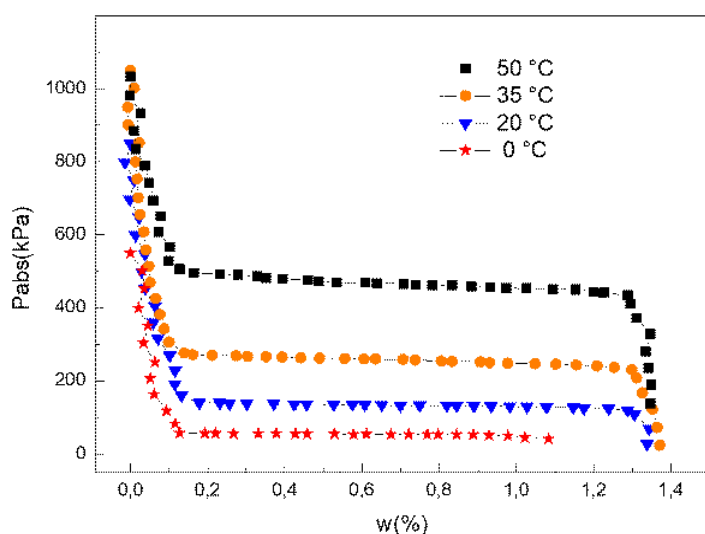


Figura 31. Isotermas P-C para la aleación LaNi₅.

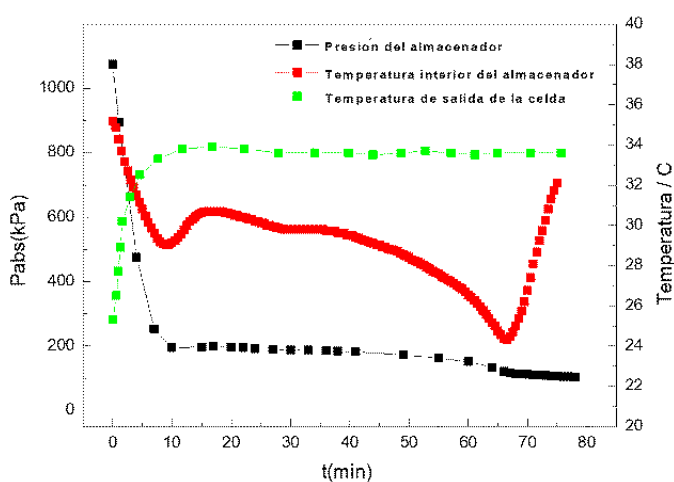


Figura 32. Comportamiento de la aleación LaNi₅ con el almacenador acoplado térmicamente con la celda de combustible.

Conclusiones y Líneas de trabajo a futuro

Se obtuvieron electrocatalizadores de platino con orientación preferencial tipo (111) que disminuyen la pérdida de energía respecto a los policristalinos en celdas de combustible tipo PEM. Asimismo, se diseñaron y construyeron prototipos de celdas de combustible tipo PEM unitarias, y multimódulos con rendimientos del orden de las celdas comerciales.

También, se desarrollaron y construyeron almacenadores de hidrógeno en base a aleaciones metálicas tipo AB₅, y se determinó la performance en descarga bajo distintas condiciones de intercambio de calor con el medio circundante, simulando condiciones reales de alimentación a una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno. El calor residual permite aumentar la temperatura del almacenador de hidrógeno, y de este modo elevar la presión de equilibrio del hidruro en descarga, mejorando la eficiencia de recuperación del hidrógeno almacenado.

Finalmente, se diseñó y construyó un prototipo de sistema sustentable de energía a escala banco, constituido por paneles solares, convertidor de voltaje, electrolizador productor de

hidrógeno, almacenadores de hidrógeno bajo la forma de hidruro metálico, y celda de combustible PEM de hidrógeno/aire. El prototipo proporciona electricidad, calor y combustible a partir de fuentes de energía renovables, lo cual puede ser aprovechado en zonas aisladas lejanas a la red eléctrica. Los ensayos iniciales del comportamiento en operación del prototipo han sido satisfactorios.

Los trabajos realizados han sido reconocidos nacional e internacionalmente con las siguientes distinciones:

Premio “Dr. José A. Balseiro”, en la Categoría grupo de trabajo, año 2005.

1^{er} Premio Asociación Química Argentina al mejor trabajo presentado en el área química tecnológica, “Almacenamiento de hidrógeno bajo la forma de hidruro metálico de baja presión de equilibrio en un sistema de energía renovable”, presentado en el XXXII Congreso Argentino de Química 2019.

Premio Latinoamérica Verde, edición 2019, donde la comisión ad-hoc seleccionó el desarrollo del prototipo entre los mejores proyectos sociales y ambientales en las categorías Energía y Ciudades Sostenibles.

La Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, distinguió a los trabajos realizados por el grupo como Investigaciones destacadas. Hidrógeno verde: ¿el combustible del futuro? [44].

En cuanto a las líneas de trabajo a futuro, el objetivo es realizar un escalado del sistema de energía sustentable para alcanzar mayores potencias y, de esta manera, alimentar de electricidad un sector del laboratorio. Para lograr esto, se propone el diseño y construcción de un almacenador de hidrógeno multimodular de mayor capacidad, y el desarrollo y construcción de stacks de celdas de combustible PEM de mayor potencia para reemplazar a las comerciales. Para esto, se prevé continuar con el estudio de obtención de electrocatalizadores de Pt, optimizando las condiciones de trabajo para obtener nanopartículas con tamaño y morfología adecuadas. Por último, se propone realizar el control y automatización del sistema de energía sustentable para un uso autónomo y seguro.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento otorgado por UNLP, ANPCyT, CONICET y CICPBA.

Se agradece la colaboración de los Dres. A. Visintín (INIFTA), H. Peretti, M. Melnichuk, y G. Meyer (CAB), en temas relacionados al almacenamiento de hidrógeno,

Se agradece la colaboración recibida del personal técnico altamente calificado de cada uno de los talleres del INIFTA

Los autores desean dedicar este trabajo a la memoria de su mentor, el Dr. Walter E. Triaca.

Referencias

- [1] Q. Schiermeier, J. Tollefson, T. Scully, A. Witze y O. Morton, "Energy alternatives: Electricity without carbon", *Nature*, 454, pp. 816-823, 2008.
- [2] A. Züttel, "Materials for hydrogen storage", *Materials Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24-23, 2003.
- [3] W. E. Triaca, H. A. Peretti, H. L. Corso, A. Bonesi y A. Visintin, "Hydrogen absorption studies of an over-stoichiometric zirconium-based AB₂ alloy", *Journal of Power Sources*, 113, pp. 151-156, 2003.
- [4] D.R. Barsellini, A. Visintin, W.E. Triaca y M.P. Soriaga, "Electrochemical characterization of a hydride-forming metal alloy surface-modified with Palladium", *Journal of Power Sources*, 124, pp. 309-313, 2003.
- [5] A. Visintin, H.A. Peretti, F. Ruiz, H.L. Corso y W.E. Triaca, "Effect of additional catalytic phases imposed by sintering on the hydrogen absorption behavior of AB₂-type Zr-based alloys" *Journal of Alloys and Compounds*, 428, pp. 244-251, 2007.
- [6] M. Melnichuk, N. Silina, G. Andreasen, H.L. Corso, A. Visintin y H.A. Peretti, "Hydrogen discharge simulation and testing of a metal-hydride container", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, 5855-5859, 2010.
- [7] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, New York: Springer, 2006.
- [8] J.P. Meyers, "Getting back into gear: fuel cell development after the hype", *The Electrochemical Society Interface*, 17, 36, 2008.
- [9] S.G. Ramos, M.S. Moreno, G.A. Andreasen y W.E. Triaca, "Facetted platinum electrocatalysts for electrochemical energy converters", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, 5925-5929, 2010.
- [10] C. Tori, M. Baleztena, C. Peralta, R. Calzada, E. Jorge, D.R. Barsellini, G. Garaventa, A. Visintin, y W.E. Triaca, "Advances in the development of a hydrogen/oxygen PEM fuel cell stack", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3588-3591, 2008.
- [11] A.C. Chialvo, W.E. Triaca y A.J. Arvia, "Changes in the electrochemical response of noble metals produced by square wave potential perturbations. A new technique for the preparation of reproducible electrode surface of interest in electrocatalysis", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 146, 93-108, 1983.
- [12] A.C. Chialvo, W.E. Triaca y A.J. Arvia, "Changes in the polycrystalline gold electrode surface produced by square wave potential perturbations", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 171, 303-316, 1984.
- [13] J.C. Canullo, W.E. Triaca y A.J. Arvia, "Changes in the electrochemical response of polycrystalline platinum electrodes promoted by fast repetitive square wave potential signals", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 175, 337-340, 1984.
- [14] R.M. Cerviño, W.E. Triaca y A.J. Arvia, "A novel effect. Changes in the electrochemical response of polycrystalline platinum promoted by very fast potential perturbation", *Journal of Electrochemical Society*, 132, 266-267, 1985.
- [15] J. Gómez, L. Vázquez, A.M. Baró, N. García, C.L. Perdiel, W.E. Triaca y A.J. Arvia, "Surface topography of (100)-type electrofaceted platinum from scanning tunneling microscopy and electrochemistry", *Nature*, 323, 612-614, 1986.
- [16] J.L. Zubimendi, G. Andreasen y W.E. Triaca, "The influence of Pt crystallite surface morphology on the oxygen electroreduction", *Electrochimica Acta*, 40, 1305-1314, 1995.
- [17] A.Visintin, C.A. Tori, G. Garaventa y W.E. Triaca, "The electrochemical performance of Pd-coated metal hydride electrodes with different binding additives in alkaline solution", *Journal of The Electrochemical Society*, 145, 4169-4172, 1998.
- [18] G. Andreasen, A. Visintin, R.C. Salvarezza, W.E. Triaca y A.J. Arvia, "Hydrogen-induced deformations of metals followed by in-situ scanning tunneling microscopy. Palladium electrolytic hydrogen charging and discharging in alkaline solution", *Langmuir*, 15, 1-5, 1999.
- [19] A. Visintin, H. Peretti, C.A. Tori y W.E. Triaca, "Hydrogen absorption characteristics and electrochemical properties of Ti substituted Zr-based AB₂ alloys", *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 683-689, 2001.

- [20] W. E. Triaca, H. A. Peretti, H. L. Corso, A. Bonesi y A. Visintin, "Electrochemical characterization of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Mn_{0.66}V_{0.46}Ni_{1.1}$ alloys for battery applications", in *Advanced Batteries And Supercapacitors*, Editores G. Nazri, R. Koetz, B. Scrosati, P. A. Moro, E. S. Takeuchi, PV 2001-21, 2001.
- [21] W. E. Triaca, H. A. Peretti, H. L. Corso, A. Bonesi y A. Visintin, "Hydrogen absorption studies on an over-stoichiometric zirconium based AB_2 alloy", *Journal of Power Sources*, 113, 151-156, 2003.
- [22] D.R. Barsellini, A. Visintin, W.E. Triaca y M.P. Soriaga, "Electrochemical characterization of a hydride-forming metal alloy surface-modified with palladium", *Journal of Power Sources*, 124, 309-313, 2003.
- [23] E. Castro, S. Real, A. Bonesi, A. Visintin y W.E. Triaca, "Electrochemical impedance characterization on porous metal hydride electrodes", *Electrochimica Acta*, 49, 3879-3890, 2004.
- [24] G. Andreasen, D. R. Barsellini, A. Visintin y W.E. Triaca, - "High surface area faceted platinum catalysts for PEM fuel cells", in *Proceedings WHTC 2007*, Montecatini, Italia.
- [25] Tori, C.; Baleztina, M.; Peralta, C.; Calzada, R.; Jorge, E.; Barsellini, D.; Garaventa, G.; Visintin, A. y Triaca, W.E., - "Advances in the development of a hydrogen/oxygen PEM fuel cell stack", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3588-3591, 2008.
- [26] S.G. Ramos, M.S. Moreno, G.A. Andreasen y W.E. Triaca, "Faceted platinum electrocatalysts for electrochemical energy converters", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5925-5929, 2010.
- [27] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495, 134-145, 2001.
- [28] V.S. Murthi, R. Craig Urian and S. Mukerjee, "Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 30, 11011-11023, 2004.
- [29] N. Ibl, "Some theoretical aspects of pulse electrolysis", *Surface Technology*, vol. 10, no. 2, pp. 81-104, 1980.
- [30] J. L. Zubimendi, L. Vazquez, P. Ocon, J. M. Vara, W. E. Triaca, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia, "Early stages of platinum electrodeposition on highly oriented pyrolytic graphite: scanning tunneling microscopy imaging and reaction pathway", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 19, 5095-5102, 1993.
- [31] Larminie J. y Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [32] Costamagna P. y Srinivasan S., "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects", *Journal of Power Sources*, 102, pp. 242-252, 2001.
- [33] Mohan, G., Prakash Maiya, M., and Srinivasa Murthy, S., "The performance simulation of air-cooled hydrogen storage device with plate fins", *Int. J. Low-Carbon Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 25-34, 2010.
- [34] Gadre, S. A., Ebner, A. D., and Ritter, J. A., "Two dimensional model for the design of metal hydride hydrogen storage systems", *Adsorption*, vol. 11, no. 1, pp. 871-876, 2005.
- [35] Gadre, S. A., Ebner, A. D., Al-Muhtaseb, S. A., and Ritter, J. A., "Practical modeling of metal hydride hydrogen storage systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1713-1722, 2003.
- [36] Andreasen, G., Melnichuk, M., Ramos, S., Corso, H. L., Visintin, A., Triaca, W. E., and Peretti, H. A., "Hydrogen desorption from a hydride container under different heat exchange conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 30, pp. 13352-13359, 2013.
- [37] Delhomme, B., Lanzini, A., Ortigoza-Villalba, G. A., Nachev, S., de Rango, P., Santarelli, M., Marty, P., and Leone, P., "Coupling and thermal integration of a solid oxide fuel cell with a magnesium hydride tank", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 11, pp. 4740-4747, 2013.
- [38] Khaitan, S. K., and Raju, M., "Discharge dynamics of coupled fuel cell and metal hydride hydrogen storage bed for small wind hybrid systems", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2344-2352, 2012.

[39] MacDonald, B. D., and Rowe, A. M., "Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 12, pp. 1721–1731, 2006.

[40] Jiang, Z., Dougal, R. A., Liu, S., Gadre, S. A., Ebner, A. D., and Ritter, J. A., "Simulation of a thermally coupled metal-hydride hydrogen storage and fuel cell system", *J. Power Sources*, vol. 142, no. 1–2, pp. 92–102, 2005.

AUTORES

oooooooooooo

Barsellini, Diego

Licenciado en química
Docente UNLP
Profesional de apoyo-CONICET
diegobarse@yahoo.com.ar

Triaca[†], Walter E.

Dr. en química
Profesor Emérito UNLP
Investigador Superior CONICET

Bonesi, Alejandro R.

Licenciado en química
Docente UNLP
Planta permanente CIC, Pcia Bs. As
arbonesi@gmail.com

Andreasen, Gustavo

Ing. Químico
Docente UNLP-UNQ
Investigador Independiente CICPBA
Índice H Scopus: 24
gandreasen@inifta.unlp.edu.ar

Calzada, René

Ing. Mecánico
Profesional de apoyo CONICET
renocalzada@yahoo.com.ar

GRUPO: Conversión y Almacenamiento de
Energía en base a Hidrógeno-(CAEH)INIFTA
INIFTA: Instituto de Investigaciones
Fisicoquímicas Teóricas y
Aplicadas-UNLP-Fac. Ciencias
Exactas-Depto. de química-CONICET
1900 La Plata.

Ramos, Silvina

Dra. en Ing. química
Docente UNaM
Profesional de apoyo CONICET
Instituto de Materiales de Misiones (IMAM),
CONICET- UNaM, Posadas
silvinagabriela@hotmail.com

Producción de BioH₂ a partir de residuos de biomasa

Paula S. Mateos, Sofía Sampaolesi y Laura E. Briand

Resumen

El hidrógeno se puede producir a partir de fuentes biológicas y no biológicas. Existen varias vías de generación de hidrógeno que se clasifican por color según las materias primas, la fuente de energía y la tecnología utilizada en el proceso de producción. Biohidrógeno se refiere al hidrógeno obtenido a partir de fuentes biogénicas (por ejemplo, biogases y biomasa). La fermentación oscura, la foto-fermentación, la biofotólisis y la electrólisis microbiana son ejemplos de procesos biológicos que se pueden utilizar para producir biohidrógeno. Para lograr una producción por métodos biológicos económicamente competitivos, es crucial considerar materias primas de bajo costo como los residuos de sustratos lignocelulósicos derivados de actividades agroindustriales. La generación de bioH₂ permite la utilización de materiales lignocelulósicos crudos, materiales lignocelulósicos después de una etapa de pretratamiento, e hidrolizados que provienen de una etapa de pretratamiento con ácidos o bases, seguida de hidrólisis enzimática.

Palabras clave: Biohidrógeno; BioH₂;

Biorresiduos; Lignocelulósico; Fermentación;

Sacarificación; Hidrólisis; Microorganismos.

Abstract

Hydrogen can be produced from biological and non-biological sources. There are a number of production pathways for hydrogen; these are categorized by color according to feedstocks, power source and technique used in the production process. Biohydrogen refers to the hydrogen obtained from biogenic sources (for instance biogases and biomass). It can be produced via a range of production technologies. Dark fermentation, photo-fermentation, bio-photolysis and microbial electrolysis are examples of the biological processes which can be used. To achieve economically competitive biological hydrogen production, it is crucial to consider inexpensive materials such as lignocellulosic substrate residues derived from agroindustrial activities. It is possible to use lignocellulosic raw materials, lignocellulosic materials after a pretreatment step, and hydrolysates originating from a pretreatment step followed by enzymatic hydrolysis.

Keywords: Biohydrogen; BioH₂; Bioresidues; Lignocellulosic; Fermentation; Saccharification; Hydrolysis; Microorganism.

1. Introducción

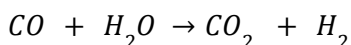
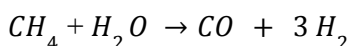
El creciente efecto negativo que tiene la utilización de fuentes de energía provenientes del petróleo en el calentamiento global ha impulsado políticas enfocadas en el desarrollo verde, resiliente e inclusivo, tendiente a reducciones mensurables de los gases de efecto invernadero GEI.

A lo largo de los últimos años se han buscado nuevas alternativas que garanticen el abastecimiento de energía en el mundo. En este contexto, el uso de hidrógeno como molécula transportadora de energía de alta capacidad (120-142 MJ/kg) presenta un gran interés debido a que es uno de los elementos que más abundan en la naturaleza [1]. El uso de este combustible en motores de combustión interna puede mejorar la eficiencia térmica y reducir, considerablemente, las emisiones de GEI [2]. Sin embargo, el mismo no se encuentra disponible como H_2 puro, sino que está presente formando otras sustancias como agua e hidrocarburos, entre otras, habilitando su producción a partir de numerosos compuestos.

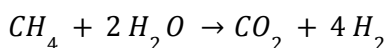
A lo largo del capítulo se presentan los diversos procesos para generar hidrógeno con especial énfasis en aquellos tendientes a la producción de biohidrógeno ($bioH_2$).

1.1 Metodologías de producción de hidrógeno y clasificación por color

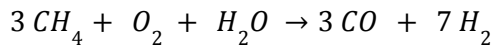
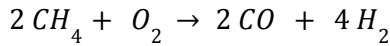
Actualmente, el método más utilizado para producir hidrógeno es el reformado de metano con vapor, también conocido como reformado con vapor de gas natural o SMR, donde el gas natural se calienta con vapor de agua a alta presión y temperatura en presencia de un catalizador a base de níquel [3]. Durante este proceso se genera el llamado “gas de síntesis” el cual está compuesto por hidrógeno y monóxido de carbono; éste último reacciona con el agua para generar dióxido de carbono:



La reacción global del proceso es:



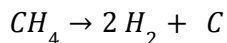
El reformado de metano también puede llevarse a cabo mediante la oxidación parcial del mismo, seguido por el reformado autotérmico. Para ello, se mezcla metano con oxígeno o aire a fin de obtener gas de síntesis, impulsando el reformado con vapor gracias al calor producido durante la oxidación. Por lo tanto, el gas de síntesis reacciona con el agua y produce más hidrógeno:



Otro método utilizado en la producción de este combustible es la electrólisis del agua, en el que se disocia la molécula de agua en H_2 y O_2 mediante el uso de una corriente eléctrica y pueden utilizarse diferentes tipos de electrolizadores. Hoy en día, la técnica más desarrollada es la electrólisis alcalina, donde los iones de hidróxido transportan la corriente de un electrodo a otro de la celda electrolítica.

Otra tecnología desarrollada, pero en menor medida, es la electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM), en la cual los protones transportan la corriente eléctrica. Por otro lado, se encuentran los electrolizadores de óxido sólido (SOE), que constan de una membrana sólida cerámica que presenta una alta conductividad del electrolito y requiere altas temperaturas [4].

Asimismo, es posible obtener hidrógeno a partir de hidrocarburos mediante otras técnicas como la pirólisis de hidrocarburos [5]. En este caso, no hay liberación de CO_2 debido a que el metano (o hidrocarburo empleado) se transforma en H_2 y carbono sólido, mediante descomposición térmica en ausencia de oxígeno:



Otro método utilizado es la gasificación de carbón, el cual es impulsado por el uso de vapor y oxígeno o aire, permitiendo producir grandes cantidades de gas natural sintético.

Por otra parte, el hidrógeno puede obtenerse por medio de procesos biológicos como la biofotólisis, la foto-fermentación y la fermentación oscura. Estos métodos son llevados a cabo por diferentes tipos de microorganismos, a partir de la ruptura de agua o fermentación de materia orgánica en presencia o ausencia de luz solar según el caso, como se describe en la sección 1.2.

Según el método de producción y el tipo de energía utilizados, el hidrógeno se clasifica en diferentes colores como se ve en la Figura 1.

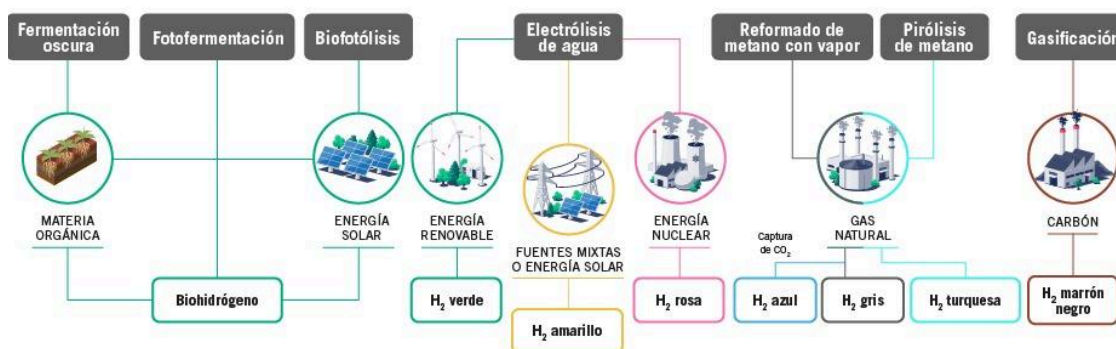


Figura 1. Métodos de producción de H_2 , fuentes de energía asociadas al proceso y clasificación por color.

Cuando el hidrógeno se obtiene a partir de la gasificación del carbón se clasifica como hidrógeno marrón o negro, este proceso libera CO_2 a la atmósfera siendo el método más contaminante [6].

El hidrógeno gris es el sintetizado a partir de gas natural mediante reformado de metano con vapor y, en este caso, el CO_2 también es liberado a la atmósfera. El hidrógeno azul se obtiene de la misma manera que el hidrógeno gris, pero capturando el CO_2 generado, mientras que mediante pirólisis de metano se obtiene el hidrógeno turquesa.

Al llevar a cabo la electrólisis de agua se obtienen distintos tipos de hidrógeno según la fuente de energía utilizada, como el hidrógeno amarillo, el rosa y el verde. De esta manera, el hidrógeno amarillo es el producido al realizar la ruptura de agua utilizando fuentes de energía mixtas y es llamado de la misma manera que al obtenido por energía solar. Cuando se utiliza energía eléctrica proveniente de la energía nuclear, el hidrógeno sintetizado es clasificado como rosa y, el obtenido a través del uso de fuentes renovables es llamado hidrógeno verde.

Otro tipo de hidrógeno, considerado un subtipo de hidrógeno verde, es el biohidrógeno, el cual se obtiene de fuentes biogénicas y es sintetizado por diversos tipos de microorganismos, con y sin luz solar, según la metodología utilizada.

1.2 Biohidrógeno: ¿qué es y cómo se obtiene?

Tanto al hidrógeno producido a partir de recursos biológicos, tales como biomasa o biogás, como al hidrógeno obtenido mediante una transformación biológica llevada a cabo por microorganismos se les denominan biohidrógeno [7, 8].

Mediante procesos biológicos se produce biohidrógeno a partir de biofotólisis, fotofermentación o fermentación oscura, según el tipo de fuente de energía que emplean los microorganismos para llevar a cabo su metabolismo. De esta manera, si la fuente utilizada es la energía solar se dice que ocurre por vía fotobiológica; mientras que, si

obtiene la energía de la liberación de electrones durante la descomposición de materia orgánica, se considera que ocurre por vía fermentativa.

La producción de hidrógeno mediante fermentación oscura permite la utilización de una amplia variedad de materia prima, tales como azúcares sencillos, residuos alimenticios, biomasa lignocelulósica, glicerol, entre otros. Este proceso mediado por microorganismos no requiere de energía solar y ocurre en ausencia de oxígeno. Según el microorganismo empleado sigue diferentes rutas metabólicas, transformando la materia orgánica en diferentes ácidos grasos produciendo hidrógeno. Este método de producción de biohidrógeno es considerado un proceso prometedor por sus altos rendimientos a hidrógeno y debido al uso de materiales de desecho orgánicos y fuentes renovables de biomasa lignocelulósica.

Como se mencionó anteriormente, también es considerado biohidrógeno el producido a partir de métodos químicos en los cuales se utilizan recursos biológicos como materia prima. De esta manera, se genera biohidrógeno mediante métodos termoquímicos, como la gasificación y pirólisis de biomasa y el reformado de biometano o biogás, así como también por procesos bioelectroquímicos, tales como la electrólisis microbiana, donde las bacterias oxidan sustancias orgánicas transfiriendo electrones al ánodo.

2. Bioprocesos utilizados en la obtención de biohidrógeno

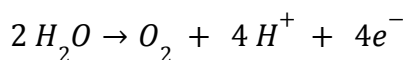
En esta sección se introducirá la obtención de hidrógeno a partir de procesos biológicos que emplean células procariotas y/o eucariotas como biocatalizadores, aprovechando su maquinaria enzimática y optimizando las condiciones de cultivo para lograr los mejores rendimientos en el metabolito de interés. Es interesante destacar que estos rendimientos se alejan del máximo teórico esperable para cierto bioproceso, ya que la célula priorizará su propio mantenimiento y reproducción (producción de biomasa) a la síntesis de metabolitos secundarios, como el biohidrógeno.

Se han estudiado una variedad de bioprocesos a partir de los cuáles obtener hidrógeno como se discutió en la sección anterior. Éstos se clasifican de acuerdo a las reacciones involucradas, enzimas que las catalizan y fuentes de carbono y energía que emplean. A continuación, se desarrollan aspectos generales de cada una de ellas.

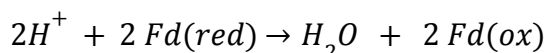
2.1. Biofotólisis

La biofotólisis, o ruptura de la molécula de H_2O durante la fotosíntesis, es un proceso en el cual la energía solar es transformada en energía química. Microorganismos autótrofos eucariotas, como las microalgas verdes *Scenedesmus obliquus*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella* y *Scenedesmus*, y autótrofos procariotas, como las cianobacterias *Anabaena variabilis*, *Nostoc punctiforme* y *Synechocystis* sp., catalizan estos bioprocesos, entre los que

se distinguen la biofotólisis directa e indirecta [9]. La reacción neta que describe a ambas puede representarse como:

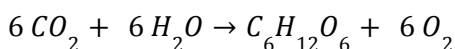


En la *biofotólisis directa*, los electrones generados por la ruptura de la molécula de H₂O mediada por energía solar son transferidos a través del fotosistema II y el fotosistema I de la célula hacia el transportador Ferredoxina (Fd), que a continuación reduce a la enzima hidrogenasa presente en los cloroplastos celulares [7], responsable de la generación de H₂:

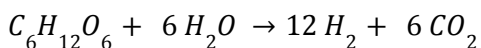


Alternativamente, en la *biofotólisis indirecta*, la energía solar es transformada en energía química contenida en los carbohidratos (fase luminosa de almacenamiento), que luego son utilizados por las bacterias y microalgas para el funcionamiento celular (fase oscura de crecimiento) [7], con formación concomitante de biohidrógeno:

Fase I de almacenamiento:



Fase II de crecimiento:



La principal ventaja de la biofotólisis es la abundancia, ubicuidad y bajo costo de su sustrato, el agua. La biofotólisis indirecta es además virtuosa en términos de fijación de CO₂, pudiendo acoplarse a procesos de emisión de este gas de efecto invernadero y reducir su impacto negativo en el ambiente.

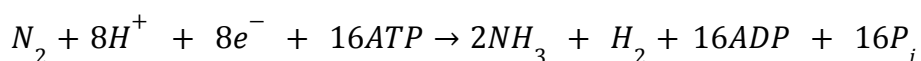
Sin embargo, muchos son los puntos a considerar en su aplicación a escala industrial. Por un lado, dado el requerimiento permanente de energía solar, el diseño de los fotobiorreactores debe contemplar una amplia relación superficie/volumen de cultivo. Por otro lado, las enzimas hidrogenasas que catalizan la biofotólisis directa son sensibles al O₂ que se acumula en las células durante el proceso. Esto condiciona la velocidad del intercambio gaseoso dentro de los biorreactores, que deben garantizar una veloz eliminación del oxígeno. En cuanto a la biofotólisis indirecta, aún no se han superado las limitaciones metabólicas que restringen la capacidad fotosintética microbiana dedicada a la síntesis de H₂ a un máximo del 10% [7].

Para abordar estas problemáticas, el enfoque biotecnológico propone el diseño de condiciones de cultivo limitantes en nitrógeno para conducir el metabolismo en favor de la

obtención de H₂ frente al crecimiento microbiano. Por su lado, la ingeniería metabólica concentra esfuerzos en el diseño de microorganismos y enzimas con mayor tolerancia al O₂ y mayor tasa de conversión a H₂. Aún con todos los avances tecnológicos logrados, la producción de biohidrógeno a partir de biofotólisis tiene rendimientos muy inferiores a los que pueden obtenerse por la vía fermentativa.

2.2 Foto-fermentación

La foto-fermentación tiene en común con la biofotólisis el requerimiento de la energía solar como catalizador, pero a diferencia de ésta, es llevada a cabo por microorganismos heterótrofos de los géneros *Rhodobacter* y *Rhodopseudomonas*, también denominados bacterias púrpuras (PNS, del inglés “purple non-sulfur”) [7]. Estos microorganismos oxidan ácidos orgánicos como el acético, láctico y butírico a través del ciclo de Krebs para obtener CO₂ y electrones, que luego se utilizan en la fijación de N₂ en forma de NH₃ en un proceso mediado por energía solar que genera H₂ como metabolito secundario. Las enzimas que lo catalizan se denominan nitrogenasas y son sensibles al O₂, mas no lo generan, a diferencia de las enzimas involucradas en la biofotólisis. La reacción catalizada por la nitrogenasa puede representarse del siguiente modo:



Entre las dificultades asociadas al escalado de la foto-fermentación, debe considerarse la baja actividad catalítica de las nitrogenasas, su reducida eficiencia fotoquímica y la inhibición de su expresión por acumulación del producto, NH₃. Además, el proceso requiere de fotobiorreactores que optimicen el acceso a la luz solar. Como ventajas, la utilización de ácidos orgánicos como sustrato refleja la versatilidad de estos sistemas para ser aplicados en una variedad de tratamientos de biorremediación y en esquemas integrados para potenciar la producción de biohidrógeno.

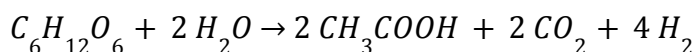
2.3 Fermentación oscura

El concepto reúne a un conjunto de reacciones del metabolismo microbiano que utiliza diversos sustratos orgánicos para dar origen a ácidos grasos de cadena corta y, en las condiciones adecuadas, biohidrógeno. El biocatalizador consiste en lodos microbianos donde co-existen bacterias anaerobias facultativas, como *Enterobacter aerogenes*, *E. cloacae*, *Escherichia coli* y *Citrobacter intermedius*, y anaerobias obligadas, como *Clostridium beijerinckii*, *C. paraputrificum* y *Ruminococcus albus*, entre otras [9]. Además de su potencial para generar energía limpia, la fermentación oscura es interesante como alternativa eco-compatible para el tratamiento de diversos desechos, entre los que se han estudiado las melazas subproducto de la industria azucarera, residuos lignocelulósicos agroindustriales, efluentes de lechería y otras industrias alimenticias con alto contenido de materia orgánica y el glicerol.

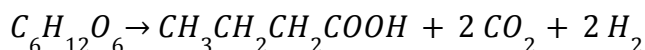
Los distintos microorganismos que componen los lodos biocatalíticos emplean diferentes vías fermentativas, pudiendo generalizarse dos grandes rutas. Por un lado, la catalizada por la enzima piruvato formato liasa, predominante en anaerobios facultativos, que transforma el piruvato en acetil-CoA y formiato, el cual es luego transformado en H_2 a través de la formato hidrógeno liasa. Por otro, la ruta facilitada en anaerobios obligados por la enzima piruvato ferredoxina oxidorreductasa, que cataliza la conversión de piruvato a acetil-CoA y CO_2 con reducción de la ferredoxina, que luego es restaurada a su forma oxidada con obtención de H_2 . Estos bioprocesos ocurren a mayor velocidad de conversión que la biofotólisis y la foto-fermentación y con mayor rendimiento en H_2 ; sin embargo, este último puede verse desfavorecido por el desvío del flujo metabólico hacia la formación de otros metabolitos [7].

De forma global, la generación de ácidos grasos con producción (o consumo) de biohidrógeno a partir de glucosa puede representarse de la siguiente forma:

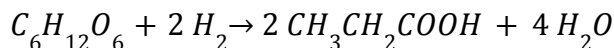
Ruta del ácido acético:



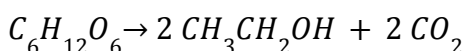
Ruta del ácido butírico:



Ruta del ácido propiónico:



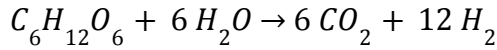
Ruta del etanol:



El empleo de consorcios microbianos tiene ventajas operativas, como la estabilidad del biocatalizador, la variedad de reacciones bioquímicas catalizadas, el evitar costosos procesos de esterilización del sistema y la posibilidad de proteger a los anaerobios obligados del impacto de fugas de aire gracias a la presencia de los anaerobios facultativos que toleren el O_2 presente. Sin embargo, es necesario regular la presencia relativa de bacterias productoras de ácido propiónico (que consumen H_2) y de bacterias productoras de etanol y lactato (que no producen ni consumen H_2) para optimizar la obtención de biohidrógeno [9].

2.4 Esquemas integrados

Si representamos la obtención de H_2 a partir de glucosa por vía fermentativa, podemos deducir que el rendimiento teórico en biohidrógeno es de 12 moles/mol glucosa [7]:



Sin embargo, los rendimientos reales vía fermentación oscura se reducen a 4 moles de H_2 /mol de glucosa (límite de Thauer), dados los desvíos a flujos metabólicos alternativos necesarios para el crecimiento y mantenimiento celular [1]. Este rendimiento reducido representa un problema sustancial para la aplicación del bioproceso en la obtención de biohidrógeno.

Una ingeniosa alternativa para mejorar el rendimiento implica el diseño de esquemas secuenciales integrados, donde los ácidos grasos subproducto de la fermentación oscura (etapa I) son reutilizados como sustrato de un segundo bioproceso (etapa II), con producción de más biohidrógeno y consumo de la fracción orgánica residual de la fermentación, mejorando tanto aspectos económicos como ecológicos del proceso. Se han propuesto diversos sistemas acoplados a la fermentación oscura, como la metanogénesis para la obtención de metano; la fermentación acidogénica para mejorar el rendimiento en H_2 ; los procesos anoxigénicos bajo limitación de nutrientes para la producción de bioplásticos; y el cultivo de algas heterotróficas para la síntesis de lípidos.

Retomando conceptos previos de esta sección, la fermentación oscura puede utilizar gran variedad de sustratos orgánicos y generar biohidrógeno y ácidos grasos como productos. Estos últimos son, a su vez, potenciales sustratos de la foto-fermentación, lo que permite proponer el diseño de un proceso secuencial para el tratamiento de biomásas residuales que, además, genere energía limpia en forma de H_2 . Esta interesante estrategia de fotofermentación (etapa II) acoplada a fermentación oscura (etapa I) logró rendimientos de 6,85 moles de H_2 /mol de hexosa utilizando melaza de remolacha como sustrato, valor muy superior al obtenido únicamente con fermentación oscura (4 moles H_2 /mol hexosa), y que representa un 57% del máximo teórico para la reacción [7].

Otro planteo de esquema integrado propone la utilización de *Celdas de Electrólisis Microbiana* (MEC, por sus siglas en inglés) como segunda etapa de obtención de biohidrógeno.

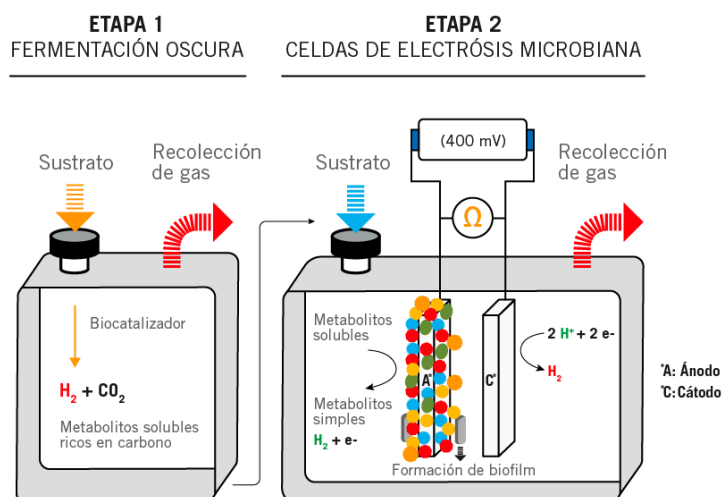


Figura 2. Esquema integrado de los procesos de fermentación oscura y electrólisis biocatalizada.

Las MEC, también conocidas como *celdas de electrólisis biocatalizada* o *electrofermentación*, emplean una variedad de sustratos para la obtención de H_2 con aplicación de un pequeño potencial externo. Estas celdas son capaces de lograr un 90% de eficiencia en la producción de biohidrógeno, dependiendo del tipo de microorganismos que utiliza, los materiales de electrodo, el tipo de membrana, la composición y concentración del sustrato y su diseño [9].

En esquemas integrados, como el ilustrado en la Figura 2, se comprobó la capacidad de estas celdas de generar H_2 a partir del subproducto rico en ácidos orgánicos de la fermentación oscura realizada sobre efluentes con diferentes cargas orgánicas (etapa I). Al operar la MEC con una pequeña rampa de potencial aplicado (0,2 a 1,1 V), empleando un sustrato de efluente rico en ácidos de 3000 mg/L y un consorcio microbiano como biocatalizador, lograron una velocidad máxima de producción de biohidrógeno de 0,53 mmol/h, con 49% de los ácidos grasos consumidos a 0,6 V de potencial aplicado [9].

3. Biorresiduos como materia prima de $bioH_2$

Según lo discutido en las secciones anteriores, el hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles, incluyendo gas natural, petróleo, nafta y carbón utilizando técnicas de reformado con vapor, pirólisis y gasificación, así como la electrólisis del agua. La producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles es no renovable y contribuye al calentamiento global. Aunque la electrólisis del agua podría ser un método limpio para generar hidrógeno, requiere una considerable cantidad de energía [10].

Sin embargo, la generación de hidrógeno a través de procesos biológicos que utilizan pilas de combustible microbianas, y procesos fermentativos, es considerada una fuente de energía verde. El H_2 generado por la vía fermentativa se realiza en condiciones suaves de reacción y permite la utilización de biorresiduos como materia prima. Los biorresiduos son aquellos provenientes de prácticas domésticas (residuos sólidos municipales), la industria alimenticia, agrícolas y forestales. Si bien, los residuos de origen orgánico representan una materia prima abundante y económica, requieren pretratamientos para su utilización en procesos fermentativos.

Las investigaciones de Sampaolesi *et al.*, en relación a la disponibilidad de biomasa lignocelulósica residual directa e indirecta en América del Sur, indican que Brasil y Colombia producen el 97% del total de la biomasa residual de la región, proveniente de las plantaciones de caña de azúcar [11]. Además, Argentina genera el 45% del total de la biomasa indirecta, seguida de Brasil, Perú, Chile y Paraguay. La principal fuente de estos residuos son los subproductos de la madera (43%) e industrias alimentarias (20% de caña de azúcar y 11% de té). Asimismo, cantidades significativas de los residuos agrícolas provienen de la soja y el maíz, ya que el continente produce el 50% y el 11% de la cosecha mundial de estos cultivos, respectivamente. El mayor contenido de celulosa en los residuos de eucalipto y sauce (49%), entre los residuos leñosos, junto con sus bajos niveles de

lignina, los hace más adecuados para la deslignificación y explotación como materia prima en biorrefinerías de hidrógeno.

3.1 Biomasa lignocelulósica residual

La generación de biohidrógeno por fermentación oscura o por fotofermentación, requiere materias primas ricas en carbohidratos y ácidos orgánicos, respectivamente. En general, el mecanismo involucrado en los procesos fermentativos se fundamenta en la conversión bioquímica de glucosa en H_2 , CO_2 y ácidos orgánicos como se comentó en la sección 2.3.

La biomasa lignocelulósica está constituida fundamentalmente por celulosa, un polímero de glucosa y el heteropolisacárido denominado hemicelulosa. Además, posee lignina que constituye el componente más complejo y recalcitrante a la deconstrucción, siendo la principal barrera para el acceso de los biocatalizadores. Es así que requiere pretratamientos para lograr la disponibilidad de azúcares fermentables [12].

Los métodos de pretratamiento físico incluyen el tratamiento térmico, la exposición a vapor a temperatura y presión elevada seguida de despresurización (explosión por vapor), congelación y descongelación, radiación de microondas, ultrasonificación, radiación gamma, y molienda. Asimismo, se han desarrollado varias tecnologías de pretratamiento químico aplicadas tanto a los inóculos como a los sustratos que mejoran el rendimiento a biohidrógeno. Los agentes utilizados en el pretratamiento químico incluyen: ácidos, álcalis, inhibidores de microorganismos metanógenos como el sulfonato de 2-bromoetano (BES) y el ácido 2-bromoetanosulfónico (BESA); tratamiento de oxidación con ozono, cloroformo, yodopropano y acetileno. Por su parte, los pretratamientos biológicos son más eficaces y eco-compatibles que los convencionales debido a su menor consumo energético. Las endoglucanasas, celobiohidrolasas y glucosidasas hidrolizan la celulosa (proveniente de la biomasa pretratada) en unidades de glucosa, los componentes clave para la fabricación de biocombustibles y bioproductos [11]. Los cócteles enzimáticos con actividad hidrolítica se obtienen a partir de hongos basidiomicetos y son producidos por unas pocas empresas y comercializados a nivel mundial.

En general, los residuos lignocelulósicos requieren la combinación de metodologías de pretratamiento físicos y químicos, seguido de una etapa de sacarificación enzimática. En este contexto hay tres posibles procedimientos dependiendo que el pretratamiento, la hidrólisis y la fermentación, se realicen por separado o en el mismo reactor, como se muestra en la Figura 3 [13].

La sacarificación de la biomasa puede realizarse en las condiciones óptimas de la hidrólisis en un reactor y luego el hidrolizado (compuesto mayormente por pentosas y hexosas) se transfiere a otro reactor en el cual se lleva a cabo la fermentación tendiente a la generación de $bioH_2$.

Otra opción es la sacarificación y la fermentación en el mismo reactor, lo que reduce los costos y el tiempo de operación. En ambos casos, las enzimas celulolíticas se cultivan en una etapa independiente que resulta la más costosa del proceso.

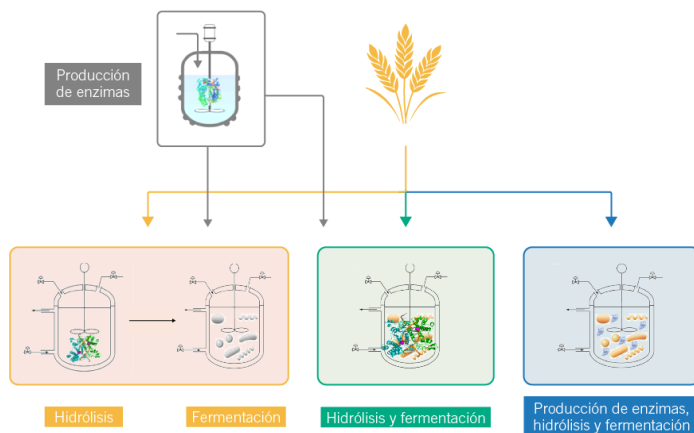


Figura 3. Representación esquemática de las metodologías de hidrólisis y fermentación de biomasa lignocelulósica para la generación de biohidrógeno.

En este sentido, el diseño de un proceso integrado de producción de enzimas, sacarificación y fermentación en un solo paso, presenta ventajas en términos económicos. Las metodologías integradas utilizan un consorcio de microorganismos termófilos capaces de degradar celulosa y hemicelulosa, y a su vez producir hidrógeno [13].

La Tabla 1 muestra el efecto de los pretratamientos en el rendimiento a hidrógeno. Los estudios que comparan el rendimiento a bioH_2 a partir de biomasa con y sin tratamiento, como es el caso de los residuos de trigo y arroz, evidencian claramente que es necesaria la deconstrucción de la materia prima antes del proceso de fermentación para aumentar el rendimiento [14, 15]. Los pretratamientos con ácidos o álcalis seguido de la hidrólisis enzimática son métodos muy eficaces para sacarificar sustratos lignocelulósicos. Sin embargo, dependiendo del tipo de sustrato y las condiciones de pretratamiento empleadas, los hidrolizados pueden inhibir la producción fermentativa de H_2 . El tratamiento con ácido diluido a temperatura elevada, si bien es eficiente para la sacarificación de hemicelulosa, provoca la generación de formatos, acetatos, furfural e hidroximetilfurfural que inhiben la actividad de los microorganismos durante la fermentación y disminuyen la producción de H_2 .

El tallo de maíz es la biomasa lignocelulósica más estudiada como sustrato para la producción de H_2 . El rendimiento promedio en biohidrógeno usando un hidrolizado es 5,93 mmol de H_2/g de sustrato, que es superior al que ofrece esa biomasa sin tratamiento (2,17 mmol de H_2/g de sustrato) y pretratada con ácido o base (4,00 mmol de H_2/g de sustrato), respectivamente.

Tabla 1. Efecto del pretratamiento de la biomasa lignocelulósica en la producción de hidrógeno.

Materia prima	pretratamiento	Rendimiento (mmol H ₂ /g sustrato)	Ref.
Bagazo de caña de azúcar	H ₂ SO ₄	1,73 ^a	14
	H ₃ PO ₄ + enzimas	1,08 ^a	
	Alcalino + hidrólisis enzimática	0,96 ^a	
	NaOH + celulasas	13,4	
	biológico	0,733	15
Paja de trigo	Ninguno	0,41-1,59	14
	HCl	3,04	
	Hidrotérmico 180 °C	7,36 ^b	
	Ácido + enzimático	5,56	
	Ozono + hidrólisis enzimática	3,2	
Rastrojos de maíz	H ₂ SO ₄ + vapor	0,73	14
	Digestión ácida con microondas	0,68	15
	Hidrolizado enzimático	8,78-9,17 ^c	
Paja de arroz	Ninguno	0,78-2,3	14
	NH ₃ + H ₂ SO ₄	2,70	15
	Alcalino + hidrólisis enzimática	0,76 ^a	
	Biológico	6,42	
Tallos de maíz	Ninguno	2,17	
	Alcalino	5,69	
	HCl	5,90	

H ₂ SO ₄	6,44
Enzimático	4,01
Hidrólisis fúngica	3,28
Ácido + Hidrólisis enzimática	8,58

14

^a Rendimiento en términos de mol H₂/mol azúcares

^b Rendimiento en términos de mmol H₂/mol azúcares

^c Rendimiento en términos de mmol H₂/ g azúcares

En general, el pretratamiento biológico proporciona el mayor rendimiento en comparación con los que involucran ácidos o álcalis. Asimismo, el rendimiento a bioH₂ de los hidrolizados, obtenidos de una etapa de pretratamiento e hidrólisis enzimática, es menor en comparación con el rendimiento de sustratos pretratados por métodos biológicos únicamente, demostrando que es importante evitar la formación de inhibidores generados por sustancias químicas.

Conclusiones

La producción de biohidrógeno es ecológica en comparación con otros métodos de producción de hidrógeno. Además, tiene el potencial de reemplazar a los combustibles fósiles convencionales sin liberar gases de efecto invernadero. La tecnología para generar biohidrógeno a partir de biomasa, depende de la naturaleza y del pretratamiento del sustrato. Esta última, es una etapa relevante que afecta el rendimiento de biohidrógeno. Si bien los métodos biológicos pueden ser más ecológicos y rentables en comparación con otros métodos físicos y químicos, aún se necesita una investigación más amplia para explotar el potencial de los enfoques combinados de pretratamiento. En este contexto, un método integrado debe orientarse a mejorar la hidrólisis del sustrato de forma rápida, rentable y con bajo consumo de energía.

Referencias

- [1] J. Xuan, L. He, W. Wen, Y. Feng, "Hydrogenase and Nitrogenase: Key Catalysts in Biohydrogen Production", *Molecules*, vol. 28, 1392, 2023.
- [2] B. Shadidi, G. Najafi, T. Yusaf, "A Review of Hydrogen as a Fuel in Internal Combustion Engines", *Energies*, vol. 14, 6209, 2021.
- [3] J. Kilner. "Hydrogen production methods and its colours". CICenergiGUNE. Acceso: 15 de julio de 2024. [Online]. <https://cicenergigune.com/en/blog/hydrogen-production-methods-colours>
- [4] J. A. Serván Sócola, Optimización de diseño y dimensionamiento de matriz de generación fotovoltaica para sistema de producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua. Piura: Facultad de Ingeniería, 2024.
- [5] J. Riley, C. Atallah, R. Siriwardane, R. Stevens, "Technoeconomic analysis for hydrogen and carbon Co-Production via catalytic pyrolysis of methane", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 20338-20358, 2021.
- [6] M. Pasteris, A. Lorin, M. Decorte, A. Clinkscales, G. Lourinho, K. Bienert, P. Zambaldi, K. Guerrero, D. Bonse, P. Foody, C. Dubois, M. Köttner, M. Antonini, "Hydrogen in Europe," en: Decarbonising Europe's hydrogen production with biohydrogen. Bruselas, Bélgica, 2023, pp. 8-11.
- [7] P. Doménech Martínez, "Tecnologías de producción de hidrógeno basadas en métodos biológicos". Ciemat, Madrid, España, Inf. téc.1481, Dic. 2020.
- [8] M. Pasteris, A. Lorin, M. Decorte, A. Clinkscales, G. Lourinho, K. Bienert, P. Zambaldi, K. Guerrero, D. Bonse, P. Foody, C. Dubois, M. Köttner, M. Antonini, "Biohydrogen production technologies" en: Decarbonising Europe's hydrogen production with biohydrogen. Bruselas, Bélgica, 2023, pp. 12-18.
- [9] K. Chandrasekhar, Y-J. Lee, D-W. Lee, "Biohydrogen production: strategies to improve process efficiency through microbial routes", *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, pp. 8266-8293, 2015.
- [10] E. M. Chandran, E. Mohan, "Sustainable biohydrogen production from lignocellulosic biomass sources-metabolic pathways, production enhancement, and challenges", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, pp. 102129-102157, 2023.
- [11] S. Sampaolesi, L. E. Briand, M. C. N. Saparrat, M. V. Toledo, "Potential of biomass waste valorization: Case of South America", *Sustainability*, vol. 15, 8343, 2023.
- [12] H. Singh, S. Tomar, K. A. Qureshi, M. Jaremko, P. J. Rai, "Recent advances in biomass pretreatment technologies for biohydrogen production", *Energies*, vol. 15, 999, 2022.
- [13] S. K. Bathia, S. S. Jagtap, A. A. Bedekar, R. K. Bhatia, K. Rajendran, A. Pugazhendhi, Ch. V. Rao, A. E. Atabani, G. Kumar, Y-H. Yang, "Renewable biohydrogen production from lignocellulosic biomass using fermentation and integration of systems with other energy generation technologies", *Sci. Total Environ.*, vol. 765, 144429, 2021.
- [14] V. Reginatto, R. Vasconcellos Antônio, "Fermentative hydrogen production from agroindustrial lignocellulosic substrates", *Braz. J. Microb.*, vol. 46, 323-335, 2015.
- [15] R. Saha, B. Bhattacharya, M. Mukhopadhyay, "Enhanced production of biohydrogen from lignocellulosic feedstocks using microorganisms: A comprehensive review", *Energy Convers. Manage.: X*, vol. 13, 100153, 2022.

AUTORES

oooooooooooo

Paula S. Mateos

47 N° 257, La Plata, Argentina
stefaniamateos@quimica.unlp.edu.ar
<http://www.cindeca.quimica.unlp.edu.ar>

Licenciada en Química y Doctora en
Química de la Facultad de Ciencias Exactas
de la UNLP

Becaria posdoctoral de CONICET y Jefa de
Trabajos Prácticos en la cátedra de
Química Orgánica

Sofía Sampaolesi

47 N° 257, La Plata, Argentina
sampaolesi@quimica.unlp.edu.ar
<http://www.cindeca.quimica.unlp.edu.ar>

Es Licenciada en Biotecnología y Biología
Molecular y Doctora de la Facultad de
Ciencias Exactas de la UNLP (2020)

Egresada de la carrera de Especialización en
Docencia Universitaria de la UNLP (2019)

Actualmente se desempeña como becaria
posdoctoral en el campo de la catálisis
química y como Jefa de Trabajos Prácticos
de la Cátedra de Introducción a la
Química y Química General

Laura E. Briand

47 N° 257, La Plata, Argentina
briand@quimica.unlp.edu.ar
<http://www.cindeca.quimica.unlp.edu.ar>

Licenciada en Química de la UNL y Doctora
de la Facultad de Ciencias Exactas
de la UNLP

Profesora Adjunta de la Facultad de
Ciencias Exactas
Investigadora Principal de CONICET

Autora de 88 publicaciones científicas en
revistas internacionales, 3 libros, 10
capítulos de libros y 7 patentes de
invención en tecnologías catalíticas

El lignito de Río Coyle, provincia de Santa Cruz: un importante recurso para la generación de hidrógeno azul en Patagonia Argentina

Isidoro Schalamuk, María José Correa y Daniela Marchionni

Resumen

En el presente artículo se analiza la viabilidad de beneficiar los grandes depósitos de lignito de Río Coyle (Patagonia Argentina) mediante la aplicación de tecnologías de gasificación subterránea de carbón, para generar gas de síntesis (syngas) con captura y almacenamiento de carbono. El objetivo es aprovechar la energía que contienen los recursos de carbón (lignito) para producir hidrógeno azul, bajo en emisiones de gases de efecto invernadero. Se plantean alternativas para generar, además de hidrógeno, otros productos de alto valor económico, tales como metanol, urea líquida y granular, y otros amoniacales. La gasificación subterránea de carbón está adquiriendo en la actualidad un gran impulso en países con amplias reservas de carbón. Su desarrollo es clave en la transición hacia un futuro energético sostenible. El hidrógeno azul aparece con grandes posibilidades de desarrollo en el futuro cercano hasta que sea reemplazado por el hidrógeno verde, a medida que disminuyan los costos de electrólisis para su generación, o bien se avance en el empleo de energía eólica, solar, u otras fuentes de energía renovables.

Palabras clave: Lignito, Río Coyle, Hidrógeno, Gasificación subterránea, Santa Cruz, Patagonia, Argentina.


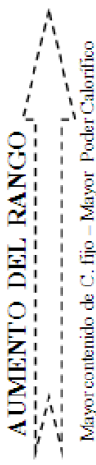




Abstract

This article analyzes the feasibility of benefiting the large lignite deposits of Río Coyle (Argentinian Patagonia), through the application of underground coal gasification technologies, to generate synthesis gas (syngas) with carbon capture and storage. The aim is to take advantage of the energy contained in coal resources (lignite) to produce blue hydrogen, low in greenhouse effect gas emissions. Alternatives are proposed to generate, in addition to hydrogen, other products of high economic value such as methanol, liquid and granular urea and other ammonia products. Underground coal gasification is currently gaining in countries with extensive coal reserves. Its development is key in the transition towards a sustainable energy future. Blue hydrogen appears with great development possibilities in the near future until it by green hydrogen, as the costs of electrolysis for its generation decrease, or as progress in the use of wind, solar, or other.

Keywords: lignite, Río Coyle, Hydrogen, Underground Coal Gasification, Santa Cruz, Patagonia, Argentine.

1.Introducción

El calentamiento global, y sus impactos adversos, han impuesto a nivel mundial el compromiso de disminuir el consumo de combustibles fósiles y desarrollar tecnologías que conduzcan hacia una matriz energética más limpia, de baja emisión de carbono. Los países participantes del Acuerdo de París (2015) convinieron promover políticas que aseguren el desarrollo económico y social, con un enfoque que respete el cuidado del medio ambiente. Se propone llegar a la neutralidad de carbono en el año 2050, y reducir la emisión de gases de efecto invernadero en un 46 % para el año 2030. Para mitigar las consecuencias del cambio climático, y mantener el calentamiento global por debajo de 2°C, se ha generado una transición rápida hacia el abastecimiento de energías renovables y el uso de combustibles fósiles mediante tecnologías limpias. En ese contexto, el hidrógeno aparece como una fuente de energía dominante para desplazar a los combustibles fósiles en el aprovisionamiento energético mundial actual. Sin embargo, el hidrógeno es un producto industrial cuya generación hace uso de diferentes recursos naturales y tecnologías. En este sentido, puede provenir de fuentes renovables (Hidrógeno Verde), combustibles fósiles con captura de carbono (Hidrógeno Azul), energía nuclear (Hidrógeno Rosa) y combustibles fósiles, sin captura de carbono (Hidrógeno Gris o Marrón).

Características del Carbón						
Rango			Carbón Fijo (%)	Humedad (%)	Materia Volátil (%)	Poder Calorífico (cal/gr)
Antracita		 <p>AUMENTO DEL RANGO</p> <p>Mayor contenido de C. Fijo – Mayor Poder Calorífico</p>	86-98	< 3	< 5	> 8600
Bituminoso "Hulla"			65-85	5-10	10-30	> 7000
Sub-Bituminoso			40-70	15-30	30-40	7000 - 6000
Lignito			25-40	40-60	40-50	6000 - 4000
Turba			<20	>75	55-75	< 3000

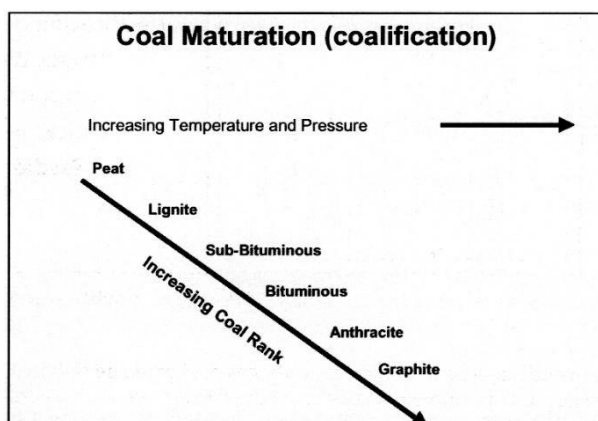


Figura 1 a y b. Tipos de carbón en función de sus diferentes rangos caloríferos y sus características principales.

Las mayores reservas de carbón, en sus diferentes rangos caloríferos, se encuentran en Estados Unidos, seguido de Rusia, Australia, China, Alemania e Indonesia. Actualmente, la demanda energética mundial es satisfecha en un 80% por combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), siendo el carbón el principal insumo, especialmente en países de gran densidad demográfica y alto desarrollo industrial, como es el caso de China, India e Indonesia. Estos países en conjunto producen más del 70% del carbón a nivel mundial. China ocupa el primer puesto en producción de carbón de Asia y es el mayor emisor de carbono de efecto invernadero.

Argentina registra modestas reservas de carbón sub bituminoso a bituminoso (figura 1 a y b) en Río Turbio, único yacimiento en producción, ubicado en la frontera argentino-chilena (Cordillera de Los Andes), provincia de Santa Cruz. Se explota por vía subterránea y se destina, en su mayor parte, a la generación de energía para abastecer a una central térmica que genera 240 mw. Sin embargo, en la misma provincia, los mayores recursos

inferidos de carbón (lignito) se localizan próximos al Océano Atlántico en la cuenca Austral, en las áreas conocidas como Río Coyle y Curso Medio del Río Santa Cruz (figura 2).

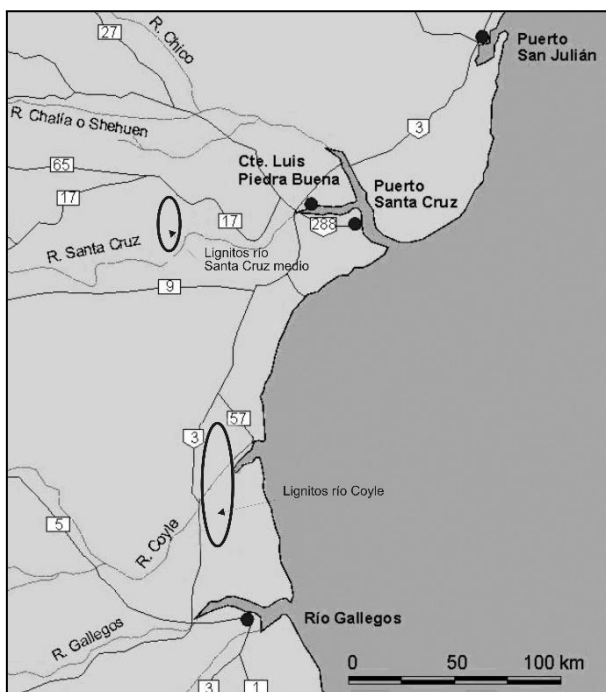


Figura 2. Áreas reconocidas con lignitos en la provincia de Santa Cruz.

Dada la gran demanda actual de energía a nivel mundial, y considerando la transición energética hasta lograr reducir las emisiones netas de carbono para cuidar el medio ambiente, y mejorar el nivel de vida de los habitantes del planeta, muchos países como China, India, Australia y Canadá, entre otros, impulsan, además del desarrollo de energías renovables como la solar y eólica, alternativas de

aprovechamiento de los cuantiosos recursos de carbón valiéndose de tecnologías limpias y procesos de recuperación y almacenamiento de carbono. Una de estas tecnologías, ya probada exitosamente en diversos países, consiste en la gasificación subterránea del carbón, que permite convertir el carbón en gas sintético (syngas), y a éste en energía eléctrica, combustibles líquidos, productos químicos (urea, metanol, fertilizantes nitrogenados, entre otros), e hidrógeno.

1.1 Gasificación Subterránea

La gasificación subterránea de carbón (GSC), en inglés UCG (Underground Coal Gasification), es un proceso de aprovechamiento de este recurso minero a través de la conversión (gasificación) "*in situ*" del mineral en profundidad, sin necesidad de desarrollar una explotación en el sentido tradicional. En términos más simples, el carbón es transformado subterráneamente para producir gas de síntesis (syngas), el cual es extraído

posteriormente a través de perforaciones sin necesidad de las operaciones convencionales utilizadas para la explotación de hidrocarburos.

El método GSC recurre a la ejecución de perforaciones (pozos verticales, inclinados, horizontales o combinados) que son dirigidas a los mantos carbonosos, pudiendo alcanzar varios centenares de metros de profundidad. A través de dichas perforaciones, se inyecta un agente oxidante (aire, oxígeno y/o vapor de agua) para provocar una transformación termoquímica en esos mantos, dando lugar a la generación del gas de síntesis. Dicho gas es llevado a la superficie para su recuperación mediante otras perforaciones dirigidas (figuras 3 y 4). Las perforaciones se realizan de a pares: pozo de inyección – pozo de producción, vinculados entre sí mediante una perforación horizontal que atraviesa el manto de carbón a gasificar. El proceso da lugar a la formación de canales de reacción dentro de los mantos de carbón, entre ambos pozos, facilitando la interacción del carbón con el agente oxidante al avanzar el frente de la reacción térmica.

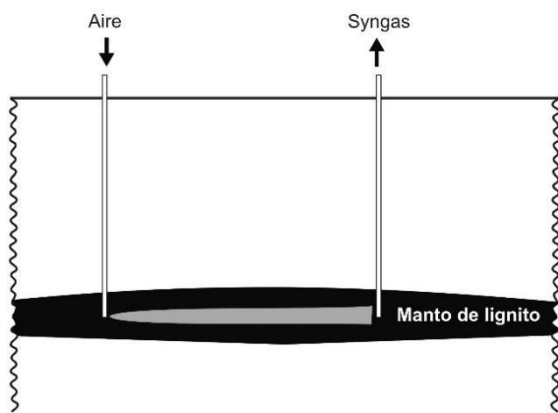


Figura 3. Esquema simplificado de GSC

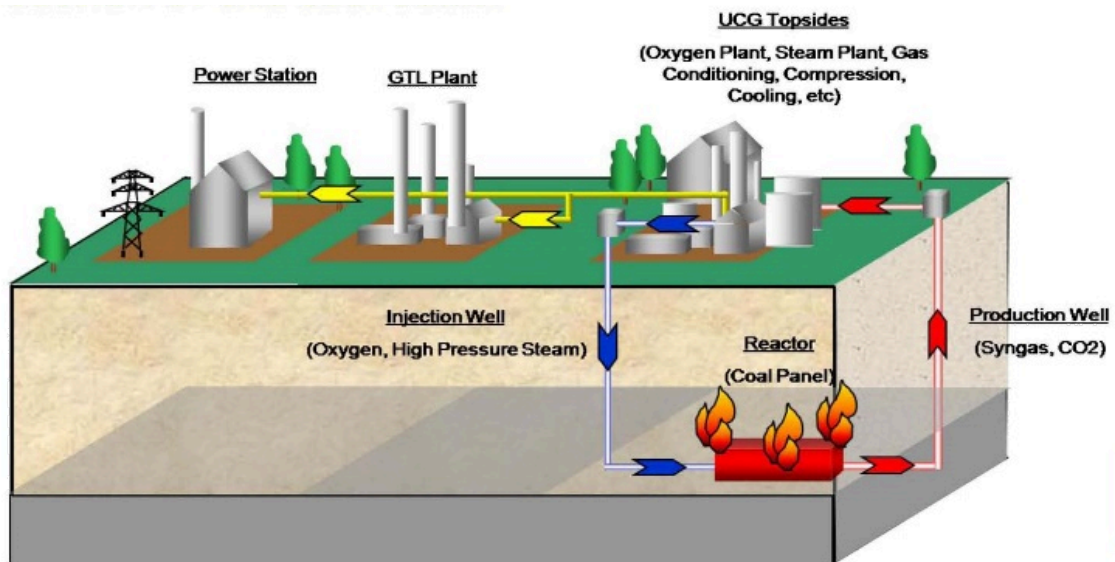


Figura 4. Esquema de complejo industrial de GSC, tomado de Cadenas, 2019.

El gas de síntesis derivado de mantos carbonosos es el producto directo del proceso de gasificación, y está compuesto principalmente por hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El gas producido por este método puede utilizarse para una variedad de propósitos, incluyendo la generación de combustibles líquidos GTL ("Gas-to-Liquids" o "gas a líquido"), en la producción de energía en centrales eléctricas, o como materia prima para diversos procesos petroquímicos, por ejemplo, obtención de compuestos químicos u otros derivados tales como hidrógeno azul, metanol, fertilizantes, urea líquida para combustible, entre otros.

La gasificación en profundidad [1] ofrece numerosos beneficios ambientales en comparación con la explotación tradicional de carbón. Durante el proceso subterráneo de combustión las cenizas permanecen en profundidad, se reducen las emisiones de NO_x, SO_x, y de otros elementos nocivos. Esta metodología de explotación permite un aprovechamiento más ecológico del recurso, produciendo un gas limpio que compite en el mercado con el gas natural, sin generar los pasivos ambientales típicos de las explotaciones mineras tradicionales. La tecnología GSC puede ser utilizada en pequeña y gran escala, de acuerdo con las necesidades y esquemas de desarrollo. Es especialmente adecuada para el aprovechamiento de carbón del tipo de los lignitos y carbones bituminosos, los cuales producen menos calor en su combustión debido a sus altos contenidos en cenizas.

La tecnología GSC no es una tecnología nueva, ha estado en funcionamiento en la antigua Unión Soviética durante la segunda mitad del siglo XX, y varios de esos proyectos aún se mantienen activos. En Angren (Uzbekistán) dicha tecnología se operó con éxito durante más de sesenta años. A partir de los años 90 diversos países, entre ellos Estados Unidos, China, India, Australia, Sudáfrica, Japón, Nueva Zelanda, Canadá, y Hungría, desarrollaron programas con tecnologías GSC. Varios de estos proyectos están actualmente en etapa piloto, y otros se encuentran en plena actividad productiva. China es uno de los países más activos en cantidad de proyectos de GSC debido a las amplias reservas de carbón que registra su territorio, y a la necesidad de asegurar y ampliar su matriz energética.

Actualmente se destacan importantes proyectos de explotación de carbón en avanzado estado de ejecución, en donde se integra la GSC con tecnologías de captura y almacenamiento de carbón [2] [3]. Entre ellos se destaca el que se desarrolla en la cuenca de Leigh Creek, en el sur de Australia, para la producción de urea líquida y fertilizantes nitrogenados, además de estudios orientados a la generación de hidrógeno.

En India se aprobaron planes de múltiples frentes para promover proyectos de gasificación de carbón (lignito) por parte de empresas estatales y privadas. En ese contexto se promovió la instalación de dos plantas (en los estados de Bengala Occidental y Odisha) para producir metanol, etanol y nitrato de amonio, como subproductos de la gasificación de mantos de carbón que se encuentran en zonas profundas.

China registra la mayor cantidad de instalaciones subterráneas de gasificación de carbón de la región Asia-Pacífico. Cuenta con un alto potencial de recursos de carbón y modestas reservas de petróleo y gas natural. Esto fortalece la aplicación de tecnologías de carbón limpio basadas en gasificación *in situ*, para garantizar la provisión energética y alcanzar el objetivo de reducir las emisiones de CO₂, convirtiéndose en un país de carbono neutral.

Europa desarrolla varios trabajos de investigación, en el marco de la GSC, orientados a la obtención de Hidrógeno para Europa (HUGE).

En Argentina, más precisamente en la provincia de Santa Cruz, se han reconocido distintas manifestaciones de combustibles sólidos [4]: carbones de edad mesozoica y cenozoica, entre los cuales se destacan los de Río Turbio, Lago Cardiel y Río Lista; escasas manifestaciones de esquistos bituminosos en Lago San Martín y alto Río Mayer; yacimientos de turbas entre el área del Lago Buenos Aires y las nacientes del Río Gallegos, y lignitos en el sureste de la provincia [5] [6] [7]. Estos últimos fueron identificados en base a estudios de subsuelo en proximidad a la desembocadura del Río Coyle, y en el curso medio del Río Santa Cruz. Estos carbones se caracterizan por tener un rango de madurez menor que el carbón de Río Turbio, de mayor edad de formación.

Los depósitos de lignito de Río Coyle constituyen importantes recursos que ascienden a 5.000 Millones de toneladas [6]. Los mismos se encuentran dentro de los considerados aptos para desarrollar proyectos de explotación por GSC y, por su magnitud, presentan gran potencial, tanto para la generación de hidrógeno azul a partir del gas de síntesis o syngas, como de otros productos: metanol, fertilizantes nitrogenados, y urea líquida para combustible. Las condiciones geográficas, y la infraestructura de la zona en que se emplazan estos depósitos, favorecerían la instalación de varias plantas de producción para obtener productos de gran interés económico a partir de syngas (figura 5).



Figura 5. Productos derivados del syngas.

1.2 Producción de Hidrógeno azul

El empleo de hidrógeno como vector energético -para almacenar y transportar energía-, y como combustible, no es algo nuevo. El uso de H_2 como combustible presenta grandes beneficios ambientales, ya que se evita la emisión de gases de efecto invernadero y otros asociados al uso de los combustibles derivados de hidrocarburos. El H_2 se produce principalmente a partir de metano que proviene del gas natural, entre otros procesos de generación.

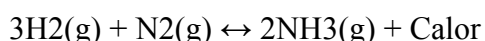
Hoy en día el hidrógeno vuelve a estar en el centro de la escena a nivel mundial, debido a una serie de factores vinculados al reconocimiento del cambio climático como un problema global. Ello implica la necesidad de avanzar en la búsqueda de energías limpias y sustentables para acompañar el crecimiento exponencial del desarrollo tecnológico que caracteriza nuestra era.

Argentina cuenta con gran potencial para desarrollar la economía del hidrógeno, en todas sus variedades. Sin embargo, una de las posibilidades más prometedoras es la generación de hidrógeno limpio, en este caso Hidrógeno Azul, a partir de la Gasificación Subterránea (GSC) con captura y fijación de carbono (CO₂). Los recursos de lignito de la Cuenca Austral (Patagonia Argentina), pueden constituirse en una de las principales fuentes para una producción futura. Su desarrollo sería una gran oportunidad para acelerar la transición energética y, consecuentemente, posicionar a la Argentina como líder regional en la industria del hidrógeno.

1.3 Producción de urea y otros fertilizantes nitrogenados

La frecuencia con que se observan deficiencias de nitrógeno (N) en los suelos agrícolas, debido a los grandes requerimientos de los cultivos, hace que este nutriente sea considerado el más importante para la producción vegetal. En la región del MERCOSUR es el que condiciona en mayor medida el crecimiento y rendimiento de los cultivos. En ese sentido, el balance de nitrógeno en los suelos agrícolas es negativo, dado que en las cosechas se extrae mayor cantidad de nitrógeno de lo que se repone con la fertilización. Por lo tanto, para lograr una producción agrícola sustentable, dicho déficit debe ser compensado con la aplicación de fertilizantes nitrogenados.

Existen varios fertilizantes nitrogenados, entre los que se encuentran: amoníaco anhidro, urea (que se produce con amoníaco y dióxido de carbono), nitrato de amonio (producido con amoníaco y ácido nítrico), sulfato de amonio (fabricado en base a amoníaco y ácido sulfúrico), y nitrato de calcio y amonio, o nitrato de amonio y caliza (resultado de agregar caliza al nitrato de amonio). Es decir, el amoníaco constituye la base para la producción de todos los fertilizantes nitrogenados. Si bien este compuesto se utiliza como materia prima para numerosos productos (fabricación de fibras y plásticos, explosivos, productos de limpieza), más del 75% de la producción mundial de amoníaco se destina a la elaboración de fertilizantes. Diversas técnicas se utilizan actualmente para la síntesis de amoníaco, pero todas ellas derivan del proceso original desarrollado por Fritz Haber y Carl Bosch a comienzos del siglo XX. Dicho proceso consiste en la reacción directa entre el nitrógeno del aire y el hidrógeno gaseoso, según la siguiente fórmula:



Aproximadamente el 80% de la producción mundial de amoníaco emplea como materia prima el gas natural, compuesto por mezclas de hidrocarburos. Para la producción de NH₃, éste debe presentar contenidos de metano (CH₄) superiores al 90%, que permitan la obtención del H₂ requerido para el proceso de Haber y Bosch. En ese sentido, la producción de amoníaco y fertilizantes nitrogenados está supeditada al abastecimiento de gas natural. La potencialidad de los recursos de lignito de la Cuenca Austral permite considerarlos como importantes generadores de gas de síntesis (syngas) que permitirían la elaboración de hidrógeno y amoníaco (figura 6).

Por otra parte, debe señalarse que el consumo mundial de fertilizantes presenta una tendencia creciente. El fertilizante nitrogenado más producido y utilizado es la urea granular. Sin embargo, existe actualmente gran demanda de urea líquida para abastecer a vehículos con tecnologías SER (Reducción Catalítica Selectiva) que exige la norma Euro V, a los fines de reducir las emisiones de óxido de nitrógeno y disminuir las emisiones de gases

de efecto invernadero. Esta norma se encuentra vigente en Europa, Brasil, Chile y también en Argentina desde el año 2016 para vehículos diésel de carga pesada y transporte de pasajeros.

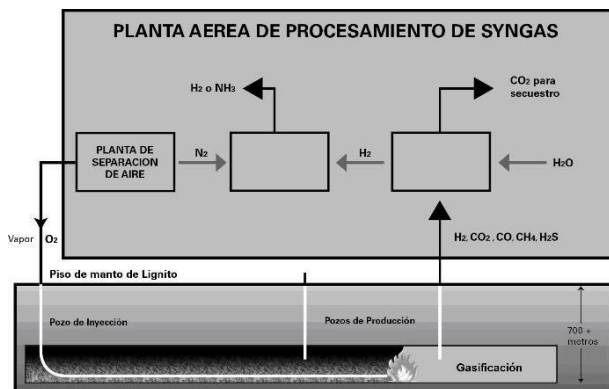


Figura 6. Esquema simplificado de producción de hidrógeno y amoníaco a partir de syngas.

2. Los lignitos de Río Coyle

En la década del setenta, Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF) realizó exploraciones en el subsuelo de la Cuenca Austral de Argentina en búsqueda de petróleo. Como resultado se localizaron dos grandes áreas con depósitos carbonosos en la provincia de Santa Cruz, que fueron reconocidas mediante estudios geofísicos y numerosas perforaciones. Posteriormente, la entonces empresa del estado Yacimientos Carboníferos Fiscales (YCF) llevó a cabo nuevas exploraciones (estudios geofísicos y perforaciones) en las áreas identificadas por YPF. Estos trabajos de detalle permitieron definir importantes recursos de lignito en las dos áreas descubiertas: cerca de la desembocadura del Río Coyle y en el Curso Medio del Río Santa Cruz.

Como resultado de esta exploración se identificaron tres niveles principales de carbón, clasificados como lignito, en ambas zonas. Sin embargo, en esa época no se avanzó en un programa de explotación, debido a la profundidad de emplazamiento de esos mantos, y a la falta de tecnologías apropiadas para un aprovechamiento integral con métodos seguros de explotación. La exploración llevada a cabo por la empresa YCF determinó recursos de 5.000.000.000 de toneladas de lignito, y unos 10 millones $\times 10^6$ kilocalorías [6] en el campo de Río Coyle, y 2.350.000.000 de toneladas para el Curso Medio del Río Santa Cruz [7]. Hoy en día estos depósitos cobran importancia, dado el gran potencial de sus recursos, la calidad de los mismos, y su favorable ubicación geográfica, infraestructura y logística.

En el año 2010, una empresa nacional solicitó los derechos mineros de Río Coyle que cubren una superficie del orden de 90.000 hectáreas, con el objetivo de ampliar el conocimiento de los recursos de lignito y evaluar la posibilidad de desarrollar un proyecto orientado a la producción de gas de síntesis o syngas, a través de tecnologías limpias conocidas como UCG (Underground Coal Gasification) o GSC (Gasificación Subterránea del Carbón). El Instituto de Recursos Minerales (UNLP-CICBA) realizó, a través de un acuerdo de Trabajos a Terceros, reconocimientos y estudios geológicos del área de Río Coyle [8], [9] y [10] figuras 7 y 8.

Los estudios permitieron comprobar la calidad de los recursos de lignito identificados previamente por YPF e YCF, y ampliar el conocimiento del recurso orientado a su



aprovechamiento mediante tecnologías limpias. A los fines del conocimiento de la calidad y posible aprovechamiento del recurso, participaron investigadores del Instituto del Petróleo y Recursos Naturales de Brasil (IPR), centro de referencia en desarrollo e innovación tecnológica.

Figura 7. Ubicación de las perforaciones de YCF y la realizada por el INREMI en la zona de Río Coyle

Otros ensayos tecnológicos preliminares se efectuaron sobre muestras de lignito de Río Coyle, almacenadas en las instalaciones del yacimiento de Río Turbio (testigos de perforaciones de YCF), que fueron realizados en los laboratorios de Tecnimont, empresa internacional

especialista en ingeniería petroquímica. Los estudios fueron llevados a cabo en los laboratorios. Los análisis preliminares confirmaron la aptitud del lignito para generar gas de síntesis y, como subproducto, urea y metanol.



Figura 8. Testigos de perforación con restos vegetales carbonizados hallados a 340 metros de profundidad.

2.1 Marco Geológico

A continuación, se describen las principales características geológicas y rasgos de subsuelo de los campos de lignito de Río Coyle. Estos depósitos se ubican en ámbito de la provincia geológica conocida como Cuenca Austral, activa desde tiempos jurásicos, y relacionada a la apertura del Océano Atlántico (Tr-Jc). Debido al ascenso de la Cordillera de Los Andes (Kc sup.-Tc inf.), registró una fuerte subsidencia a lo largo de su margen [11]. Como

consecuencia, esta región fue inundada por transgresiones marinas atlánticas que alternaron con períodos de sedimentación continental y erosión, dando lugar a una compleja intercalación de sedimentos marinos y continentales.

2.1.1 Estratigrafía

Las unidades geológicas que fueron reconocidas a partir de los sondeos exploratorios realizados en Río Coyle [6], corresponden a las formaciones: Man Aike, Río Leona, Patagonia y Santa Cruz.

La Formación Man Aike está constituida por un conjunto de areniscas, niveles de conglomerados finos, limolitas, y niveles con abundante material piroclástico. La secuencia es principalmente marina, poco profunda -detectada exclusivamente por perforaciones-, pasando a continental hacia el oeste. Se le asigna una edad Eoceno medio-tardío en base a la presencia de invertebrados marinos [12].

La sucede la Formación Río Leona, denominada originalmente “Estratos de Río Leona”, que contiene a los mantos de lignito. Se trata de una secuencia sedimentaria compuesta por conglomerados finos, areniscas, limolitas, tobas y tufitas. Hacia la parte superior de la secuencia se encuentran niveles arcillosos con restos vegetales (figura 8), y niveles carbonosos tabulares. Los depósitos de la Formación Río Leona representan la evolución de sistemas fluviales de alta energía, hacia sistemas anastomosados y meandrosos de menor gradiente, que llegan a una planicie costera baja, posteriormente inundada por el mar “Patagoniano” hace unos 22 a 25 Ma. La mayoría de los carbones bien desarrollados se corresponden con los máximos de inundación marina representados por pelitas fosilíferas, tal es el caso de los carbones (lignitos) de la Formación Río Leona de edad Oligocena [13].

Esta secuencia sedimentaria es cubierta por la Formación Patagonia, que corresponde a un conjunto de sedimentitas de ambiente marino somero con zonas de oleaje y áreas protegidas de menor energía. Está compuesta por coquinas y areniscas coquinoides gruesas que constituyen asomos aislados, y que afloran principalmente en el Gran Bajo de San Julián. Esta sedimentación es el resultado de una transgresión marina que afectó gran parte de la Patagonia, a partir del Oligoceno superior [14], y que según algunos autores llegó hasta el Mioceno inferior.

El cuadro estratigráfico culmina con la Formación Santa Cruz, que comprende un conjunto de rocas sedimentarias de amplia distribución geográfica, originalmente agrupadas como “Santacruzense”. Litológicamente se compone de una secuencia de arcillas, areniscas de grano fino a medio, tobas y tufitas. Su espesor varía entre 1500 m en la región cordillerana, y 225 m en la zona costera. Debido a su naturaleza friable sólo se puede observar en los cañadones, donde forma paredes verticales con un típico paisaje de erosión. En la costa atlántica, entre los ríos Coyle y Gallegos, aflora como una sucesión casi continua. Se la ubica dentro del Mioceno inferior a medio [14].

2.1.2 Información de Subsuelo

El área del Río Coyle fue estudiada a través de siete sondeos exploratorios que atravesaron unidades del Terciario (Formaciones Santa Cruz, Patagonia y Río Leona), penetrando algunos metros en la Formación Man Aike [6]. Dentro de la Formación Río Leona se detectaron tres niveles carbonosos principales de disposición subhorizontal, y algunos niveles menores (figura 9). Presentan un comportamiento concordante con la tendencia general de la cuenca, que cruza hacia el sudoeste con 1° de inclinación promedio.

El nivel carbonoso superior se encuentra en el techo de la Formación Río Leona y tiene una gran extensión, con expresiones en los sectores centro y sur del área. Hacia el norte suele presentar niveles de arcillas carbonosas, en algunos casos difíciles de correlacionar. El segundo nivel carbonoso se ubica entre los 25 y 35 m por debajo del techo de la Formación

Río Leona; es el de menor extensión, y su contenido en lignitos es bajo y discontinuo. El tercer nivel se encuentra a unos 10 a 18 m por encima del piso de la Formación Río Leona. Este último registra espesores variables superiores a los 3,50 m, y es el de mayor importancia, con gran extensión, continuidad y contenido en recursos.

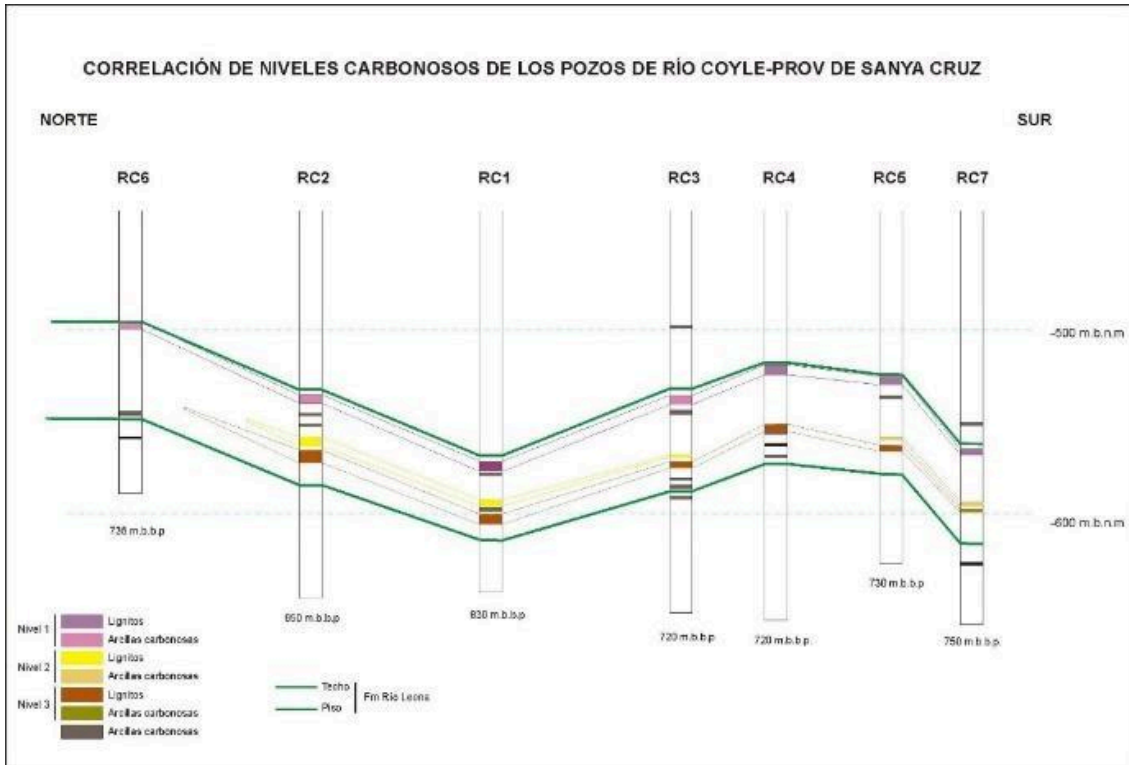


Figura 9. Distribución y correlación de los niveles de lignito a partir de las perforaciones realizadas por YCF en el sector del Río Coyle.

Los tres niveles suman aproximadamente unos 6 a 7 m de potencia, con un desarrollo en superficie de unos 500 km², y se encuentran a una profundidad que oscila entre 600 a 700 metros. La superficie teórica cubierta por cada uno de los tres niveles es de 262,4 km² (Nivel 1), 104,5 km² (Nivel 2) y 426,7 Km² (Nivel 3) (figura 10). Estos datos consideran sólo la extensión de los depósitos sobre la base de las perforaciones que se encuentran alineadas en dirección N-S, quedando el interrogante de la extensión de estos depósitos en dirección E-W.

Sobre la base de los sondeos exploratorios se presenta un bosquejo estructural referido al techo de la Formación Río Leona (figura 11). En el mismo, se observa que las curvas isobáticas determinan para los extremos N (pozos RC6 y RC2) y S (pozos RC5 y RC7) un comportamiento concordante con la tendencia general de la cuenca, que buza hacia el sudoeste; el rumbo de las curvas isobáticas es noroeste-sudeste. Entre ambos extremos las curvas presentan una orientación norte-sur con un alabeo entre los pozos RC1 y RC3, donde toman una dirección noreste-sudoeste. De este bosquejo estructural se desprende la inexistencia de anomalías tectónicas importantes.

De los niveles principales, el Nivel 1 fue identificado en todos los sondeos exploratorios, si bien se encuentra mejor representado en los pozos RC1, RC4, RC5 y RC7, apareciendo en las otras perforaciones como capas delgadas de arcillas carbonosas. El Nivel 2 ha sido

registrado en los pozos RC1, RC2 y RC7. El Nivel 3, el más importante, está presente en los pozos RC1, RC2, RC3, RC4 y RC5. Otros niveles de menor importancia aparecen aisladamente en los pozos RC3, RC4, RC6 y RC7.

En cuanto a los recursos potenciales, de los tres niveles principales, el 55% de la cubicación total corresponde al Nivel 3; le sigue en orden el Nivel 1 con un 35%, y el Nivel 2 con un 10%.

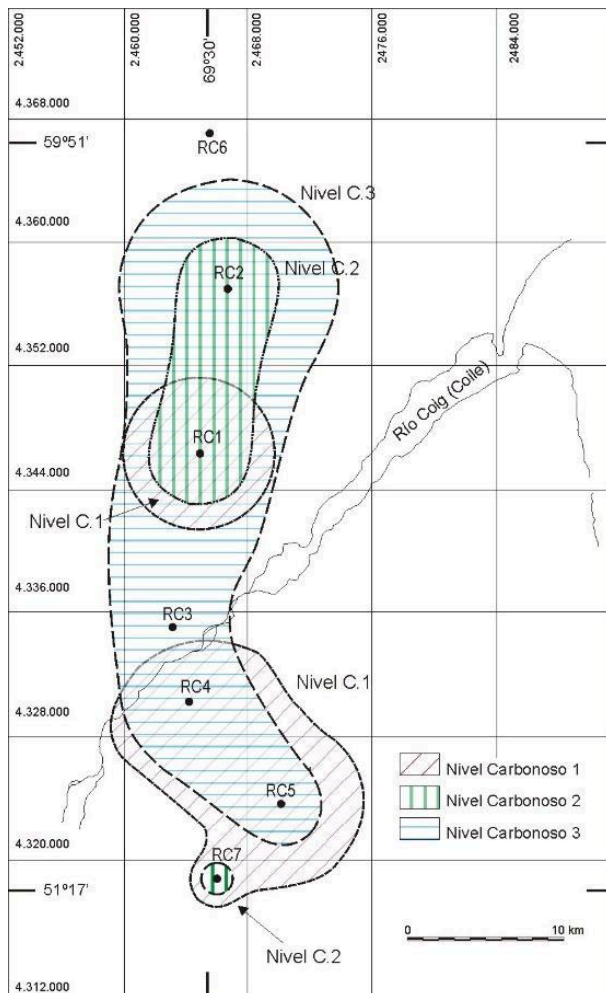


Figura 10. Disposición de los niveles de lignito identificados por YCF en base de perforaciones en Río Coyle [6].

1. Infraestructura

El campo de lignitos de Río Coyle se encuentra ubicado a unos 80 kilómetros de la ciudad de Río Gallegos, capital de la provincia de Santa Cruz, y a 25 kilómetros de la costa atlántica. A este campo de 90.000 hectáreas de superficie se puede acceder directamente por la Ruta Nacional N°3, que une las provincias de Tierra del Fuego, Santa Cruz, Chubut, Río Negro y Buenos Aires (figura 2). En las cercanías existen puertos de buen calado como Puerto Santa Cruz, Punta Quilla y Puerto Loyola.

Entre los aspectos favorables que ofrece el área, se destacan la disponibilidad de agua dulce, el tendido eléctrico y la proximidad con gasoductos. Asimismo, esta zona presenta condiciones climáticas y geográficas favorables para instalar

parques eólicos que podrían proveer de energía verde al proyecto. Es un factor importante a considerar, ya que permitiría utilizar energía renovable para abastecer a las operaciones de explotación.

Además de las razones mencionadas, son varias las condiciones propicias de la zona que alientan la iniciativa de generar energía limpia aprovechando el recurso del lignito. Se destacan su estabilidad sísmica y geomorfología, caracterizada por un paisaje mesetiforme sin mayores accidentes de relieve (figuras 12 y 13). Asimismo, el perfil sociopolítico de la provincia, con una historia minera arraigada, aseguraría la viabilidad del proyecto, que ya cuenta con la aprobación de los informes ambientales correspondientes por parte de las autoridades competentes de la provincia de Santa Cruz.

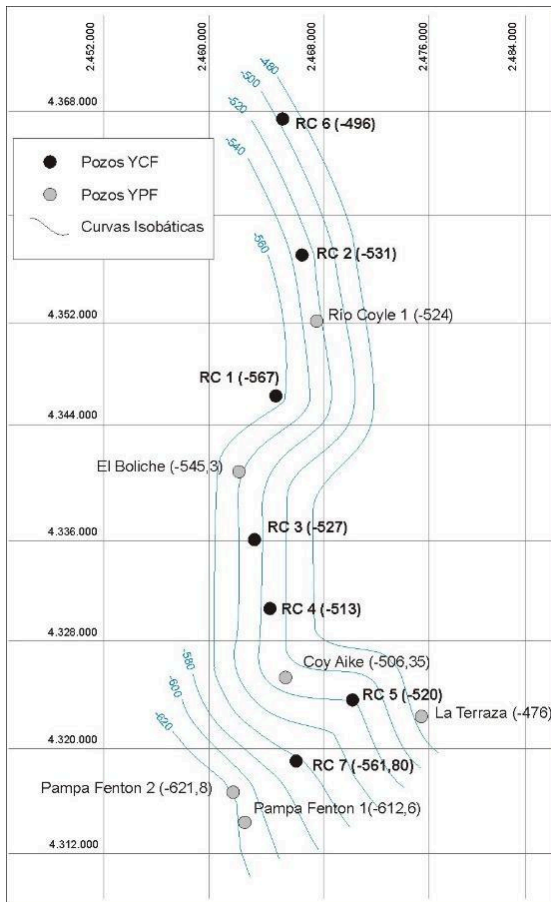


Figura 11. Bosquejo estructural referido al techo de la Formación Río Leona en base a perforaciones [6]



Figura 12. Campamento minero de exploración en Río Coyle, 2011.



Figura 13. Equipo de perforación de exploración en Río Coyle, 2011

3. Conclusiones

Los recursos de lignito de Río Coyle, por la disposición, extensión y espesores de los mantos carbonosos, el ambiente geológico en que se emplazan, y las condiciones hidrológicas del entorno, reúnen condiciones favorables para aplicar tecnologías limpias de aprovechamiento (GSC).

Su adecuada ubicación geográfica, y la infraestructura disponible, amplían sus condiciones de explotación para generar syngas y producir urea granular y líquida, y metanol, entre otros productos, para abastecer al mercado nacional y regional. Por otra parte, presenta un enorme potencial que incentiva el desarrollo de investigaciones orientadas a mejorar la producción de hidrógeno (Hidrógeno Azul), con baja huella ambiental, mediante captura y almacenamiento de carbono.

Referencias

- [1] Cadenas Antonio. 2019. Apuntes: Energía. Ambiente y Progreso. Informe ESIN Consultora. Inédito (2019).
- [2] Yang, L. H., Zhang, X., Zhu, K. 2016. Hydrogen production in underground coal Gasification (UCG), Energy Sources. Part A. Recovery. Util. Environ. Eff 38 (3). (2016)-376-383.
- [3] Llangliang, J., Xue, D., Zixiang, W., Zhangxing, C., Mirzayer, M., Yanping, C. and Shuanshan, C. 2022. Coal decarbonization: A state-of-the-art of enhanced hydrogen production in underground coal gasification. Energy Reviews. Elsevier (2022) 1-25.
- [4] Carrizo, R. N., 2002. Combustibles sólidos minerales. En: M. J. Haller (Edit.) Geología y Recursos Naturales de Santa Cruz. Relatorio del XV Congr. Geol. Arg., El Calafate, IV-6: 759-771. Buenos Aires.
- [5] Lombard, E., 1974. Introducción al estudio de las posibilidades carboníferas del subsuelo de la Cuenca Austral o Magallánica. Yacimientos Carboníferos Fiscales. Informe 1117 (inédito).
- [6] Luna, P., 1978. Informe sobre los resultados de pozos ejecutados en la zona de Río Coyle, provincia de Santa Cruz. Informe Yacimientos Carboníferos Fiscales. Informe 1065: 35 (inédito). Buenos Aires.
- [7] Luna, P., 1979. Informe sobre los resultados de 6 pozos ejecutados en la zona del curso medio del Río Santa Cruz, provincia de Santa Cruz. Informe 1111: 30 (inédito). Buenos Aires.
- [8] Schalamuk, I., Marchionni, D., y Correa, M, J., 2011. Reconocimiento geológico de las áreas de "Río Coyle" y "Curso Medio del Río Santa Cruz" para la exploración de depósitos de lignito. INREMI (inédito) Pp 66.
- [9] Nigro, J., 2011. Informe Pozo de Exploración CRC-X1. Proyecto Río Coyle. Santa Cruz, pp: 10 INREMI (Inédito).
- [10] Correa, M. J., Schalamuk, S., Marchionni, D. y Nigro, J., 2014. Lignitos del Río Coyle y curso medio del Río Santa Cruz (Provincia de Santa Cruz): Importante recurso para la generación de energía y producción de fertilizantes. Revista de la Asociación Argentina de Geólogos Economistas. RAAGE - N° 14 - 2014 - Pág.: 38-56.
- [11] Biddle, K., Uliana, M., Mitchum, R., Fitzgerald, M. y Wright, R., 1986. The stratigraphic and structural evolution of the central and eastern Magallanes Basin, southern South America. International Association of Sedimentologist, Special Publication, 8: 41-61.
- [12] Marensi, S. A., Casadío, S. y Santillana, S., 2002. La Formación Man Aike al sur del Calafate (Provincia de Santa Cruz) y su relación con la discordancia del Eoceno medio en la Cuenca Austral. Revista de la Asociación Geológica Argentina 57 (3): 341-344.
- [13] Marensi, S. A., Limarino, C. O., Tripaldi, A. y Net, L., 2005. Fluvial Systems variations in the Rio Leona Formation: Tectonic and eustatic controls on the Oligocene evolution of the Austral (Magallanes) Basin, southernmost Argentina. Journal of South American Earth Sciences 19 (2005): 359-372.
- [14] Malumián, N., Ardolino, A. A., Franchi, M., Remesal, M., Salani, F. 1999. La sedimentación y el volcanismo terciarios en la Patagonia Extraandina: La sedimentación en la Patagonia Extraandina. Geología Argentina. En: Geología Argentina (R. Caminos ed.). Instituto de Geología y Recursos Minerales. Anales 29 (18): 557-612.

AUTORES

oooooooooooo

Sidoro B. Schalamuk

Dirección calle 64 y 120
Localidad La Plata, Argentina

ischala@yahoo.com.ar

Profesor Emérito de la UNLP
Investigador Superior del CONICET. Ex
Decano de la Facultad de Ciencias Naturales
y Museo de La Plata
Ex Director del Instituto de Recursos

María José Correa

Dirección calle 64 y 120
Localidad La Plata, Argentina

mjcorrea@inremi.unlp.edu.ar

Doctora en Ciencias Naturales, Facultad de
Ciencias Naturales y Museo de la UNLP

Profesora en la cátedra de Geotecnia,
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad
Regional La Plata

Profesional de Apoyo de la Comisión de
Investigaciones Científicas de la provincia
de Buenos Aires (CICBA) en INREMI

Daniela S. Marchionni

Dirección calle 64 y 120
Localidad La Plata, Argentina

dmarchi@inremi.unlp.edu.ar

Doctora en Ciencias Naturales, Facultad de
Ciencias Naturales y Museo de la UNLP
Profesora de Geomática de la Facultad de
Ciencias Naturales y Museo de la UNLP
Profesional de Apoyo de la Comisión de
Investigaciones Científicas de la provincia
de Buenos Aires (CICBA) en INREMI

Vectores energéticos en la transición energética: energía eléctrica e hidrógeno

María Beatriz Barbieri, Raúl Bianchi Lastra, V. Fabián Corasaniti,
Carlos Wall, Carlos Biteznik, Germán Rubbo, Matías Guerrero,
Mario Beroqui y Patricia Arnera

Resumen

El hidrógeno verde se posiciona como una de las alternativas más prometedoras para la transición energética, debido a su capacidad para reducir las emisiones de carbono y su potencial como vector energético sostenible. Su producción, a partir de la electrólisis del agua utilizando energía renovable, lo distingue de otras formas de hidrógeno con mayores impactos ambientales. En este artículo resume la relación entre el hidrógeno y los sistemas eléctricos, con especial énfasis en las particularidades del sistema eléctrico argentino. Además se analizan las ventajas, desafíos y perspectivas del hidrógeno verde en el contexto global, destacando su papel en sectores clave como el transporte, la industria y el almacenamiento de energía. Asimismo, se abordan las barreras tecnológicas, económicas y regulatorias que deben superarse para su adopción masiva, junto con las estrategias y políticas necesarias para su desarrollo a gran escala.

Palabras clave: hidrógeno verde, transición energética, electrólisis, energía renovable, sostenibilidad, almacenamiento de energía, descarbonización.

Abstract

Green hydrogen is positioned as one of the most promising alternatives for the energy transition, due to its ability to reduce carbon emissions and its potential as a sustainable energy carrier. Its production, through water electrolysis using renewable energy, sets it apart from other forms of hydrogen with higher environmental impacts. This article summarizes the relationship between hydrogen and electrical systems, with a particular focus on the specifics of the Argentine electrical system. It also analyzes the advantages, challenges, and prospects of green hydrogen in the global context, highlighting its role in key sectors such as transportation, industry, and energy storage. Furthermore, it addresses the technological, economic, and regulatory barriers that must be overcome for its widespread adoption, along with the strategies and policies necessary for its large-scale development.

Keywords: green hydrogen, energy transition, electrolysis, renewable energy, sustainability, energy storage, decarbonization.

1. Introducción

La energía eléctrica surge tímidamente a finales del siglo XIX como un vector energético que permite independizar la ubicación de los recursos primarios del lugar donde se realiza el uso final de los mismos.

Se la define como vector energético, ya que los recursos primarios, sean renovables o combustibles fósiles, se transforman en energía eléctrica, la cual se transporta y distribuye hasta el usuario final, que la vuelve a transformar de acuerdo con el fin que este requiera (climatización, iluminación, trabajo, movimiento, calor, etc.).

Desde iluminación, calefacción, transporte y comunicaciones hasta la industria y la tecnología, la energía eléctrica es un recurso indispensable que impulsa el desarrollo económico y social en todo el mundo. La singularidad que posee es que, en todo momento, debe cumplirse el equilibrio entre generación y demanda, garantizando condiciones de seguridad y confiabilidad cada vez más altas. Su disponibilidad confiable y asequible juega un papel crucial en nuestra calidad de vida y en el progreso de la sociedad.

La Academia Nacional de Ingeniería de Estados Unidos consideró a la “electrificación” como el mayor logro de la ingeniería en el siglo XX, por el impacto positivo que representó para el desarrollo de la sociedad [1] [2].

La Agencia Internacional de la Energía (AIE) ha señalado que el mundo tiene un camino viable para construir un sector energético global con emisiones netas cero para el año 2050 (Net Zero 2050), y ello requiere una transformación sin precedentes de cómo se produce, transporta y utiliza la energía en todo el mundo [3].

Alcanzar esta meta requiere no solo acelerar sustancialmente la migración desde combustibles fósiles a fuentes de energía de cero emisiones, sino que también implica, y esto es lo más complejo, un enorme cambio en las plataformas de demanda energética de la mayoría de las actividades industriales y comerciales, así como del transporte y el consumo residencial. Por tanto, no habrá actividad humana que pueda evitar participar, en mayor o menor medida, en la transición energética que la humanidad está a punto de iniciar.

No cabe duda de que la reducción de emisiones de dióxido de carbono (CO₂) no puede lograrse exclusivamente con la incorporación de fuentes de generación no contaminantes. Ante ello, es necesario, en primer lugar, actuar sobre la demanda para lograr un consumo razonable, sin desperdicios y optimizando la eficiencia global.

Bajo estas consideraciones, la electricidad se convierte en el núcleo del sistema energético. Desempeñará un papel clave en todos los sectores, desde el transporte y la construcción hasta la industria. La generación eléctrica debe alcanzar emisiones netas cero. Se estima que el 50% de la energía total consumida en 2050 será eléctrica. Nuevamente, la energía eléctrica es protagonista de los avances que se requieren en este siglo XXI [3].

A medida que avanzan los objetivos de descarbonización, tanto para los sistemas de energía eléctrica como para la economía en general, está claro que la red energética del futuro será muy diferente a la actual.

El nuevo vector energético que se ha sumado a los cambios requeridos para la transición energética es el hidrógeno. Este prácticamente no emite gases de efecto invernadero, generando solo vapor de agua, cuya vida media en la atmósfera es efímera, de aproximadamente 10 días. Sin embargo, no es un recurso energético en sí mismo, sino un vector energético, ya que no se encuentra aislado en la naturaleza, sino que es preciso producirlo a partir de otras energías primarias (como los fósiles, la biomasa, la nuclear o las renovables).

Energía eléctrica e hidrógeno son clave para promover la sostenibilidad y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en nuestra transición hacia un sistema energético más limpio y eficiente.

El hidrógeno, el amoníaco y los combustibles basados en hidrógeno con bajas emisiones tienen un papel importante que desempeñar en la descarbonización de sectores con emisiones difíciles de reducir, como la industria pesada y el transporte de larga distancia. Sin embargo, la disponibilidad de estos combustibles con bajas emisiones es hoy limitada, y se necesitan esfuerzos a corto plazo para ampliar su producción y uso.

Por otra parte, los sistemas eléctricos requerirán una mayor flexibilidad para equilibrar la oferta y la demanda y mantener la confiabilidad, a medida que aumentan los niveles de energía eólica y solar que se incorporan en la red eléctrica. La producción de hidrógeno tiene el potencial de proporcionar dicha flexibilidad.

En el presente artículo se resumen algunos datos significativos de las referencias bibliográficas citadas, señalando en particular la relación entre el hidrógeno y los sistemas eléctricos, considerando, a su vez, particularidades del sistema eléctrico argentino.

2. Colores del hidrógeno

Se ha señalado al hidrógeno como otro vector energético, el cual, dependiendo del recurso primario utilizado para su obtención, se clasifica adoptando un código de colores, según el siguiente criterio:

- Hidrógeno negro/marrón: es el producido a partir de la gasificación del carbón.
- Hidrógeno gris: se produce a partir del reformado de gas natural.
- Hidrógeno amarillo: obtenido por electrólisis a partir del mix de energías primarias, de la generación del sistema eléctrico.
- Hidrógeno azul: se aplican hidrocarburos (gas natural) en su proceso de extracción, pero se efectúa una captura de las emisiones contaminantes (CCS: Carbon Capture and Storage).
- Hidrógeno turquesa: si se produce sin generar dióxido de carbono a partir de la pirólisis del metano.
- Hidrógeno rosa: se obtiene por electrólisis con energía eléctrica procedente de una central nuclear.
- Hidrógeno blanco: es el que muy rara vez se encuentra naturalmente en ciertos depósitos o reservorios.

- Hidrógeno verde: se obtiene por electrólisis con energía eléctrica procedente de energía renovable (sin emisiones).

3. Emisiones en la producción de hidrógeno

Según la Agencia Internacional de Energía (IEA: International Energy Agency) [4], el esquema de colores que se suele utilizar para el hidrógeno, sugiere una caracterización de la vía de producción, pero no proporciona ninguna cuantificación de su efecto sobre las emisiones.

Las intensidades de las emisiones varían ampliamente dependiendo del recurso y procesos utilizados en la producción del hidrógeno, desde 10-13 kg de CO₂-eq/kg de H₂ con el uso de gas natural sin control, hasta 0,8-4,6 kg de CO₂-eq/kg de H₂ por oxidación parcial de gas natural con captura y almacenamiento de carbono (CCS). Estos rangos dependen de las emisiones previas y posteriores al suministro de gas natural.

La producción de hidrógeno a partir de la gasificación del carbón sin CCS genera emisiones totales de 22-26 kg de CO₂-eq/kg de H₂, dependiendo de las emisiones previas e intermedias de la minería, el procesamiento y el transporte del carbón, que oscilan entre 6 y 23 kg de CO₂-eq/GJ de carbón, con una mediana de 8 kg de CO₂-eq/GJ de carbón. En caso de aplicar CCS con una tasa de captura total del 93% se reduce la intensidad de las emisiones a 2,6-6,3 kg de CO₂-eq/kg de H₂, un rango similar al del gas natural con CCS.

La electricidad nuclear puede ser otra fuente de producción de hidrógeno. Aunque las emisiones directas de una central nuclear son cero, el ciclo del combustible nuclear (extracción, conversión, enriquecimiento y fabricación de combustible de uranio) produce emisiones de entre 2,4 y 6,8 g de CO₂-eq/kWh. Teniendo en cuenta estas emisiones, la intensidad de emisiones de la producción de hidrógeno a partir de electricidad nuclear se sitúa en el rango de 0,1 a 0,3 kg de CO₂-eq/kg de H₂.

Si bien se supone que la producción de hidrógeno a partir de electricidad renovable mediante electrólisis conduce a cero emisiones, lograr niveles bajos de emisiones utilizando electricidad de la red depende de la intensidad de las emisiones de la red. Por ejemplo, una intensidad de electricidad de la red de 40 g CO₂-eq/kWh produce hidrógeno con una intensidad de emisiones de 2 kg CO₂-eq/kg H₂.

La demanda de hidrógeno en la actualidad se satisface casi en su totalidad mediante la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles sin control de emisiones y el hidrógeno derivado de procesos industriales, que también utilizan combustibles fósiles como materia prima, lo que resultó en más de 900 Mt de emisiones directas de CO₂ en 2021. La producción de hidrógeno de bajas emisiones fue inferior a 1 Mt, casi toda a partir de combustibles fósiles con captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS: Carbon Capture, Utilisation, and Storage), con solo 35 kt de H₂ a partir de electricidad mediante electrólisis del agua.

La información vertida previamente, considera las emisiones generadas en la producción de hidrógeno, restando aún contemplar el ciclo completo desde la producción, transporte/almacenamiento, distribución, conversión y uso final.

4. Cuatro tecnologías principales para la producción de “hidrógeno verde”

Atendiendo que la necesidad de descarbonización del sistema energético es prioritaria, si bien aún resulta muy costosa la generación de hidrógeno verde, se espera que, con la mejora de las tecnologías, se reduzcan los costos y se priorice su obtención por electrólisis con la utilización de energías renovables.

Los cuatro tipos principales de tecnologías de electrólisis son: la alcalina, la membrana electrolítica de polímero (PEM-Polymer Electrolyte Membrane), la celda de electrólisis de óxido sólido (SOEC - Solid Oxide Electrolysis Cell) y la membrana de intercambio aniónico (AEM-Anion Exchange Membrane). Cada una tiene ventajas y desventajas en términos de madurez de la tecnología, costos y rendimiento.

Los electrolizadores de baja temperatura funcionan a 50-100 °C y utilizan agua líquida como entrada, y por el contrario, los electrolizadores de alta temperatura funcionan a 700-1000 °C y utilizan vapor. Estas diferencias de temperatura influyen en las características de rendimiento, como la respuesta del sistema y el rango dinámico, lo que hace que algunas tecnologías de electrolizadores sean más adecuadas que otras para proporcionar diferentes tipos de servicios de flexibilidad.

5. Vectores energéticos en la transición energética

- **Energía eléctrica:** la electrificación implica sustituir tecnologías o procesos que utilizan combustibles fósiles, como motores de combustión interna y calderas de gas, por equivalentes alimentados con electricidad, como los vehículos eléctricos o bombas de calor. La demanda debe transformarse a eléctrica, lo cual tiene un impacto creciente en las emisiones a medida que se descarboniza la generación de electricidad. Energía eléctrica baja en carbono, implica que las emisiones de CO₂ deben ser inferiores a 50 g por kWh en el Ciclo de Vida del proceso, entre ellas se consideran la generación de electricidad basada en energía solar, eólica, hidráulica y nuclear. Las redes eléctricas también deberán ampliar su capacidad y flexibilidad para dar cabida a la creciente demanda de electricidad y nuevos recursos que se incorporan a ellas.
- **Hidrógeno:** la utilización del hidrógeno verde sólo tiene sentido cuando no es posible la electrificación directa. No resulta adecuado utilizarlo en el consumo doméstico, en los servicios, en el transporte por carretera o ferrocarril, como en varias industrias o embarcaciones de recreo y naves de corta distancia. Todas estas demandas pueden ser “Electrificables”. Utilizar hidrógeno verde implica un sobre costo que puede ser omitido al utilizar directamente energía eléctrica de fuentes limpias. Por otra parte, se recomienda el uso de hidrógeno verde para sustituir el uso actual de hidrógeno gris en industrias petroquímicas, de producción de fertilizantes; en el transporte aéreo que necesitará combustibles sintéticos con alta densidad energética fabricados a partir de hidrógeno renovable; como así también para el transporte marítimo de larga distancia. En este caso, el amoníaco renovable y metanol fabricados con hidrógeno renovable se presentan como las principales alternativas.

6. El hidrógeno en los sistemas eléctricos

A medida que aumenten los niveles de energía eólica y solar, los sistemas eléctricos requerirán mayor flexibilidad para equilibrar la oferta y demanda y mantener la confiabilidad del suministro. Hoy en día, la flexibilidad es proporcionada en gran medida por los generadores de energía alimentados con combustibles fósiles o bien la generación hidráulica. Sin embargo, varias tecnologías emergentes pueden ser capaces de suplantar esta fuente actual de flexibilidad. El hidrógeno es una tecnología emergente de especial interés, ya que es versátil y puede obtenerse a gran escala.

Aunque otras tecnologías emergentes, como la carga coordinada de vehículos eléctricos o el almacenamiento en baterías, pueden proporcionar flexibilidad al sistema eléctrico, el hidrógeno verde es de especial interés debido a su capacidad de almacenar energía para su uso en diversos marcos temporales (desde segundos hasta estacional), su rápido tiempo de respuesta y su potencial para una implementación a gran escala. La posibilidad de grandes instalaciones de producción centralizada de hidrógeno es un aspecto clave de la flexibilidad y previsibilidad del hidrógeno. Esta centralización implica decisiones de menos agentes en comparación con la carga coordinada de vehículos eléctricos, que requiere la gestión de miles de tomadores de decisiones individuales. Por otra parte, considerar plantas de hidrógeno centralizadas conectadas a la red eléctrica, implica que la red debe contar con la infraestructura suficiente para garantizar el abastecimiento.

Existen dos formas en las que el hidrógeno puede utilizarse para lograr flexibilidad en el sector de la energía eléctrica:

- Producción de hidrógeno independiente: la producción de hidrógeno se utiliza como una carga flexible que ajusta su consumo de electricidad en respuesta a las señales de un operador del sistema eléctrico.
- Producción de hidrógeno para generar electricidad: el hidrógeno producido previamente o sus derivados se utilizan para producir electricidad a través de celdas de combustible o motores de combustión.

Por otra parte, muchos estudios sugieren que, a medida que el sistema eléctrico y las economías en general se descarbonicen, el hidrógeno podría utilizarse para proporcionar servicios de red en lugar de recursos despachables convencionales, como turbinas a carbón, gas natural y energía hidroeléctrica de bombeo.

Los posibles servicios de red incluyen [5]:

- Regulación: para gestionar, segundo a segundo, la incertidumbre de los errores de pronóstico y la capacidad de respuesta del generador.
- Equilibrio (también conocido como aumento gradual o seguimiento de la carga): para gestionar la variabilidad y la incertidumbre dentro de una hora y a lo largo de las horas.
- Reserva operativa: para gestionar contingencias o eventos operativos, como cualquier combinación de cortes forzados y períodos de baja energía eólica o solar.
- Arbitraje de energía estacional: para gestionar el desajuste entre la disponibilidad de recursos y la carga a lo largo de las estaciones.

El hidrógeno y sus derivados son notables porque pueden actuar como portadores de energía en múltiples sistemas. Por lo tanto, es crucial tener en cuenta el régimen operativo y los objetivos de la planta de electrólisis, reconociendo que es poco probable que las instalaciones de producción de hidrógeno traten el suministro de electricidad y la flexibilidad como sus objetivos principales.

La integración del hidrógeno en el sistema tiene un impacto tanto en la planificación como en la operación de la red; la coordinación es muy necesaria bajo un marco común de planificación de infraestructura.

7. Aspectos formales y económicos

La producción de hidrógeno tiene elevados costos de producción, operación y transporte. Con las tecnologías desarrolladas hasta ahora, los costos de producción del hidrógeno muestran que el precio de mercado no puede ser inferior a los 4 US\$/Kgr. Simultáneamente los potenciales usuarios interesados consideran que sólo será posible la difusión rápida de esta alternativa en caso de que el precio no exceda el siguiente valor: 1 a 1,5 US\$/Kgr. [6].

Si bien el hidrógeno verde aún no resulta suficientemente competitivo, se asume que con el correr del tiempo comenzará a serlo, tal como ha ocurrido con las otras tecnologías vinculadas a la producción de energía sin fósiles.

Se espera que el hidrógeno verde sea utilizado ampliamente como materia prima en la producción de amoníaco, la producción de metanol, las operaciones de refinación y la producción de acero, como combustible para el calor de procesos industriales a alta temperatura y para la movilidad en el transporte marítimo y la aviación.

Según las estimaciones del Consejo del Hidrógeno, el hidrógeno podría cubrir hasta el 16% de la demanda energética mundial en 2050. Otras organizaciones autorizadas esperan que el hidrógeno cubra entre el 8% y el 24% de la demanda energética europea en 2050. Actualmente, la mayor parte de la demanda de hidrógeno proviene de materias primas industriales. En el futuro es factible tener una demanda más diversificada, que se utilizará como materia prima limpia, combustible, portador de energía y almacenamiento estacional del excedente de electricidad [7].

El uso de electricidad libre de CO₂ (normalmente solar y eólica) en electrolizadores ubicados lo más cerca posible del consumo final es la opción más eficiente y económica para tener hidrógeno libre de CO₂. Sin embargo, esto requiere suficiente espacio físico disponible y, muy probablemente, al menos alguna expansión de la red, que es menos probable que sea accesible en las proximidades de los grandes centros urbanos e industriales. Por lo tanto, el despliegue de un sistema de hidrógeno también dependerá del transporte y almacenamiento de hidrógeno, es decir, una nueva infraestructura logística dedicada. Llevar el hidrógeno desde los sitios de producción globales hasta los usuarios finales al menor costo posible será la clave para el éxito de la economía del hidrógeno verde; el transporte y el almacenamiento pueden realizarse a través de varias modalidades (tierra, mar, subterráneo) y mediante la conversión a otras moléculas, más fáciles de mover y almacenar. La modalidad, la distancia y los volúmenes de transporte y almacenamiento de hidrógeno pueden tener un gran impacto en el costo nivelado del hidrógeno [7].

El comercio internacional de hidrógeno y combustibles basados en hidrógeno, será determinante para el aumento de la demanda de hidrógeno de bajas emisiones. Varios

países han comenzado a implementar regulaciones sobre los atributos ambientales del hidrógeno y a desarrollar esquemas de certificación asociados. Estos tienen algunos puntos en común, pero también divergencias significativas, que pueden llevar a la fragmentación del mercado. Hacer referencia a la intensidad de las emisiones de la producción de hidrógeno en la regulación y la certificación, sobre la base de una metodología acordada, será estratégico para permitir el reconocimiento mutuo [8].

8. Producción de hidrógeno en Argentina

La producción de hidrógeno azul con captura y secuestro de carbono, puede darse también en Argentina por la competitividad y la disponibilidad durante los próximos 30 años de mayores volúmenes de gas natural que los que se podrán consumir internamente y exportar durante ese período [6].

Sin embargo, hay que tener en cuenta que producir hidrógeno a partir de gas natural y compensar simultáneamente las emisiones de CO₂ con la absorción de masas de CO₂ equivalentes mediante pasturas y forestación en los millones de hectáreas disponibles y de bajo costo existentes en Argentina, representa un costo adicional al propio de vender el gas natural con dicha compensación, que solo sería justificable si algún sector del mercado internacional requiriese en forma específica energía almacenada bajo la forma de hidrógeno.

Otra opción de captura y secuestro de carbono, para la producción de hidrógeno azul, podrían ser los métodos físico - químicos de CCS (Carbon Capture and Storage) que surjan en el transcurso de esta "transición" y que compitan económicamente con las Soluciones Basadas en la Naturaleza (SBN).

Por otra parte, la producción de hidrógeno verde, es la alternativa que más interés despierta para Argentina en los inversores privados del exterior, por la abundancia de recursos renovables distribuidos en el país, lo cual ha llevado a priorizar la instalación de parques fotovoltaicos en el NorOeste de Argentina y parques eólicos en el sur del país. En particular, en la costa Patagónica se han medido factores de uso on-shore con valores similares a los off-shore en ambas costas de Estados Unidos.

Sin embargo, el gran inconveniente que surge para la producción de hidrógeno verde a partir de recursos renovables es la falta de desarrollo de la infraestructura del sistema eléctrico, el cual posee varios cuellos de botella. En una red con poco desarrollo, el impacto de la generación renovable y los electrolizadores puede ser significativo.

Ante este panorama, es necesario el desarrollo de modelos de simulación que representen adecuadamente estos recursos que requieren el correcto funcionamiento de la red, garantizando calidad de suministro y confiabilidad del mismo.

Desde este Instituto se realizan estudios ante el comportamiento estacionario y dinámico del ingreso de demandas de electrificadoras conectadas a la red de alta tensión del Sistema Argentino de Interconexión (SADI), contemplando generación renovable en el mismo punto o en otros sitios, asegurando que el consumo de la energía sea renovable.

A su vez se explora el almacenamiento de energía más conveniente para disminuir el impacto de la generación renovable y electrolizadores. Por otra parte, se ha desarrollado una metodología para evaluar en distintos corredores de Alta Tensión del SADI los límites de transporte ante el ingreso de generación renovable y electrolizadores.

Conclusiones

A nivel internacional se ha señalado que sin hidrógeno es probable que no se puedan alcanzar los objetivos de balance nulo de emisiones de dióxido de carbono para el año 2050. El factor clave para que la producción de hidrógeno resulte exitosa es que se masifique su consumo. Hay muchas tecnologías/servicios que deben descarbonizarse, por lo tanto, la demanda deberá ir migrando hacia consumos con menores emisiones.

Si las inversiones para el desarrollo de las redes de transporte y distribución de energía eléctrica no se materializan, se frenará el crecimiento de energías renovables y aumentará aún más la dependencia hacia los combustibles fósiles. Esta situación no es excluyente de Argentina, sino que es un problema a nivel mundial. El crecimiento de la generación renovable ha sido muy superior al de la infraestructura de redes, lo cual genera una gran restricción para lograr el objetivo de disminución de emisiones.

A su vez, a medida que se incrementa el nivel de penetración de fuentes renovables, que poseen variabilidad en el recurso (eólico y solar), incluyendo inversores con características de baja inercia y flujos de energía bidireccionales, sumado a los electrolizadores para la producción de hidrógeno verde, resulta necesario realizar importantes inversiones para ajustar las redes eléctricas convencionales a sus nuevas características de funcionamiento.

La descarbonización profunda es la base de una economía libre de carbono. Aunque una electrificación directa a través de fuentes de energía libres de dióxido de carbono es la solución principal, hay ciertos sectores como la aviación y las industrias químicas donde la electrificación es técnica y económicamente inviable. El hidrógeno verde y sus derivados son la solución más prometedora para descarbonizar estos sectores difíciles de reducir.

Estos nuevos sistemas multienergéticos implican importantes adecuaciones de infraestructura y de operación, como así también la contemplación de aspectos técnicos, económicos, sociales y regulatorios, en un marco de severas restricciones e importantes compromisos ambientales. Todo ello, requiere una respuesta inmediata a la realidad que se avizora, en un futuro que ya es muy cercano.

Referencias

[1] "The Engineered Century", Author: Neil A. Armstrong. March 1, 2000. <https://www.nae.edu/7475/TheEngineeredCentury>

[2] "Greatest Engineering Achievements of the 20th.Century".<http://www.greatachievements.org/>

[3] "Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach"- IEA Publications International Energy Agency. September 2023. <https://www.iea.org/reports/net-zero-roadmap-a-global-pathway-to-keep-the-15-0c-goal-in-reach>

[4] "Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity". International Energy Agency (IEA). April, 2023. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/acc7a642-e42b-4972-8893-2f03bf0bfa03/Towardshydrogendefinitionsbasedontheiremissionsintensity.pdf>

[5] "Flexibility and grid services from integrated electricity-hydrogen distributed energy systems". S. RIAZ, J. NAUGHTON, H. WANG, P. MANCARELLA The University of Melbourne Australia- C2-C6-321. -48-CIGRE Session 2020 – Paris France

[6] "Marco estratégico para la transición energética en Argentina". Academia Nacional de Ingeniería- Centro Argentino de Ingenieros. <https://acading.org.ar/publicaciones/>

[7] "Role of Hydrogen in energy transition opportunities and challenges from technical and economic perspectives". WG C1.48. Technical Brochure N° 942. November 2024. ISBN 978-2-85873-647-8. CIGRE. Paris, France

[8] "Integration of hydrogen in electricity markets and sector regulation". JWG C5/C1.35. Technical Brochure N° 948. November 2024. ISBN: 978-2-85873-653-9. CIGRE. Paris, France

AUTORES

oooooooooooo

María Beatriz Barbieri, Raúl Bianchi Lastra, V. Fabián Corasaniti,
Carlos Wall, Carlos Biteznik, Germán Rubbo, Matías Guerrero,
Mario Beroqui y Patricia Arnera

Los autores pertenecen al Instituto de Investigaciones Tecnológicas para Redes y Equipos
Eléctricos- Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de La Plata. IITREE-FI-UNLP. Sector
Estudios Eléctricos.

Ubicación: Calle 48 e/115 y 116, P.B. La Plata.
Teléfono : +54-221-423-6695/6697, 425-0804
Correo electrónico: iitree@iitree-unlp.org.ar

www.iitree-unlp.org.ar



HIDRÓGENO EN LA UNLP

DEL PIONERO A
LOS PROYECTOS
ACTUALES

EDUCACIÓN
PÚBLICA
Y GRATUITA



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA