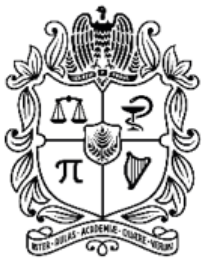


UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Avances y desafíos en la producción de hidrógeno verde, azul y turquesa mediante el uso de materiales carbonosos

Karol Geraldine Suárez Chamorro

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2024

Avances y desafíos en la producción de hidrógeno verde, azul y turquesa mediante el uso de materiales carbonosos

Karol Geraldine Suárez Chamorro

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ciencias - Química

Director:
Quím., Dra Sc. Yazmin Yaneth Agámez Pertuz
Línea de Investigación:
Materiales y energía
Grupo de Investigación:
Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2024

A mis padres y hermanas por su inmenso apoyo y amor incondicional; A mis dos grandes tesoros, Santi y Nico, para ustedes todo lo que he aprendido en la vida.

Agradecimientos

Quiero comenzar agradeciendo al laboratorio LICE por abrirme sus puertas y brindarme un espacio de aprendizaje; a la profesora Yazmin Agamez quien fue mi principal guía en el posgrado, gracias a su invaluable ayuda, pude definir y desarrollar la idea central de este trabajo, su dedicación y sabiduría me guiaron en todo momento, y sin su aporte, este logro no habría sido posible; Al profesor Edward Romero quien también me orientó en la formalización de la propuesta y a todos los profesores que, con sus valiosas ideas, enriquecieron cada seminario en el que presenté mis avances.

Agradezco infinitamente a mi familia, mis padres y hermanas, pues no habría sido posible empezar este mundo tan bonito en la academia y llegar hasta acá; a mis amigas Naomi y Laura por el gran apoyo que me dieron en este recorrido desde el pregrado, las quiero y espero nunca me falten en la vida, soy cada vez mejor por ustedes también; a William Caro por incentivarme a iniciar el posgrado, por ayudarme a resolver dudas y complementar ideas, además de jefe fuiste y eres un gran amigo; a Nicolás, has sido clave en esta última etapa de mi vida, te amo; a Ricardo quien fue mi compañero mas cercano en el laboratorio, gracias por tu compañía y consejos.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que encontré en el camino desde que inicié la maestría, aquellos que me aportaron sus consejos y conocimientos, así como los que me entregaron su apoyo emocional a pesar de las dificultades.

Resumen

Este trabajo proporciona un análisis general de los últimos avances científicos y tecnológicos en la producción de hidrógeno azul, verde y turquesa, describiendo el origen de su clasificación, diferenciación, ventajas y obstáculos encontrados en cada metodología. Se examina el valor agregado de los materiales carbonosos empleados para la obtención del hidrógeno como vector energético, destacando la contribución de sus propiedades fisicoquímicas en el mejoramiento de la eficiencia y rendimiento de producción a partir del estudio de las dificultades reportadas en las investigaciones que conforman el estado del arte, especialmente para el escalamiento desde proyectos de nivel laboratorio hacia banco e industrial. Donde materiales como el carbón activado, grafito, nanomateriales como grafeno, nanotubos y puntos de carbono obtenidos principalmente de biocarbonizados de residuos no aprovechados los cuales presentan adsorciones de 4,08 a 8,84 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de CO_2, tasas de producción de hasta 39,24 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de hidrógeno, estabilidad en la actividad electro-fotocatalítica del agua y termocatalítica del metano. Planteando finalmente, la posibilidad de aprovechar las reservas de carbón en Colombia e impulsar los objetivos delineados en la hoja de ruta para el hidrógeno verde y azul, involucrando la sustitución progresiva de fuentes de energía no renovables en el sector eléctrico de transporte, industrial y residencial. Además de, una revisión económica global sobre lo existente frente a una construcción de un sistema energético sostenible y ecológico.

Palabras clave: Hidrógeno sin emisiones, materiales carbonosos, descomposición termocatalítica, metano, electrólisis del agua, captura de dióxido de carbono.

Abstract

ADVANCEMENTS AND CHALLENGES IN THE PRODUCTION OF GREEN, BLUE, AND TURQUOISE HYDROGEN USING CARBONACEOUS MATERIALS

This work provides a general analysis of the latest scientific and technological advances in the production of blue, green, and turquoise hydrogen, describing the origin of their classification, differentiation, advantages, and challenges encountered in each methodology. The added value of carbonaceous materials used for hydrogen production as an energy vector is examined, highlighting the contribution of their physicochemical properties in improving production efficiency and performance based on the study of challenges reported in the state-of-the-art research, particularly for scaling up from laboratory-level projects to pilot plant and industrial scale. Materials such as activated carbon, graphite, nanomaterials like graphene, nanotubes, and carbon dots obtained mainly from biochar from unused residues show CO_2 adsorption capacities ranging from 4.08 to 8.84 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de CO_2, hydrogen production rates of up to 39.24 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, stability in electro-photocatalytic water splitting, and thermocatalytic methane splitting activities. Finally, the possibility of leveraging coal reserves in Colombia is proposed to drive the objectives outlined in the roadmap for green and blue hydrogen, involving the gradual replacement of non-renewable energy sources in the electrical, transportation, industrial, and residential sectors. Additionally, a global economic review is provided on the existing context in relation to building a sustainable and ecological energy system.

Keywords: Hydrogen emissions-free, carbonaceous materials, thermocatalytic decomposition, methane, water electrolysis, carbon dioxide capture.

Contenido

Agradecimientos iv

Resumen v

Lista de figuras x

Lista de ecuaciones xi

1 Crisis energética y contaminación ambiental 3

2 Hidrógeno 5

2.1 Usos del hidrógeno en la industria química y petroquímica 6

2.2 Hidrógeno como vector energético 7

3 Los colores del hidrógeno 9

3.1 Métodos de producción del hidrógeno 9

3.2 Clasificación del hidrógeno por colores y huella de carbono 12

3.3 Hidrógeno azul 17

3.4 Hidrógeno verde 22

3.5 Hidrógeno turquesa 31

4 Materiales carbonosos en la producción de hidrógeno 38

4.1 Materiales carbonosos en hidrógeno azul 39

4.2 Materiales carbonosos en hidrógeno verde 43

4.3 Materiales carbonosos en la producción de hidrógeno turquesa 47

4.4 Reservas de carbón a nivel mundial 51

4.5 Aspectos económicos 53

5 Producción de hidrógeno en Colombia **56**

5.1 Hidrógeno azul en Colombia 57

5.2 Hidrógeno verde en Colombia 58

6 Conclusiones y recomendaciones **61**

6.1 Ventajas del uso de materiales carbonosos en la producción de hidrógeno . . 61

6.2 Recomendaciones 62

Bibligrafía **64**

Lista de Figuras

3.1 Esquema métodos de producción de hidrógeno 10
3.2 Producción global de hidrógeno. Tomado de [29]. 11
3.3 El hidrógeno y su clasificación por colores [35-39]. 14
3.4 El hidrógeno y su clasificación por colores [40-43]. 15
3.5 Diferenciación y clasificación de producción de hidrógeno convencional y libre de carbono asociadas a sus respectivos colores. Tomado de [31]. 16
3.6 Reacción SMR, 1): descomposición de metano 2): inicio al reformado con vapor de agua, 3) reacción de water gas shift [31]. 17
3.7 Comparación técnica de producción de hidrógeno gris y azul. Adaptado de [49]. 19
3.8 Generación de artículos de investigación sobre producción de hidrógeno azul del 2020 al 2023 Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com). 21
3.9 Generación de artículos de investigación sobre producción de hidrógeno por reformado de vapor con captura de carbono. Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com). 22
3.10 Comparación entre técnicas de electrólisis de agua, ventajas y desventajas. Adaptada de [44][46][57]. 24
3.11 Comparación de procesos técnicas de electrólisis. Tomado de [44]. 25
3.12 Proceso de disociación fotocatalítica del agua para la producción de hidrógeno verde. Tomada de [65]. 28
3.13 Producción de artículos de investigación sobre (a) hidrógeno verde del 2019 al 2024. Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com). 30

3.14 Producción de hidrógeno por electrólisis del agua de 1975 al 2024. Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com). 31
3.15 Tipos de tecnologías de pirólisis de metano [33-34] [67-68]. 33
3.16 Producción de artículos de investigación con nombre y palabras clave de hidrógeno turquesa del 2020 al 2023. Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com). 36
3.17 Artículos acerca producción de hidrógeno a través de pirólisis catalítica de metano, Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com). 37

4.1 Proceso de preparación de carbón activado a partir de hojas residuales de Citrus Auranrium [79] 41
4.2 Los productos gaseosos de escape, hidrógeno producido junto con el metano y el nitrógeno que no han reaccionado como especies principales. Tomado de [3] 51

Lista de ecuaciones

Ecuación 3.1. División electroquímica del agua.....23
Ecuación 3.2. Reacción de descomposición termica de metano.....31
Ecuación 3.3. Reacciones paralelas en secuencia después de la descomposición de metano....32

Introducción

En la actualidad, el mundo enfrenta una serie de crisis energéticas y ambientales que difícilmente pueden ser ignoradas, pues las consecuencias de la sobreexplotación de recursos fósiles con fines energéticos son evidentes, manifestándose en el aumento de la contaminación ambiental por emisión de gases efecto invernadero (GEI), el aumento de la temperatura global de la tierra, problemas de salud pública por exposición a grandes concentraciones de CO_2 y la escases de agua, poniendo en tela de juicio sobre la conveniencia de continuar con la generación de sistemas energéticos convencionales. En la actualidad, problemáticas de conflicto social y económico entre países como Rusia y Ucrania, así como los recientes enfrentamientos en Medio Oriente, han puesto en aprietos a los grandes importadores de combustibles fósiles que dependen en gran medida de estos recursos. En respuesta, los gobiernos de todo el mundo están adoptando medidas urgentes para garantizar un futuro sostenible, estableciendo metas para el 2030 y/o 2050, como se refleja en los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

A raíz del interés en garantizar recursos energéticos y la disminución de contaminantes en la atmósfera para los próximos años, surge el hidrógeno como vector energético potencial para reducir significativamente la huella ambiental. Representando un cambio en las dinámicas de producción de energía y combustibles en el mundo, siendo esta una alternativa más limpia, versátil y sostenible. Se han propuesto diferentes métodos de producción de hidrógeno que siguen siendo estudiadas y desarrolladas en todas las potencias del mundo sin dejar atrás a Colombia, en las que varían su materia prima, ruta de producción y disposición final como las ya desarrolladas pilas de combustible. En el camino se han encontrado una serie de dificultades en cuanto a la eficiencia y rentabilidad de escalar la producción a nivel industrial comparada con las ya establecidas como lo es el petróleo o el gas natural.

Por lo anterior, académicos e interesados en obtener la ruta más eficiente y económica de producción del vector energético han realizado muchas investigaciones [1-3] en los últimos cinco años, analizando y poniendo a prueba diferentes materiales que podrían mejorar y contrarrestar las dificultades en la obtención limpia y segura de hidrógeno verde, azul y turquesa, las cuales son las líneas de producción más estudiadas actualmente. Dentro de estos novedosos e interesantes materiales, se encuentran los carbones y/o materiales carbonosos cuyas propiedades lo posicionan como un excelente candidato para llevar a cabo procesos catalíticos de separación de metano y agua, así como medio almacenamiento de energía y captura de CO_2.

Este trabajo expone un análisis de los resultados de estudios acerca del uso de materiales carbonosos como herramienta para la producción de hidrógeno. Se destaca el valor agregado de estos materiales en comparación con los tradicionalmente utilizados, demostrando que, al igual que el hidrógeno, representan una alternativa sostenible que podría continuar impulsando el desarrollo de estas producciones. La incorporación de los carbonosos no solo presenta una oportunidad para lograr escalar la producción a nivel industrial si no también la importancia de aprovechar los recursos con los que cuenta el país en cuanto a reservas de carbón y generación de biomasa. Por lo anterior, el objetivo general del presente trabajo consiste en analizar los últimos avances científicos y tecnológicos en la producción de específicamente hidrógeno verde, azul y turquesa empleando materiales carbonosos aterrizándolo al contexto actual de Colombia para también ofrecer una perspectiva de las limitaciones y oportunidades que estos métodos ofrecen con el propósito de contrarrestar la crisis energética mundial.

1 Crisis energética y contaminación ambiental

El mundo actualmente atraviesa por diferentes crisis que han llevado a los principales agentes gubernamentales a tomar decisiones mancomunadas entre países y poner sobre la mesa problemáticas ambientales actuales de las cuales nos veremos afectados en los próximos años, así como nuestras generaciones futuras. El cambio climático, el aumento de emisiones de gases efecto invernadero (GEI) y el aumento de la temperatura global ha generado preocupaciones sobre los principales sectores industriales y tecnológicos responsables de acelerar el rompimiento de la capa de ozono en los últimos años haciendo que se trabajen medidas por el PNUD agencia de desarrollo de la ONU dentro de los objetivos de desarrollo sostenible que cada país para el 2030 debería cumplir, enfatizando que, el sector energético es el mayor contribuyente al cambio climático, representando el 73 % de los gases efecto invernadero [4-5].

Por lo anterior la transición a un sistema energético con menor o nulas emisiones de carbono es uno de los principales objetivos mundiales, acompañada de la disminución de la sobre explotación de recursos fósiles, aunque aún existen suficientes reservas de petróleo, gas y carbón en el mundo, las necesidades energéticas de la población siguen en aumento, y cada vez se requerirán más fuentes de energía y combustibles [6]. Bajo estas dos problemáticas se han desarrollado alternativas renovables y sostenibles para frenar la crisis ambiental y energética. La mayoría de estas alternativas no pueden explorar más reservas de recursos fósiles, pues conlleva a generar más impactos sobre el medio ambiente.

En el último reporte de lEA [7], las emisiones de CO_2 en el 2023 aumentaron 1,1 % que corresponden a 410 millones de toneladas (Mt), en el intervalo de 2019 y 2023 las emisiones por

parte del sector energético aumentaron 900 Mt, afirmando que si no fuera por el surgimiento de energías limpias este valor sería el triple. Por otro lado, la pandemia del Covid-19 entre el 2019 y el 2023 junto con la guerra entre Rusia y Ucrania, produjeron tensiones en los mercados energéticos principalmente por la demanda energética en todos los sectores económicos y la dependencia de la UE en el gas ruso, alcanzando precios elevados de electricidad y provocando que los principales importadores de combustibles fósiles acudieran al carbón de otros países y al racionamiento estricto de este [8], en el 2021 la Unión Europea importó más del 45 % de su gas [9-10], y en 2022 se proclama la primer crisis energética global en la que la demanda del petróleo, gas y carbón se posicionan en su punto máximo [11].

El panorama actual y según el World Energy Outlook 2023 [12] que analiza todo el contexto general energético del mundo, afirma que los precios de los combustibles han bajado pero las tensiones siguen aumentando, aún más con la presente guerra en medio oriente, el movimiento consternado de los sectores energéticos en la crisis acrecienta su responsabilidad en el aumento de la temperatura global actual siendo 1,2 °C por encima de los niveles preindustriales muy cerca del 1,5 °C objetivo del COP18.

El acuerdo de París logró obtener con consenso con todos los países para que desarrollaran estrategias y objetivos en la disminución de gases de efecto invernadero con una reducción global del 60 % al 80 % para el 2050, empezando a adoptar así alternativas renovables o servicios bajos en carbono que suplan sectores energéticos como el transporte, la industria y servicios domésticos [5], pues como afirma Mohamed [10] “la crisis energética mundial ha tenido un impacto negativo en las personas, las empresas y economías enteras de todo el mundo”.

2 Hidrógeno

El hidrógeno es una de las moléculas más antiguas conocidas y ampliamente utilizadas en diferentes ámbitos de la industria química, es una sustancia simple pues no tiene olor ni color y su estructura molecular es ligera [13]. En su estado natural gaseoso es menos denso que el aire a presiones atmosféricas 0,089 $g \cdot L^{-1}$, su capacidad de difusión en el aire es mayor que otros combustibles gaseosos al igual que su inflamabilidad, es mucho más alta que el metano la cual está entre 4 y el 75 % de concentración en el aire y siendo su punto de inflamabilidad -273°C, puede encenderse con una cantidad muy pequeña de energía siendo su energía de ignición mucho más baja frente a otros combustibles, el hidrógeno es fácil de detonar cuando está confinado con una velocidad de llama muy rápida (3,06 m S^{-1}) y una temperatura de autoignición de 560 °C [14]. Además, cuenta con una de las propiedades más importantes y es que tiene una energía por contenido másico de 143 $MJ \cdot kg^{-1}$, siendo esta tres veces mayor que la de los combustibles líquidos a base de hidrocarburos [13] y un calor de combustión de 121 $MJ \cdot kg^{-1}$.

A partir de las propiedades anteriormente descritas, se investiga acerca de los posibles usos que se le puede dar como vector energético o como combustible supliendo sectores energéticos como industria, transporte, hogares y pequeñas empresas [6], sustituyendo principalmente a los combustibles fósiles, logrando una neutralidad en emisiones de carbono. Por ende, se puede dividir en sus principales usos, uno como materia prima para que reaccione con otros compuestos y otro como uso energético donde se aprecia su poder calorífico, mediante combustión o una pila de combustible en una reacción principalmente con el oxígeno [15][13]. Como vector energético, el hidrógeno no ha sido explotado debido principalmente a sus propiedades detonantes que a su vez han sido experimentadas de manera negativa en diferentes

hechos históricos en el mundo de la ciencia y tecnología, así como la llamada bomba de hidrógeno destinada para fines bélicos, y en la falta de instrumentos para almacenarlo de manera segura [16]. Aun así, es rescatable su potencial como combustible frente a los fósiles pues se estima que sus recursos como vector energético son inagotables [17].

2.1. Usos del hidrógeno en la industria química y petroquímica

La mayoría de sus aplicaciones se fundamentan en su reactividad, más que en sus propiedades físicas. La industria del hidrógeno se divide ampliamente en varias categorías como son los procesos de refinería del petróleo (hidrocraqueo, hidrotratamientos como hidrodesulfuración, hidrodesoxigenación e hidrodesnitrogenación) [17] la cual utiliza 26,4 millones de toneladas de hidrógeno al año en todo el mundo [18] también como reactivo en procesos de hidrogenación, para producir compuestos de bajo peso molecular o para saturarlos. En la industria de los fertilizantes se usa para la síntesis de amoniaco, que consume alrededor del 50 % del hidrógeno producido en el mundo en la producción de níquel por Sherritt Gordon Process en la industria metalúrgica [19] y en la eliminación de heteroátomos como azufre y níquel en compuestos, síntesis de metanol, olefinas (etileno,propileno) y aromáticos (benceno, tolueno y xileno - BTX) [15].

La síntesis de amoníaco requiere 197,2 kg de hidrógeno y una tonelada de metanol requiere 209,7 kg de hidrógeno las dos con una eficiencia del 90 % [15]. Gaydaa [17] afirma que la generación de hidrógeno alcanzó 55 Mt en 2021 y se espera que alcance los 70 Mt de H_2 para 2030, en base a las necesidades industriales siendo la producción de amoniaco el mayor sector de consumo. Los procesos de producción que más se utilizan para producir hidrógeno como materia prima son contaminantes, ya que provienen de combustibles fósiles sin estrategias para mitigar la emisión de contaminantes atmosféricos, por eso se requieren cambios fundamentales para alcanzar una neutralidad climática real y una industria sostenible que requiera menos recursos fósiles.

2.2. Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno es bastante versátil y de acuerdo con sus propiedades físicas, alta reactividad electroquímica, densidad energética teórica, se puede transformar en electricidad mediante dispositivos de conversión como pilas de combustible y donde sus productos de combustión son seguros convirtiéndolo en un portador de energía y combustible prometedor. Su energía se ha utilizado para producir acero en sustitución del carbón coquizable [17], el calor de este proceso se produce quemando el carbón o el gas obteniendo combustible para el transporte. Además, algunas empresas planean utilizar hidrógeno para calentar y enfriar edificios donde también se ha propuesto su aprovechamiento calórico para la producción de cemento, cal, vidrio y papel [15].

En el proceso de la independización del petróleo se esperaría que el hidrógeno pueda dominar el sector del transporte [20], Mazloomi y col. [13] afirman que esta sustancia podría suministrarse a turbinas, motores de combustión interna, pilas de combustible, hornos y calentadores de cocina, con adecuaciones previas. Aparte de no generar emisiones nocivas para la salud y el medio ambiente, la combustión del hidrógeno es factible por su amplio rango de inflamabilidad, ya que este es menor para que genere vapor y forme llama, no requiere un aumento de temperatura considerable y no cesará si la fuente de ignición sigue vigente proporcionando una potencia del motor controlable. También se esperaría que los motores basados en hidrógeno no requieran equipos de encendido sofisticado [13] y se ha mezclado con otros combustibles obteniendo una sustancia enriquecida energéticamente no solo para motores de automóviles sino para la producción de otros productos industriales.

El hidrógeno surge como alternativa a los combustibles fósiles siendo portador de energía limpia y versátil, que en su quema como combustible sólo produciría agua, tiene las ventajas de tener fuentes amplias, alto poder calorífico de combustión, alta densidad de energía, fácil almacenamiento, fácil regeneración, cero contaminaciones y cero emisiones de carbono [21]. El hidrógeno en consecuencia ha empezado a encontrarse en las celdas de combustible para generar electricidad que son alimentadas habitualmente por gas natural, esta es una aplicación estacionaria que no solo se usa en automóviles sino también para la producción de electricidad en hogares y edificios, en Japón ya se han instalado más de 154.000 unidades y se previeron

1,4 millones de unidades para 2020, con 5,3 millones adicionales para 2030 [22]. No obstante, la innovación tecnológica debe ir acompañada de reformas políticas que impulsen la economía de este vector energético, con infraestructura, personal capacitado y lideres en la industria que hagan posible la transición energética [23]

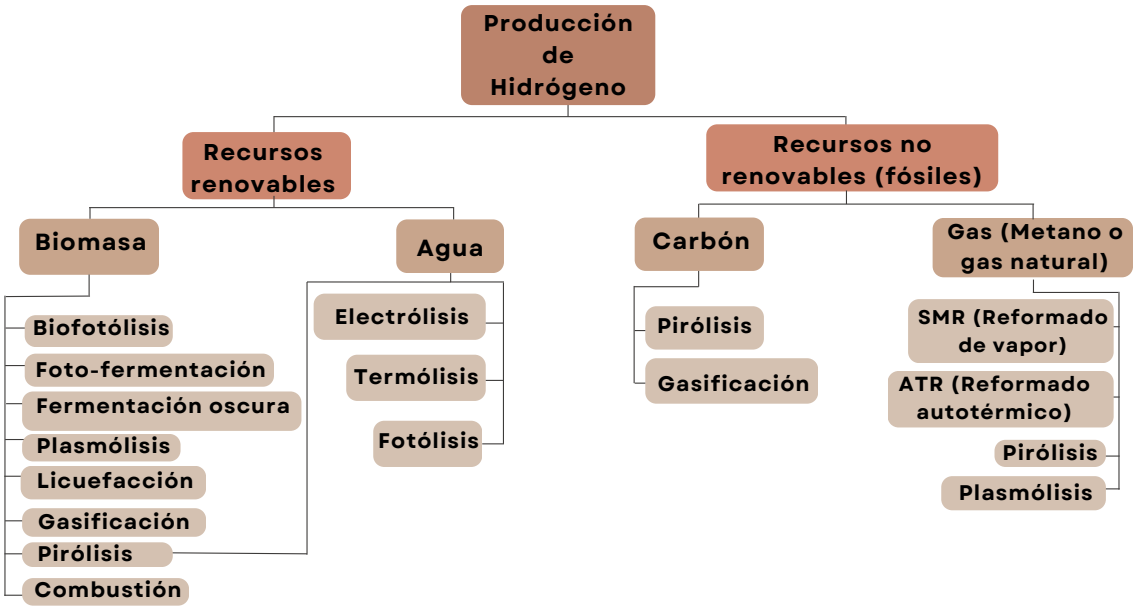
Se han considerado diferentes alternativas que incluyen plantear la seguridad energética con base al hidrógeno lo cual conlleva la construcción sólida de un plan que cumpla a cabalidad los objetivos de desarrollo sostenible, específicamente los numerales 7 y 13 que garantizan acciones por el clima y energía asequible y no contaminante para el 2030 [24] logrando al mismo tiempo los objetivos en la disminución de la huella de carbono mencionados anteriormente para el 2050. Los países que han liderado la producción de hidrógeno en el mundo como China y Estados Unidos han publicado hojas de ruta en las que el objetivo general va encaminado a generar energías limpias, esto, en resumen tiene en cuenta las 3s y 18s que Dincer y Aydin [25] plantean en su trabajo, los cuales surgen como subconceptos de los objetivos de desarrollo sostenible para complementar los requisitos de la sostenibilidad contextualizada a los avances tecnológicos y políticos de cada país, al mismo tiempo sintetizan todos los fines medio ambientales relacionados con la producción de hidrógeno como vector energético, y que finalmente se deben proponer toda la academia y la industria interesada. Entre estos subconceptos se encuentran “Fuente”, “Sistema” y “Servicio”, que integran requisitos sostenibles desde el inicio de la producción hasta su disposición como combustible o fuente de energía, y que están establecidas como recursos renovables, limpias, económicas, con metodologías óptimas y eficientes.

3 Los colores del hidrógeno

3.1. Métodos de producción del hidrógeno

El hidrógeno hasta ahora ha tenido diferentes rutas de producción, estas técnicas variarán principalmente de la materia prima de la que se quiere obtener y cuál es su destino, por esto y por el gran interés en materia de medio ambiente estos métodos se pueden dividir en dos grandes grupos: fuentes de producción renovables y fuentes de producción no renovables (fósiles) visibles en la Figura 3.1, relacionando específicamente a la materia prima. Pero a grandes rasgos el hidrógeno se ha producido por electrólisis, reformado de metano con vapor, gasificación, procesos termoquímicos, fotoquímicos, bioquímicos y biológicos y se pueden utilizar diferentes fuentes de hidrógeno, como agua, biomasa, gas natural y diferentes tipos de carbón [26], la preferencia o la inclinación por alguno de los anteriores dependerá de factores como el contexto geográfico y económico del país interesado en producir este vector energético.

Figura 3.1: Esquema métodos de producción de hidrógeno

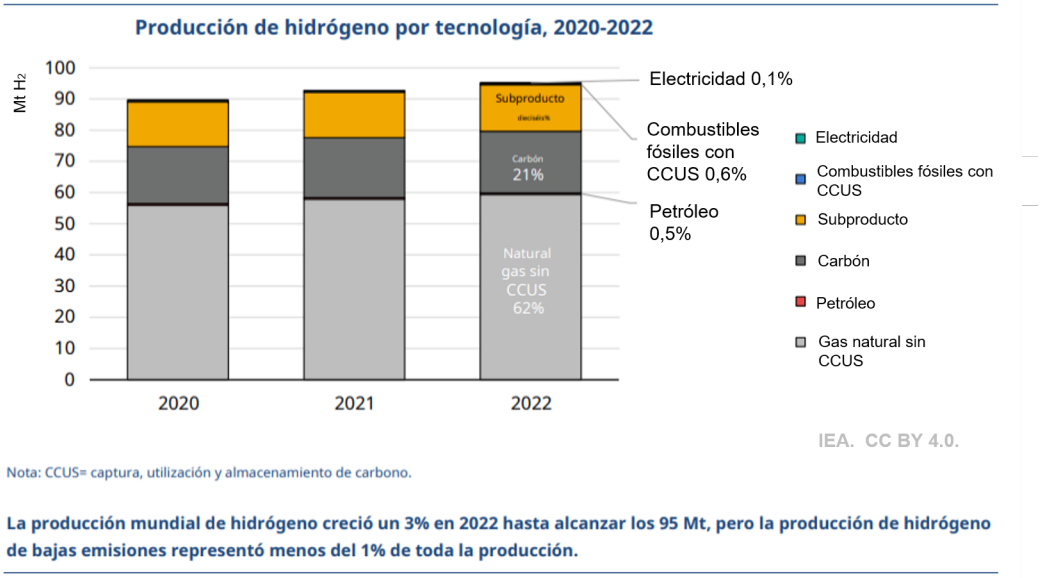


Actualmente la mayor parte del hidrógeno comercial a nivel mundial es producido a partir de combustibles fósiles principalmente del reformado de metano con vapor (SMR) conocido también como hidrógeno gris, método que consiste en hacer reaccionar gas natural con vapor a altas temperaturas sobre un catalizador para producir gas de síntesis (mezcla de hidrógeno con monóxido de carbono) [27], sin tecnologías de captura de CO y CO_2, como la CCUS (aplicadas en el hidrógeno azul y presentados en el capítulo 3.3). El reformado ha presentado un rendimiento de producción de hidrógeno por encima del 70 %, y por encima del 90 % cuando se superan problemas de sinterización en los catalizadores, problemas de estabilidad por las altas temperaturas que lleva a cabo su reacción endotérmica (800-1100 °C) y la disminución de sitios activos con la presencia de vapor y formación de coque [28].

La producción de hidrógeno gris fue del 62 % tanto para el 2021 como para el 2022, de esta el 21 % fue a partir de la gasificación de carbón, como se puede apreciar en la gráfica de la Figura 3.2 le siguió hidrógeno como subproducto en un 16 % y en color celeste y rojo poco apreciables a simple vista en la barra de la gráfica por sus pequeños porcentajes, se encuentra la electricidad en 0,1 % y petróleo en un 0,5 % correspondientemente, el porcentaje restante corresponde a nuevas tecnologías relacionadas con baja emisión. El hidrógeno actual

no es producto de una ruta de recursos renovables como la electrólisis o la biofotólisis de la biomasa, siendo un reto para los nuevos propósitos medioambientales en cuanto a reducción de emisiones de CO_2 o emisiones netas cero. Según un informe de la IEA [29-30] la producción mundial de hidrógeno se produjo en China con más del 70 %, Estados Unidos, Medio Oriente, India y Rusia en 2022 (en orden descendente por participación de la producción)

Figura 3.2: Producción global de hidrógeno. Tomado de [29].



De acuerdo con lo anterior, los métodos de producción de hidrógeno que se pueden reproducir en laboratorios dedicados a la investigación de este vector energético dependen no solo de las diferentes materias primas sino también de una variedad de rutas que pueden partir de la misma fuente o fuentes que comparten la mismas rutas, de aquí radica el interés de clasificar el hidrógeno no a partir de su naturaleza en si misma si no de la tecnología que fue utilizada para su producción, se tiene en cuenta entonces el tipo de emisiones, el costo y su versatilidad desde la obtención, transporte y disposición a fines energéticos, pues como se venía discutiendo el objetivo principal es reproducir la ruta de obtención más óptima a escala industrial.

3.2. Clasificación del hidrógeno por colores y huella de carbono

La clasificación por colores en la producción de hidrógeno surge principalmente del interés en ordenar las diversas rutas de producción que se han desarrollado hasta la actualidad. Esta clasificación tiene como objetivo diferenciar las rutas que apuntan hacia energías renovables y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de aquellas que, históricamente, no han tenido ningún control ambiental. A pesar de sus diferentes enfoques, todas estas rutas comparten un objetivo común: superar la crisis energética global para 2050.

Por esta razón, diversas organizaciones, como la Agencia Internacional de Energía (IEA), utilizan términos como "hidrógeno renovable" y "no renovable" [26], centrándose únicamente en la materia prima utilizada. Sin embargo, es importante destacar que tanto los recursos renovables como los no renovables pueden compartir rutas de producción similares, como la pirólisis, y pueden incluir tecnologías para la captura de CO_2 y CO.

"En algunos informes, los científicos intentan estandarizar la definición y reducir el número de términos utilizados para evitar malentendidos, pero esto en algunos casos genera más confusión" [26]. Por ende, la IEA sugiere que las discusiones alrededor de los métodos de producción de hidrógeno en la actualidad se centren en el tipo de emisiones que genera cada uno [30], de esta manera, el hidrógeno se ha clasificado según:

1)El método o la ruta de producción.
2)La cantidad de carbono emitido durante estos procesos.
3)La fuente de energía, denominando así al hidrógeno por colores.

Por consiguiente, al hidrógeno se le ha asignado una amplia variedad de colores, los cuales varían según los parámetros previamente mencionados. Esta clasificación permite organizar los diferentes tipos de hidrógeno en función de las rutas de producción desarrolladas tanto en investigaciones académicas como en aplicaciones industriales. En la Figura 3.3 y 3.4 se presenta esquemáticamente esta clasificación, que abarca desde las rutas con mayor generación de carbono hasta aquellas con emisiones netas cero, como es el caso del hidrógeno verde.

Las primeras técnicas de producción de hidrógeno destinadas a la industria de refinería y la síntesis de amoniaco, ubicadas en las primeras columnas de la tabla, son de origen petroquímico a partir de carbón y gas natural, denominados hidrógeno negro y gris respectivamente, grupos que inicialmente se nombraban hidrógeno gris o no renovable, por las emisiones de monóxido y dióxido de carbono, siendo abundantes y convirtiéndose en el principal problema para la crisis ambiental relacionada con energías. Por esto, se descubrió que el impacto ambiental de las tecnologías de producción de hidrógeno estaba determinado en gran medida por las cadenas de suministro subyacentes de electricidad y gas natural [31] y en consecuencia surgieron tecnologías que utilizaban como recurso energías primarias renovables nombradas hidrógeno verde.

Siguiendo la lógica organizacional del hidrógeno en la tabla presentada en la Figura 3.3, que empieza por la ruta más contaminante a la menos contaminante. En primera instancia, se encuentra la gasificación de carbón con generación de carbono sin método de captura o emisiones, esta ruta no se considera como ruta actual de obtención de hidrógeno. Le sigue el reformado de metano con vapor SMR o el denominado "hidrógeno gris" principalmente por sus considerables emisiones de dióxido de carbono, ruta cambia de clasificación a hidrógeno azul cuando se utilizan tecnologías de captura CCUS (Carbon Capture and Storage). Esta variación en el método habitual del SMR está representada en el esquema de la Figura 3.3, siguiendo a la columna del hidrógeno negro y gris, pues a diferencia de estos, se están mitigando las emisiones de contaminantes y el impacto ambiental disminuye.

Las tecnologías de captura y aprovechamiento del carbono producto de la reacción de reformado son muy acogidas por los principales productores de hidrógeno interesados en disminuir las emisiones de GEI dentro del contexto del impacto ambiental, aun así el surgimiento de nuevas rutas que mezclaban el uso de combustibles como materia prima sin generar emisiones de carbono dentro de la producción, llamó la atención de muchos investigadores, que no pretendían desaprovechar los recursos como el gas natural para la generación de energía sin emitir contaminantes a la atmósfera [26][32].

De esta manera aparece el hidrógeno turquesa, como una tecnología que combina recursos no renovables con tecnologías que se acercan a emisiones de carbono netas cero muy similar

al hidrógeno verde, pero con la ventaja de seguir aprovechando el gas natural dentro de la cadena de producción de energía. Este proceso consiste en la pirólisis catalizada de metano para descomponerla y obtener hidrógeno gaseoso y carbono sólido [33]. Por esto, el turquesa continúa la clasificación, después del azul y el verde, siendo producto de una combinación de los dos. Esta ruta de producción presenta un rendimiento superior al 60 % [34], con cero generación de emisiones [26][35] ya que el subproducto (carbono sólido) es recogido a través del catalizador.

Figura 3.3: El hidrógeno y su clasificación por colores [35-39].

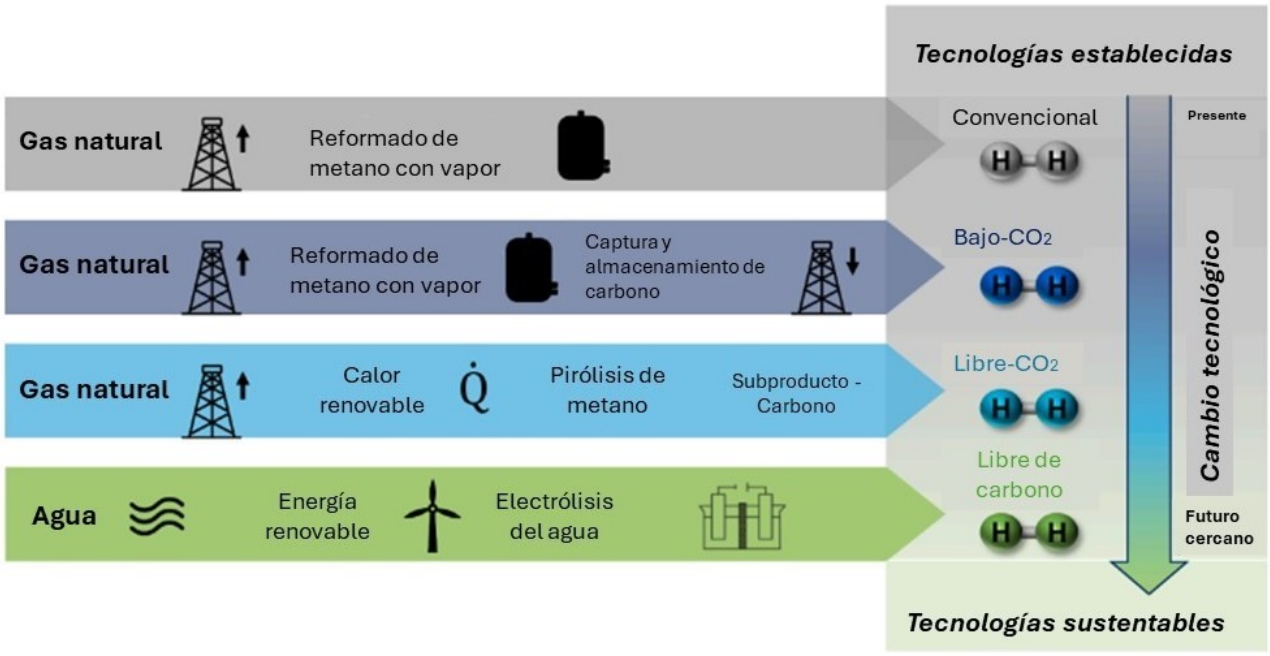
COLOR	BLANCO	NEGRO	GRIS	AZUL	TURQUESA	ROJO
FUENTE	Corteza terrestre	Productos derivados del petroleo (carbón, gas natural)	Gas natural	Gas natural	Gas natural	Energía nuclear
PROCESO	No hay un ruta de producción, pos iblemente el Fraking	Proceso termoquímico mediante la gasificación de carbon. $3C + O_2 + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2^?$	Proceso termoquímico mediante reformado de metano con vapor (SMR), a altas temperaturas (700–1000 °C) en presencia de un catalizador para producir gas de síntesis (WGS)	Proceso termoquímico mediante la gasificación de carbón a partir del gas natural con captura y almacenamiento de carbono (CCUS) $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	Proceso de gasificación en ausencia de oxígeno, generando como producto carbono solido (CCUS) $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C\ solido$	Proceso electroquímico que utiliza la energía nuclear para realizar la electrólisis del agua o alimentar celdas de combustible y producir hidrógeno. $H_2O + energía\ nuclear \rightarrow H_2 + {}^1/_2\,O$
EMISIÓN DE CARBONO	cero emisiones	Altas emisiones de CO_2	Altas emisiones de CO_2	Carbono capturado y almacenado	Cero emisiones	Casi-cero emisiones
EFICIENCIA A NIVEL INDUSTRIAL	No aplica	75.5%	Responsable de >75% de la producción de hidrógeno.	40%	>60%	5%
BIBLIOGRAFÍA	No existe información aún	(Betts, 1910)	(Johnson, 1965) (Rosen, 1991)	(Sircar, 1979) (Baade, 2012) (Voldsund, 2016)	(Muradov, 2001)	(Carty, 1981)

Figura 3.4: El hidrógeno y su clasificación por colores [40-43].

COLOR	AMARILLO	VERDE	VERDE	VERDE	VERDE
FUENTE	Energías mixtas	Energía eólica, solar, hidráulica	Energía solar	Energía solar	Energía solar
PROCESO	Proceso electroquímico, en el que se utiliza energía generada de diferentes fuentes entre renovables y no renovables, para realizar electrolisis del agua $H_2O + energía\ mixta \rightarrow H_2 + {}^1/_2 O$	Proceso electróquimico, en el que se utiliza como fuente la energía eolica, hidraulica y solar para realizar electrolisis del agua $H_2O + \overset{energía}{renovable} \rightarrow H_2 + {}^1/_2 O$	Proceso vía energía solar, en el que se divide el agua por medio un sistema foto-electroquímico que utiliza la luz solar (PEC)	Proceso termoquímico solar, donde se generan ciclos en el que un sólido es capaz de reducirse a alta temperatura -liberando oxígeno- y reoxidarse al ponerse en contacto con vapor de agua, recuperando su estructura inicial y produciendo hidrógeno.	Proceso foto-biológico solar, en el que una serie de microorganismos utilizan la luz solar para dividir el agua en iones de oxigeno e hidrógeno
EMISIÓN DE CARBONO	Bajas emisiones	Cero emisiones	Cero neto de emisiones	Cero neto de emisiones	Cero neto de emisiones
EFICIENCIA A NIVEL INDUSTRIAL	<5%	<5%	18%	10%	3-10%
BIBLIOGRAFÍA	(Kosoglu, 2021)	(Betts, 1910)	(Dietsch, 1994) (James, 2008)	(Mehdi, 2022) (Perez, 2022)	(Guan, 2004)

El hidrógeno gris, azul y verde son los primeros en la participación dentro la clasificación por colores, ya que están dentro de una organización orientada a resaltar las rutas de producción con tecnologías para la reducción de contaminantes ambientales. Como se puede ver en la Figura 3.5, el orden de los tipos de hidrógeno según su color está dado según la cantidad de emisión de carbono, por esto, los próximos en la clasificación son las variaciones de hidrógeno verde que han surgido de alternar la materia prima con diferentes fuentes de energías primarias como la solar y eólica [35]. Estas rutas presentan métodos innovadores de producción mediante la electrólisis del agua y procesos fotoquímicos, termoquímicos y foto-biológicos, donde no hay ningún tipo de emisiones de carbono y donde se reutiliza biomasa no aprovechada, disminuyendo así los costos en la generación de hidrógeno [44-46].

Figura 3.5: Diferenciación y clasificación de producción de hidrógeno convencional y libre de carbono asociadas a sus respectivos colores. Tomado de [31].



Finalmente, en la clasificación encontrada en la tabla de la Figura 3.4, se presenta el hidrógeno amarillo que surge de la iniciativa en aprovechar diferentes fuentes de energía primarias y no renovables utilizándola para hacer electrólisis del agua y así obtener hidrógeno a partir de "energías mixtas" [35]. Con respecto al hidrógeno rojo, este consiste en utilizar la energía nuclear para hacer electrolisis o utilizar celdas de combustible para producir hidrógeno, esta técnica no genera emisiones, pero no se considera hidrógeno verde, debido al posible problema ambiental en el control de desechos nucleares [35].

Aun así, informes publicados como el de J. Incer y col. [26] dan cuenta de la urgencia en clasificar el hidrógeno a medida que siguen apareciendo nuevos colores, debido al surgimiento de nuevas rutas competitivas, tanto así que, se han propuesto esquemas de organización como "el arcoíris del hidrógeno" o el "pavo real" como símbolo para resumir los distintos orígenes, métodos de producción del hidrógeno y las ambiciones de establecer una economía mundial del hidrógeno [26]. En la actualidad, faltan definir nuevas rutas en la clasificación de los colores según la ruta tecnológica innovadora, un ejemplo de esto es la plasmólisis del agua o

de su vapor para la obtención de hidrógeno a través de un reactor de microondas y el que podría presentar ventajas frente a otros métodos de producción verde [46].

3.3. Hidrógeno azul

El hidrógeno azul nace del reformado de metano con vapor SMR, siendo la técnica más utilizada y aplicada para producir hidrógeno en todo el mundo, sobre todo en países con grandes reservas de gas natural. La producción de hidrógeno mediante este método consiste en descomponer el hidrocarburo fósil en monóxido de carbono e hidrógeno mediante vapor de agua a temperaturas cercanas a 700-900 °C y presiones de 3,33 bar [31][47-48]. Como materia prima se suele utilizar gas natural, el cual contiene contaminantes en cantidades variables de alcanos superiores (etano, propano, butano), gases inertes (nitrógeno, helio) y gases ácidos, los llamados "ácidos", principalmente dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, este último causando envenenamiento a los catalizadores empleados para la reacción endotérmica detallada en la Figura 3.6.

Por este motivo, antes de iniciar el proceso de reformado, el gas natural tiene que pasar por un proceso de desulfuración, utilizando procesos hidrotérmicos o de adsorción con óxido de zinc [31][49]. El calor es inducido por el vapor de agua calentando externamente un reactor e iniciando el reformado de metano para luego ocurrir la reacción de desplazamiento del gas de agua o water gas shift, obteniéndose dióxido de carbono e hidrógeno a partir del monóxido en la reacción final.

Figura 3.6: Reacción SMR, 1): descomposición de metano 2): inicio al reformado con vapor de agua, 3) reacción de water gas shift [31].

$$C_nH_m + n\ H_2O \rightleftarrows n\ CO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2 \quad (1)$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3\ H_2 \quad \Delta H_R^0 = +206.3\ \mathrm{kJ/mol} \quad (2)$$

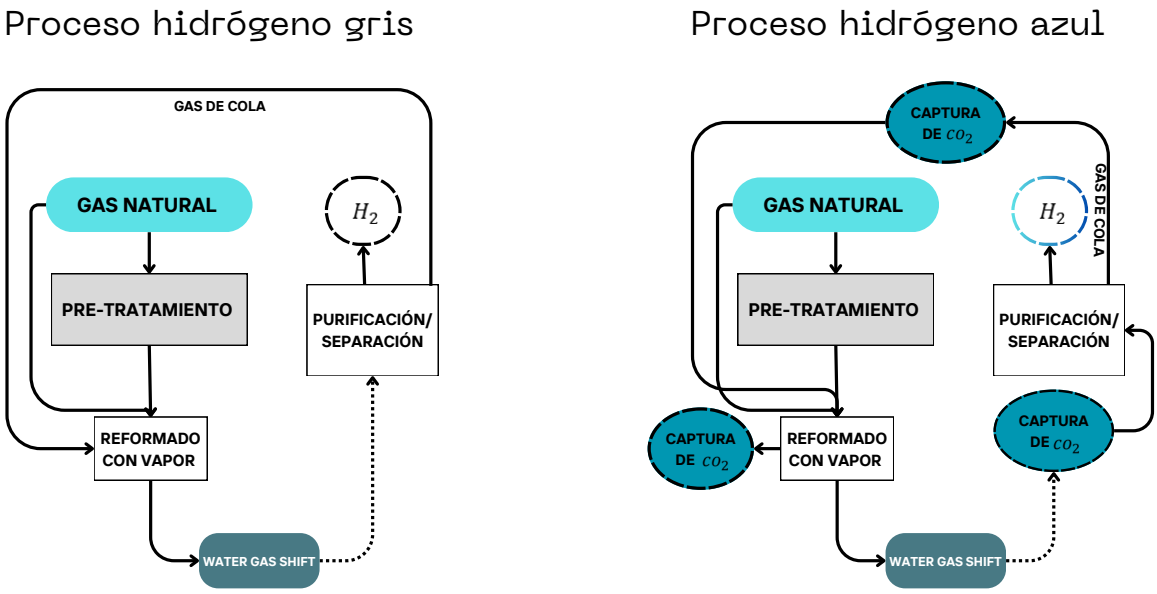
$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad \Delta H_R^0 = -41.2\ \mathrm{kJ/mol} \quad (3)$$

La mayoría de los catalizadores que se emplean para el reformado con vapor son de naturaleza

metálica y no sólo afrontan el envenenamiento por azufre sino también la deposición de coque y la sinterización causando su rápida desactivación, aun así, el SMR cuenta con uno de los más altos rendimientos al nivel industrial con una eficiencia general del proceso sobre la base de un poder calorífico superior de aproximadamente 65-70 % [31] superando este umbral cuando se utilizan procesos catalíticos [49]. Pero bajo el contexto medio ambiental, esta es la técnica de reformado con más emisiones de CO_2 después de la gasificación de carbón produciendo aproximadamente 9-11 kg$CO_2 \cdot \text{kg}^{-1} de\, H_2$ [50] sin nombrar el elevado costo al realizar esta producción a nivel industrial siendo esta una reacción de carácter endotérmico, pues muchas veces es necesario que agregar otra fuente de energía adicional.

El SMR ha sido una de las técnicas principales para la producción de hidrógeno, sin embargo, "contribuye al calentamiento global y al agotamiento de los combustibles fósiles, porque no es ni ecológico ni sostenible" [46]. Por lo anterior y teniendo en cuenta que el 80 % del hidrógeno actual es producido por esta ruta de producción, surgen tecnologías de captura y almacenamiento de carbono CAC o CCS (Carbon capture and storage) y CCUS (Carbon Capture, Utilisation and Storage), las cuales posicionan al reformado dentro de un nuevo método de producción de hidrógeno llamado hidrógeno azul. Esta tecnología reduce las emisiones de dióxido de carbono, pues consiste en la misma ruta, pero en lugar de liberar el gas a la atmósfera, la mayor parte del CO_2 resultante es secuestrado y almacenado en sitios geológicos o en materiales con propiedades adsorbentes [31][50]. En la Figura 3.7 se muestra la comparación entre la técnica convencional de SMR y la del actual hidrógeno azul.

Figura 3.7: Comparación técnica de producción de hidrógeno gris y azul. Adaptado de [49].



La principal diferencia de las dos tecnologías de captura CCS Y CCUS es que la primera consiste básicamente en obtener el dióxido de carbono producido en cualquiera de las partes de la reacción y almacenarlo temporalmente o a largo plazo, en formaciones geológicas, como acuíferos, formaciones de lechos de carbón bajo condiciones supercríticas o yacimientos de petróleo y gas agotados. En 1972, Estados Unidos instaló la primera planta de captura, almacenando más de 200 millones de toneladas de CO_2 [31][51-52], la CCUS no solo captura y almacena sino también reutiliza el dióxido de carbono sin tratamiento químico (directa) o transformándolo en otros productos (indirectamente) como hormigón o biocombustibles. Actualmente se utilizan alrededor de 230 Mt de CO_2 cada año, principalmente en vías de uso directo en la industria de fertilizantes para la fabricación de urea ($\sim 130Mt$) y para la recuperación mejorada de petróleo ($\sim 80Mt$)[53].

La técnica de captura puede darse en tres opciones de la reacción como se observa en la Figura 3.7. La primera, en el producto del gas de síntesis después del water gas shift llamado pre-combustión, la segunda capturando el gas de cola luego de la purificación del hidrógeno y la tercera, capturando los gases de combustión del reformado de metano con vapor, estos tres tipos de secuestro de carbono se realizan por medio de tecnologías de adsorción utilizando

materiales porosos como los MOF, zeolitas, materiales carbonosos y óxidos metálicos, también por medio de la adsorción por cambio de presión PSA, separación criogénica y de absorción con disolventes de alcanolamina y metildietanolamina [31][49].

Si bien se han desarrollado diferentes investigaciones en torno a métodos de captura óptimos siguen siendo ineficientes con respecto al dióxido de carbono que se espera producir bajo la tecnología de reformado o hidrógeno azul a nivel global los cuales presentan reducción en el rendimiento y aumento de costos, pues se estima que las tasas de captura para el 2070 tendrán que ser mayores a los 10,4Gt en todo el sector energético [54], por este motivo en cuestiones de eficiencia se esperara encontrar materiales con alta área superficial, fácil regeneración (esto por motivos económicos) y poros adecuados, en general características propias de un material con buenas capacidades de almacenamiento y que eviten la degradación por exposición de aminas.

Entre los últimos trabajos patentados orientados a mejorar el proceso de captura de dióxido de carbono y la purificación de hidrógeno, aumentando así el porcentaje de recuperación en el proceso de captura del gas de cola, se encuentra la invención propuesta por Li Feng [55] quien afirma que se mejora el proceso de producción obteniendo un 70 % de hidrógeno purificado por medio del uso de carbón activado con alto contenido de nitrógeno para la adsorción de CO_2 y CO, el rango de velocidad espacial de la reacción de cambio es de 8000 $m^3 \cdot (m^3h)^{-1}$, y el catalizador utilizado es resistente al envenenamiento por azufre, el hidrógeno restante es utilizado como combustible desulfurado. Esta patente deja como precedente una técnica innovadora para mejorar la eficiencia de separación de gases de carbono después de la reacción de reformado de metano con vapor.

En la patente realizada por Donghui y col. [56] propone también una técnica para producir hidrógeno de alta pureza (alcanzando el 99,99 %) a través de reformado de vapor con tecnología de captura de carbono CCS y un proceso de separación por membrana y adsorción por cambio de presión y temperatura. Las ventajas de esta invención son la reducción del consumo de energía y la complejidad de la técnica, se puede combinar con otras tecnologías de separación de dióxido y monóxido de carbono y se reduce los costos frente a la técnica tradicional. El autor menciona que el hidrógeno producido a través de esta nueva ruta es

aplicable para vehículos de pila de combustible.

Para que el hidrógeno alcance el objetivo Net Zero en el 2050 se debe intensificar la investigación en rutas y materiales eficaces que cuenten con las propiedades anteriormente dichas, meta que se han puesto países de América latina como Colombia, pues ven en el hidrógeno azul una oportunidad para avanzar en temas de energías limpias. En el gráfico de la ver Figura 3.8 y 3.9 se observa la producción de investigación acerca de este hidrógeno hasta el 2023, encontrada con el nombre de su color "azul" como por el de la tecnología utilizada para su producción. También es importante aclarar los avances que puede traer la inteligencia artificial y métodos computacionales que están acelerando la investigación de catalizadores y adsorbentes para la producción de hidrógeno [49].

Figura 3.8: Generación de artículos de investigación sobre producción de hidrógeno azul del 2020 al 2023 Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com).

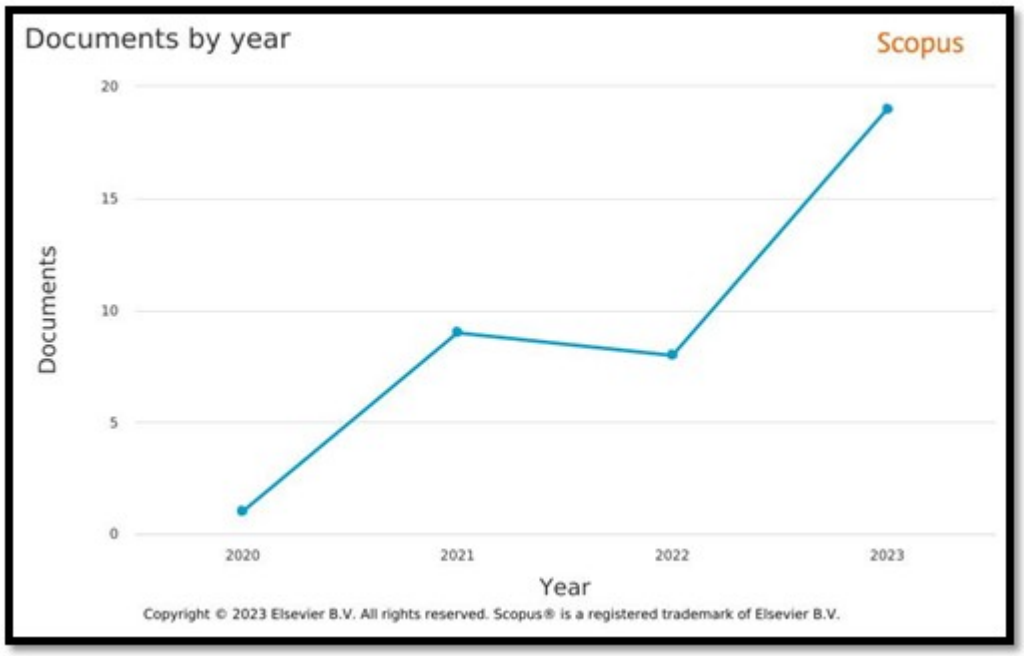
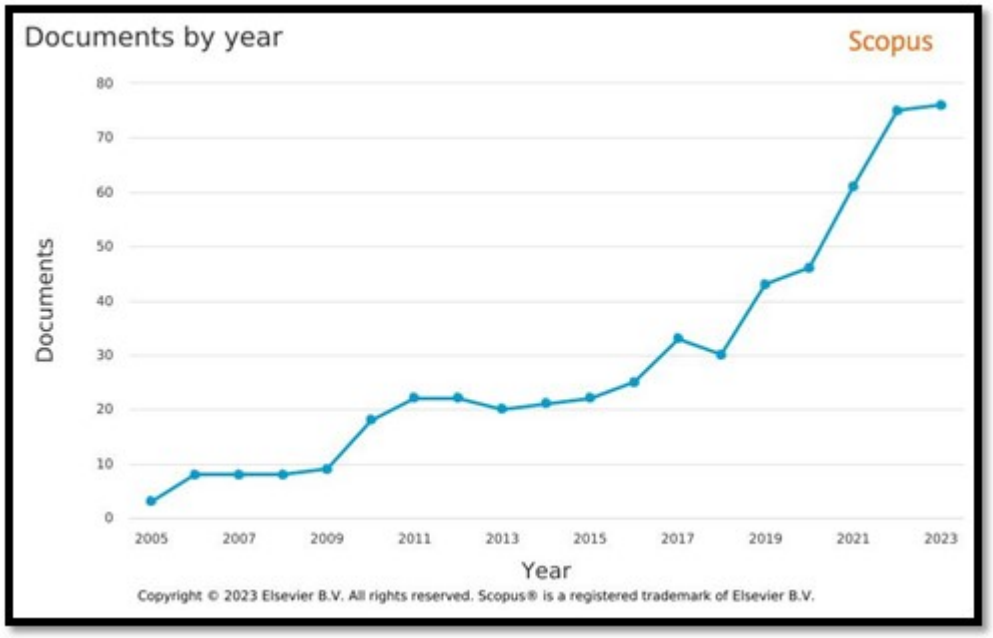


Figura 3.9: Generación de artículos de investigación sobre producción de hidrógeno por reformado de vapor con captura de carbono. Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com).



3.4. Hidrógeno verde

El hidrógeno verde se denomina así porque su producción está completamente libre de carbono. Esto se debe a que las fuentes de energía utilizadas en su proceso son siempre renovables, como la eólica, la solar y la hidráulica, las cuales alimentan el proceso de electrólisis del agua (que consiste en separar la molécula del agua para obtener hidrógeno). A lo largo de su producción, no se generan emisiones de dióxido ni monóxido de carbono, lo que elimina la necesidad de tecnologías de captura de carbono y evita la contaminación por gases de efecto invernadero (GEI). Como resultado, se produce un hidrógeno respetuoso con el medio ambiente. Debido a estas características, el hidrógeno verde se está promoviendo cada vez más como una solución clave para abordar el cambio climático y enfrentar los desafíos globales relacionados con la meta de carbono neto cero [57].

El hidrógeno verde se produce en su mayoría a partir de la división electroquímica del agua en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2). Expresada en la siguiente Ecuación 3.1. "La reacción

de electrólisis requiere un voltaje de celda termodinámico teórico de 1,23 V para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno a temperatura ambiente" [57] idealmente proporcionada por energías renovables. Aun así, el hidrógeno verde como clasificación contempla diferentes mecanismos de obtención del vector energético con la principal condición de no tener como fuentes combustibles fósiles y en ninguna de sus partes de producción se emita carbono, como la división del agua por medio de procesos fotoquímicos, procesos foto-biológicos y técnicas donde utilicen biomasa. En general el hidrógeno verde hasta la fecha ha emergido como el grupo más amplio, robusto y desarrollado hasta la actualidad.

$$1H_2O + Electricidad \longrightarrow (237,2kJmol^{-1}) + Calor(48.6kJmol^{-1}) \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (3.1)$$

La electrólisis del agua cuenta con diferentes tecnologías para llevarse a cabo, estas dependen principalmente del electrolito, el portador de carga, las condiciones de funcionamiento y la etapa de desarrollo, estas tienen como nombre electrólisis alcalina (AEL), electrólisis con electrolito de membrana polimérica o de intercambio de protones (PEM, PEMEL) y de óxido sólido (SOEL)[31]. Todas trabajan bajo el concepto básico de la electrólisis que consiste en una celda que contiene dos electrodos, el agua y un electrolito conductor de iones, se inicia una reacción redox (endotérmica y no espontánea) cuando se suministra corriente continua y ésta a su vez una diferencia de potencial eléctrico (voltaje), en la reacción se empieza a descomponer el agua en iones cargados, el hidrógeno sería entonces el catión (positivo) estos viajaran a los electrodos de su carga opuesta (cátodo o ánodo) ocurriendo una segunda reacción redox [31].

Una de las diferencias entre las técnicas de electrólisis es que AEL y PEMEL requieren temperaturas moderadas (373 K), mientras que el SOEL, el electrolizador funciona a altas temperaturas (800-1273 K) [46], esto porque se utiliza agua en forma de vapor requiriendo que la energía se suministre en forma de calor y no eléctricamente, sugiriendo entonces que se utilicen por ejemplo más combustibles fósiles que recursos renovables, pues es menos costoso generar este tipo de energía que la eléctrica. El análisis de las ventajas y desventajas de estas

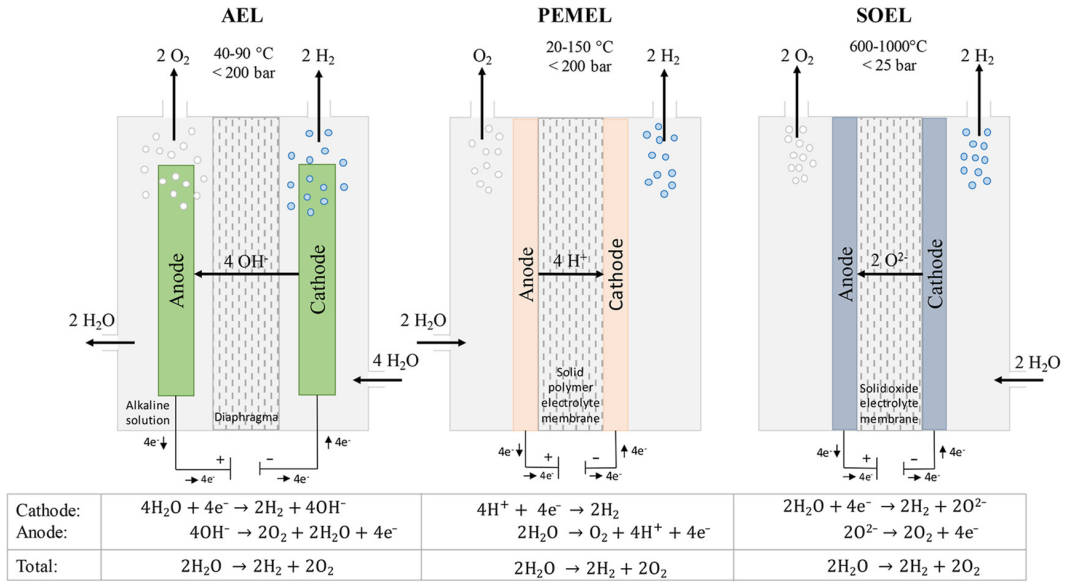
técnicas de electrólisis se mencionan en la Figura 3.10, donde se describen las oportunidades en investigación y generación de tecnologías para afrontar la producción de hidrógeno verde con el fin de encontrar nuevos recursos que solventen estas debilidades.

Figura 3.10: Comparación entre técnicas de electrólisis de agua, ventajas y desventajas. Adaptada de [44][46][57].

COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS DE ELECTRÓLISIS

TÉCNICA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Electrólisis agua alcalina (AEL)	• Es la más económica 700-800 USD/kW • Es la más madura y está bien establecida • Estabilidad a largo plazo • Tiene una menor taza de degradación • Se utilizan electrocatalizadores libres de metales nobles	• Se utilizan electrolitos de alta concentración • Tiene densidades de corriente limitadas de 0,8 A/cm^2. • Hay cruce de gases • Eficiencia de voltaje menor • Baja pureza de gas producto
Electrólisis con electrolito de membrana polimérica (PEMEL)	• Altas densidades de corriente • Alta pureza del gas producto • Mayor presión de salida • Energéticamente eficiente • Es comercializado	• Es uno de los más costosos 1000-1500USD/kW • Utiliza metales preciosos
Electrólisis de óxido sólido (SOEL)	• Alta eficiencia • Alta pureza de gas producto • Opera a altas temperaturas 700–850 °C	• Es la técnica más costosa 2800-5600 USD/kW • Baja durabilidad • Aún está en desarrollo

Figura 3.11: Comparación de procesos técnicas de electrólisis. Tomado de [44].



Las estrategias para el mejoramiento de cada técnica van orientadas principalmente al estudio de la reacción de evolución del hidrógeno (HER) que se da principalmente en el cátodo en una solución acuosa ácida o básica, o en el estudio de la reacción de evolución de oxígeno (OER) sobre el ánodo [58]. Para cada caso se necesitan electrocatalizadores adecuados con buena eficiencia, y como lo menciona N. Prieto y col. [58] un potencial inicial más bajo y menor sobrepotencial para mejorar la velocidad de producción de hidrógeno. Los electrocatalizadores más utilizados para el HER son a base de metales nobles y metales de transición como el hierro, níquel y cobalto. Para el caso especial de la electrólisis AEL el metal más utilizado ha sido el platino (Pt) y el níquel (Ni) como recurso alternativo a la escasez y alto costo del platino, pero este a su vez presenta desactivaciones apresuradas en la reacción disminuyendo así la eficiencia, por esto se ha buscado electrocatalizadores a bases de aleaciones como níquel-aluminio con estabilidad mejorada y níquel molibdeno con un sobrepotencial de 180mV a 300 $mA \cdot cm^2$ por 1500 h de electrólisis continua [59].

En el trabajo de Marquez y col. [60] desarrollan una guía completa con la aplicación electrocatalizadores para electrólisis de agua alcalina AEL, por medio de tres electrodos en la celda, un cátodo de níquel, un ánodo de aleación Ni/Fe y nitruro de níquel como precatalizador, en este trabajo se plantea una base sobre la estabilidad de electrocatalizadores como investigar

la estabilidad de electrocatalizadores de naturaleza metálica, y se evalúa su eficiencia por medio de pruebas realistas escalables a nivel industrial. Por otro lado, en el trabajo de revisión de Zeua y col. [61] se destacan diferentes investigaciones sobre electrocatalizadores bifuncionales a base de cobalto, níquel y hierro ya que presentan mejores rendimientos trabajando híbridamente a nivel de amperios y alta densidad de corriente, demostrando que mejoran la actividad electrocatalítica y la eficiencia de corriente que suele aumentar el consumo de energía y por ende los costos de la aplicación de esta técnica. Aun así, estos electrodos siguen siendo un obstáculo ya que el gasto por la obtención de este tipo de materiales es alto, lo cual dificulta la rentabilidad en la obtención de hidrógeno verde por electrólisis.

En la electrólisis por PEM es importante encontrar electrocatalizadores que faciliten las reacciones de evolución de oxígeno AEL ya que en el electrolizador cuando inicia la división del agua primero ocurre la evolución del oxígeno desencadenando después la evolución del hidrógeno, el OER consta de un proceso complejo que presenta transferencias de cuatro electrones mientras que el HER es una reacción sencilla que comprende la transferencia de sólo dos electrones [62] para afrontar las barreras cinéticas que esta reacción pueda conllevar, se utilizan catalizadores que mejoren la velocidad de la reacción, la estabilidad y no se degraden en el medio ácido del electrolizador. Una de las recientes patentes acerca de la técnica PEM es realizada por Ying y col. [63] quienes afirman que la pureza del hidrógeno producido puede llegar a alcanzar el 99,99 % con alta eficiencia, esta técnica además puede ser aplicada a industrias de metalurgia, electrónica y de generación de energía como pilas de combustible

En la técnica PEM igual que el AEL se utilizan metales nobles que incrementarían de la misma forma, el costo en la aplicación de la electrólisis, por esto, en el trabajo de Tamilarasi y col. [62] se han implementado el uso de electrocatalizadores hechos de no-metales nobles como lo son los óxidos monometálicos como el IrO y el RuO_2, demostrando que estos tienen una actividad comparable a sus contrapartes de metal puro (Ir y Ru) con una densidad de corriente de 10 mA$\cdot cm^2$, donde según los autores estos óxidos presentan mejor estabilidad cuando están presentes en forma de nanopartículas soportados por recubrimientos de TiO_2. Aun así, se supera una gran brecha si se prescinde del uso de cualquier material metálico que eleve el costo y que no alcancen los umbrales de actividad y estabilidad exigidos para la

implementación práctica de PEM [62].

Las principales desventajas que enfrenta las últimas investigaciones en la electrólisis del agua son el alto consumo de energía en comparación con otros métodos. Se ha informado que el electrolizador de agua comercial tiene un consumo de energía de aproximadamente 4,5 a 5 $\mathrm{kWh} \cdot \mathrm{Nm}^{-1}$ [46], es necesario encontrar también electrocatalizadores que aumenten la eficiencia en la reacción electroquímica, electrodos que aumenten la densidad de corriente y evite el cruce de gases, materiales que reemplacen los materiales preciosos que se utilizan como electrocatalizadores pues estas aumentan el costo de la técnica PEM a un precio muy elevado, membranas con una mejor espesor y reducir la pérdida de eficiencia, en cuanto a los electrólitos es necesario optimizar la estabilidad química y mecánica dentro del sistema [46][57].

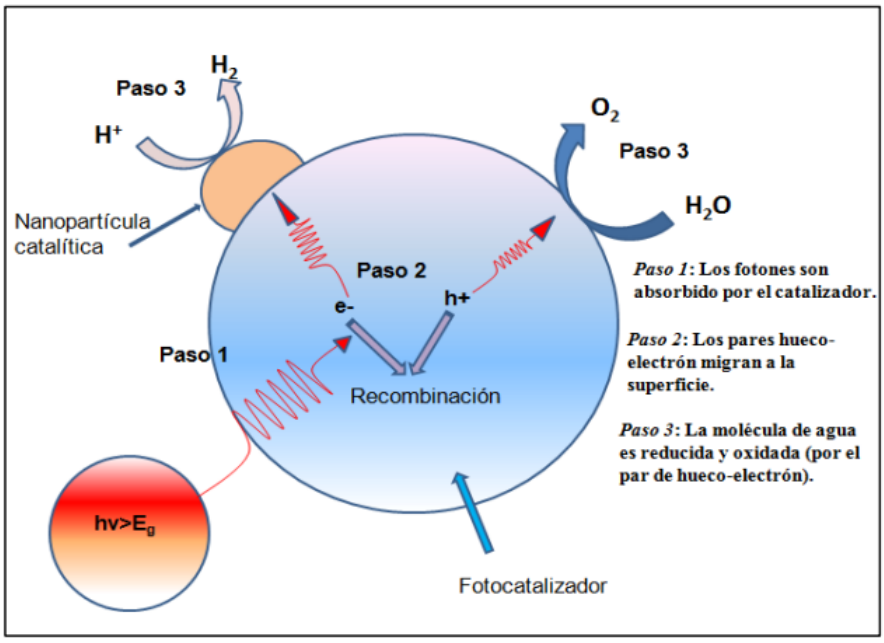
Con la mejora de estas dificultades se podría aumentar la demanda mundial de hidrógeno por electrólisis del agua ya que ahora solo representa el 0,1 % de la producción mundial [30]. Se ha intentado escalarla a nivel industrial en la mayoría de las regiones en donde es asequible el agua lo cual facilita mucho el proceso de obtención pues no es necesario realizar pasos de separación del hidrógeno de contaminantes como en otros tipos de producciones y sin utilizar o invertir en métodos de captura de carbono o gases GEI. El hidrógeno verde por electrólisis es uno de los métodos más prometedores y una meta final de esta sería construir plantas y desarrollar infraestructuras que generen un impacto importante frente a los recursos energéticos tradicionales.

Como se mencionaba anteriormente, diferentes métodos de producción de hidrógeno con el uso de recursos renovables entrarían al gran grupo del hidrógeno verde. Otro de ellos y muy importante es la fotocatálisis, que consiste también como la electrólisis en la división del agua, pero esta vez usando radiación solar y un catalizador en donde ocurre una disociación fotocatalítica del agua. Esta técnica ha despertado bastante atención ya que es un recurso que genera cero emisiones y la fuente de energía es inagotable [46].

El mecanismo básico de la producción de hidrógeno fotocatalítico es utilizar un semiconductor que sería el fotocatalizador, este adsorbe fotones (ocurre una irradiación), que excita un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor, para

esto es necesario que la energía sea suficiente para saltar la banda prohibida (la banda que está entre la banda de valencia y banda conducción), cuando esto ocurre se producen pares de electrones y huecos en las partículas semiconductoras que estarán disponibles en la superficie del semiconductor, en donde ocurrirían reacciones de oxidoreducción del agua [64]. El electrón excitado llevará a cabo reacciones de reducción y el hueco cargado positivamente reacciones de oxidación, este proceso se observa más detallado en la Figura 3.12. Usualmente como fotocatalizador se ha utilizado el óxido de titanio soportado por otros metales, y aplicado especialmente en procesos de descontaminación de aguas residuales [46].

Figura 3.12: Proceso de disociación fotocatalítica del agua para la producción de hidrógeno verde. Tomada de [65].



Los principales problemas que presenta está técnica de producción es la posible recombinación del electrón hueco antes de llegar a la superficie del semiconductor, generando que no existan las reacciones redox para la separación del agua, por esto sería necesario el uso de otros metales como soporte que atraigan el electrón y así evitar que se recombine con el hueco, o utilizando materiales con menor banda prohibida, que a su vez superen fácilmente la barrera energética para el salto de electrón a la banda de conducción promocionando la evolución del hidrógeno [46]. Este tipo de materiales deberían tener alta cristalinidad para posibilitar

el transporte del par electrón-hueco a la superficie y una buena superficie activa para sitios activos que facilitan las reacciones. Se han utilizado metales nobles, pero esto aumentaría el costo de la producción, se han propuesto entonces materiales libres de metales que podrían aportar al mejoramiento de la eficiencia en la fotocatálisis.

El uso de metales para la construcción de fotocatalizadores que mejoran las dificultades presentadas se ha patentado en investigaciones como la de Shuting y col. [63] en la que se envuelve nano metal de plata, cobre, paladio, tungsteno, molibdeno o níquel con metal líquido para formar una estructura núcleo-cubierta, y se agrega óxido metálico de galio para formar un fotocatalizador de metal líquido, mediante una lámpara ultravioleta de 250 W. Se utiliza este metal líquido ya que es estable a nivel nanométrico durante mucho tiempo en el proceso de descomposición catalítica del agua, y se mejora el rendimiento y la estabilidad catalítica. De igual forma también presenta problemas en el tiempo de la actividad catalítica, pero deja un precedente innovador en el uso de metales líquidos. Por otra parte, y no menos importante en la categoría del hidrógeno verde se encuentra el uso de biomasa o residuos de ganadería como residuos forestales o de cultivos y estiércol del animal para producción de biohidrógeno a través de la Biofotólisis, electrólisis microbiana, foto-Fermentación y fermentación híbrida [46]. Con la ventaja que en un principio se están disminuyendo los costos por la reutilización de residuos como materia prima, el principal reto para hacer crecer estas técnicas de producción sería el desarrollo de catalizadores que mejoren la eficiencia en la obtención de hidrógeno ya que actualmente por parte de la IEA no existen reportes considerables de producción de este biohidrógeno, pues solo se ha utilizado la gasificación y la pirólisis de la biomasa para este objetivo [29].

Como se evidencia en la Figura 3.13 y 3.14, la investigación acerca del hidrógeno verde en su ruta más común como es la electrólisis, viene presentándose hace más de siete décadas, pero nombrada por el método de producción en detalle y no sobre su clasificación actual por colores, también se evidencia un aumento actual considerable en la producción de investigación acerca de la producción de este hidrógeno en los últimos años, siendo todavía vigente en el 2024.

La producción de artículos acerca de hidrógeno turquesa incrementó a partir del 2021, cómo

se puede ver en la Figura 3.16 relacionadas directamente con el nombre del color (turquesa), encontrándose muy pocas con respecto a investigaciones tituladas con el nombre de la principal técnica propiamente, que surgen como se identifica en la Figura 3.17 aproximadamente a partir de 2000.

Figura 3.13: Producción de artículos de investigación sobre (a) hidrógeno verde del 2019 al 2024. Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com).

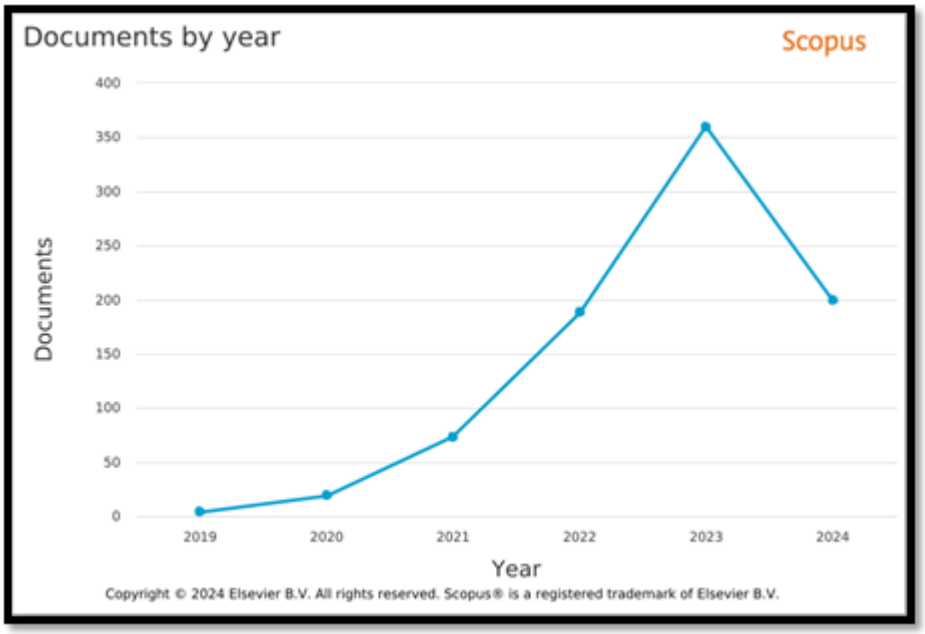
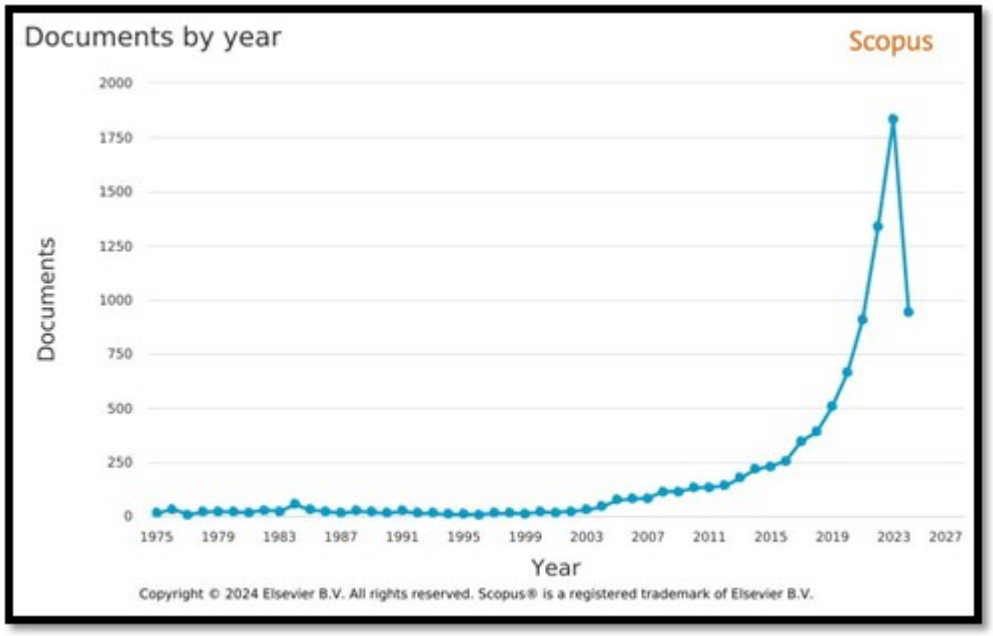


Figura 3.14: Producción de hidrógeno por electrólisis del agua de 1975 al 2024. Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com).



3.5. Hidrógeno turquesa

El hidrógeno turquesa surge dentro del contexto de la generación de energías sin emisiones, pero sin prescindir del uso de combustibles fósiles como materia prima, ya que se lleva a cabo mediante la pirólisis de metano o gas natural. Esta disociación térmica no produce óxidos de carbono a partir de una reacción más sencilla que la empleada en el reformado de metano con vapor representada en la reacción:

$$CH_4 \longrightarrow C_{(s)} + 2H_2 \qquad \Delta H = (74.91 kJ mol^{-1}) \tag{3.2}$$

pero produce menos hidrógeno con una relación molar de H_2 a CH_4 de 2:1, en comparación con la relación molar de 4:1 para SMR [31].

La producción de hidrógeno turquesa consiste en la descomposición térmica del metano en moléculas de hidrógeno gaseoso y carbono sólido, requiere una energía aproximada de 74,91 kJ (menor que la necesaria en SMR), puede desencadenar reacciones secuenciales y paralelas

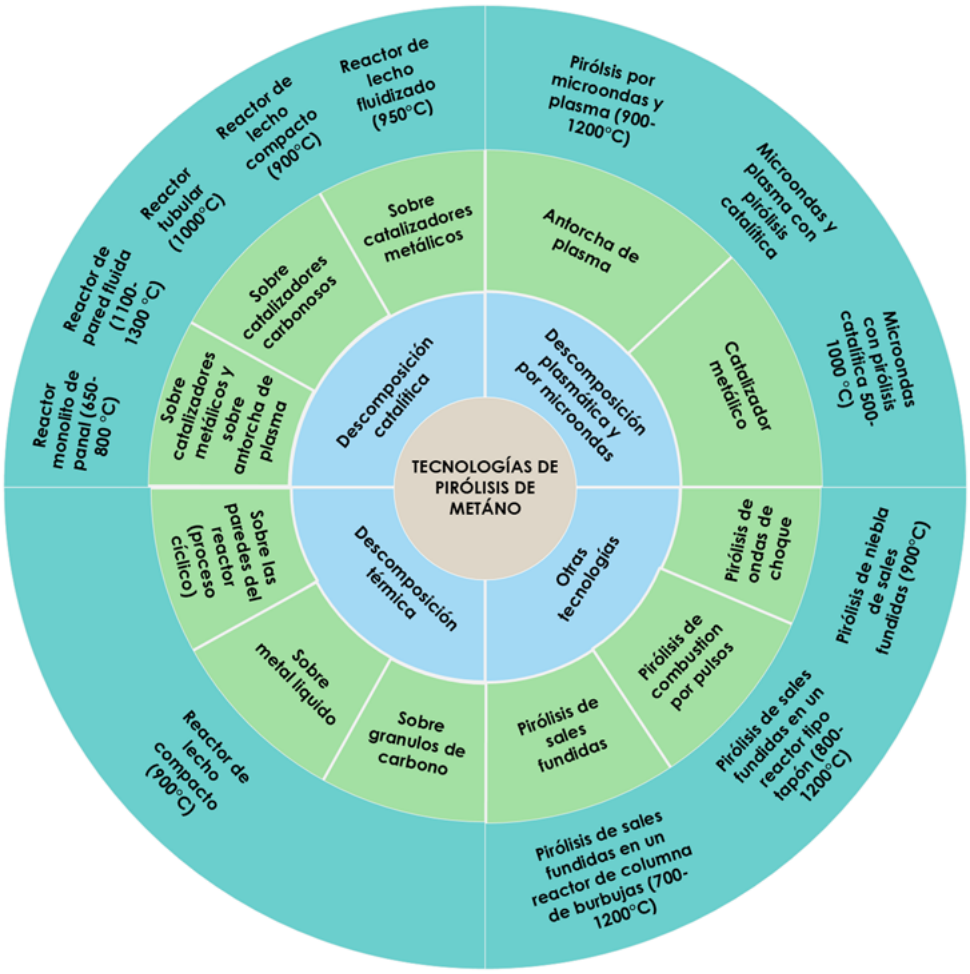
de menor energía de activación, con productos como hidrocarburos insaturados, aromáticos y aromáticos polinucleares [66].

$$
\begin{aligned}
CH_4 &\longrightarrow CH_3 + H \\
2CH_3 &\longrightarrow C_2H_6 \\
2H &\longrightarrow H_2 \\
C_2H_4 &\longrightarrow C_2H_2 + H_2
\end{aligned}
\tag{3.3}
$$

La descomposición térmica de metano puede producir hidrógeno con emisiones bajas o casi nulas similar a la electrólisis del agua, pero a un costo equivalente al SMR [33], esta reacción se suele utilizar para producir productos de negro de humo de alta calidad ya que el rendimiento de carbono sólido es de aprox. 40 % y el hidrógeno resultante con los subproductos gaseosos se utilizan como combustible para calentar los reactores que funcionan de forma discontinua [67]. Surge como una ventaja frente a la producción de hidrógeno verde ya que el uso de metano disminuye sus costos y frente al azul y gris porque sus emisiones son casi netas cero, sus desventajas están relacionadas a la eficiencia y rendimiento en la producción de sus productos principales (H_2) y (C).

Los métodos de producción de hidrógeno turquesa están basados principalmente en la descomposición termocatalíticas (TCD) de metano CDM (catalytic decomposition of methane) como se puede ver en la Figura 3-15, donde el mismo catalizador a utilizar, captura el carbono proveniente de los productos de la descomposición en estado sólido, evitando así la emisión gaseosa. También han surgido otras técnicas de pirólisis cuyo objetivo es obtener el mayor rendimiento de hidrógeno puro y carbono sólido de alta calidad como negro de humo amorfo, materiales grafíticos ordenados hasta nanotubos y fibras de carbono altamente especializados, esto aumentando su valor como alternativa a nuevas técnicas de producción.

Figura 3.15: Tipos de tecnologías de pirólisis de metano [33-34] [67-68].



El método más utilizado actualmente es la descomposición catalítica, el cual se lleva a cabo sobre cuatro tipos de catalizadores: níquel, carbono, metal noble y hierro. Si no se utilizara catalizador la reacción tendría que llevarse a cabo a temperaturas superiores a 700°C en cambio utilizando algún material catalizante bajaría la temperatura a 500°C o más bajas, si se quiere aumentar el rendimiento en la obtención de hidrógeno estas tendrían que aumentar a 1000°C y 800°C respectivamente, para reacciones con catalizadores metálicos y no metálicos se utilizan reactores de lecho compacto, reactores de lecho fluidizado, reactores de pared fluida, reactores tubulares y monolitos de panal [33].

En cuanto a los catalizadores se puede observar en el esquema de la Figura 3.15, que estos dependen del tipo de pirólisis que se lleve cabo, en su mayoría se realizan catálisis heterogé-

neas. Algunas tecnologías de pirólisis catalítica utilizan sales metálicas como intermediarios, metales soportados por materiales carbonosos, bimetálicos o catalizadores carbonosos, esto con el fin de reducir la temperatura de reacción y mejorar la tasa de conversión de metano [66][33]. La aparición de diferentes rutas de pirólisis catalítica del metano se debe a los principales retos que afronta actualmente el hidrógeno turquesa y son: 1) el bajo rendimiento en comparación al SMR 2) la disminución de la actividad catalítica por desactivación de catalizador 3) Deposición de carbono sólido en catalizador causando el punto anterior [69]. Como se mencionó anteriormente, el rendimiento en la conversión del metano para producir hidrógeno y carbón sólido es directamente proporcional a la temperatura en la que se lleva a cabo la pirólisis, por costos y eficiencia se esperaría encontrar un catalizador que disminuye la temperatura para llevar a cabo esta reacción de manera óptima. Además, se debe tener en cuenta la presión, pues el reactor de pirólisis de metano debe operar a una presión adecuada para lograr una tasa de conversión de metano y una eficiencia energética deseable [34], también la calidad del producto del carbón de pirólisis y la desactivación del material catalizador pueden controlarse mediante la presión que la mayoría se acercan a las atmosféricas en contextos reales [67].

Existen entonces diferentes tipos de pirólisis en las cuales variará el tipo de catalizador, la temperatura y la presión para obtener la mejor eficiencia. Como novedad, se encuentra la descomposición pirolítica de plasma en el que se utiliza un soplete de plasma que calienta el metano y lo descompone en negro de humo de alta calidad y gas hidrógeno como subproducto o mediante la generación de descargas eléctricas pulsadas. También se encuentra la pirólisis por microondas en la que se hace fluir metano en un horno de microondas a 2450 Hz pasando a través de un catalizador de carbón y descomponiéndose en hidrógeno y carbono sólido. Para este último se tendría que hacer una inversión muy alta para escalar a nivel industrial [68][33]. En la patente de Zhonghua y col. [63] desarrollan una técnica para la descomposición termocatalítica de metano a través de un catalizador a base de níquel e irradiación con microondas. Se instala un sistema con flujo constante de gas metano de una fuente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 120 $\mathrm{mL} \cdot \mathrm{min}^{-1}$ en la cámara de un reactor de tal manera que tenga contacto con el catalizador, dando como producto un porcentaje de hidrógeno, metano sin reaccionar y carbono contenido en el metano eliminándose principal-

mente en forma de carbono fibroso sólido, que es un subproducto útil. Los autores afirman que el catalizador no se vuelve inactivo después de participar 16 horas en la reacción, y este se calienta "al absorber la radiación de microondas" [63], de esta forma, se ahorra consumo de energía ya que las paredes del reactor no se calientan. La potencia de las microondas suministradas al catalizador es de 250 vatios, la conversión de metano es del 20 % y la tasa de producción de hidrógeno es de 48 $\mathrm{mL} \cdot \mathrm{min}^{-1}$.

Uno de los materiales que han mejorado el rendimiento del CDM a temperaturas más bajas es el níquel, pero este presenta un problema al desactivarse fácilmente y tener una actividad catalítica limitada cuando la temperatura aumenta, por esto se han diseñado catalizadores compuestos de nanopartículas de este mismo metal encapsuladas en grafeno, este soporte le otorga estabilidad a 900 °C a largo plazo, investigaciones similares se han hecho con hierro obteniendo buenos resultados [34]. Por otro lado, el gran problema ya planteado de esta técnica es el suministro de energía en forma de calor por medio de los reactores, teniendo en cuenta las altas temperaturas a las que se tiene que llegar, el consumo de energía es bastante alto, por esto se han planteado nuevas plantas de pirólisis de metano alimentadas con energía solar [70], con esto se reducirían los costos y cobraría más sentido con el propósito de emisiones cero [34].

Los catalizadores ideales para la pirólisis de metano o descomposición catalítica CDM, en resumen, deberían tener un alto poder de regeneración y recuperación después de la actividad, prolongar más su desactivación y reducir la temperatura de descomposición, además de tener la propiedad de separarse fácilmente del residuo carbonoso o aprovechándose para su regeneración ya que este proceso de recuperación suele ser costoso. En cuanto al suministro de metano se ha trabajado en su mayoría con gas natural y no metano puro, esto hace que sea necesario llevar a cabo procesos de purificación ya que este gas está constituido por otros componentes que puede provocar reacciones secundarias y perder la eficiencia como hidrocarburos insaturados y compuestos aromáticos policíclicos, si el hidrógeno es destinado a la industria química o como combustible es un paso elemental dentro del proceso [31] y una consideración importante pues en la mayoría de investigaciones no se ha hecho la distinción entre el uso de metano y gas natural o se suelen confundir.

Los métodos de producción de hidrógeno turquesa están en pleno desarrollo, hasta ahora una de las plantas más grandes para la pirólisis de metano es BAFS, ubicada en Ludwigshafen Alemania, se encuentra en sus inicios y planea llevar a cabo esta producción a gran escala para el 2030 [71], con la necesidad intrínseca de superar todos los obstáculos mencionados anteriormente para su posterior comercialización. Finalmente, se sugiere revisar el proceso de suministro de gas natural pues pueden existir liberaciones incontroladas de metano obstaculizando los beneficios de estas tecnologías en la mitigación de gases efecto invernadero GEI.

Figura 3.16: Producción de artículos de investigación con nombre y palabras clave de hidrógeno turquesa del 2020 al 2023. Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com).

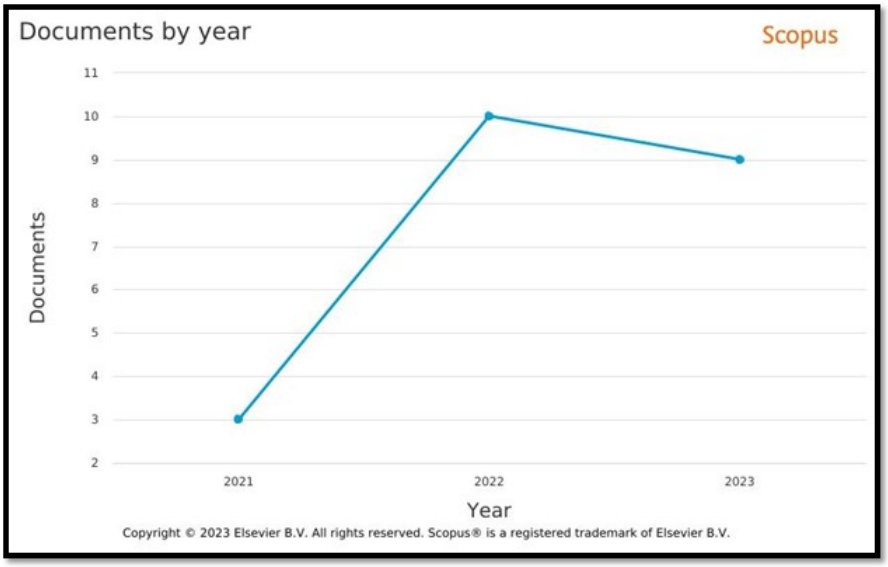
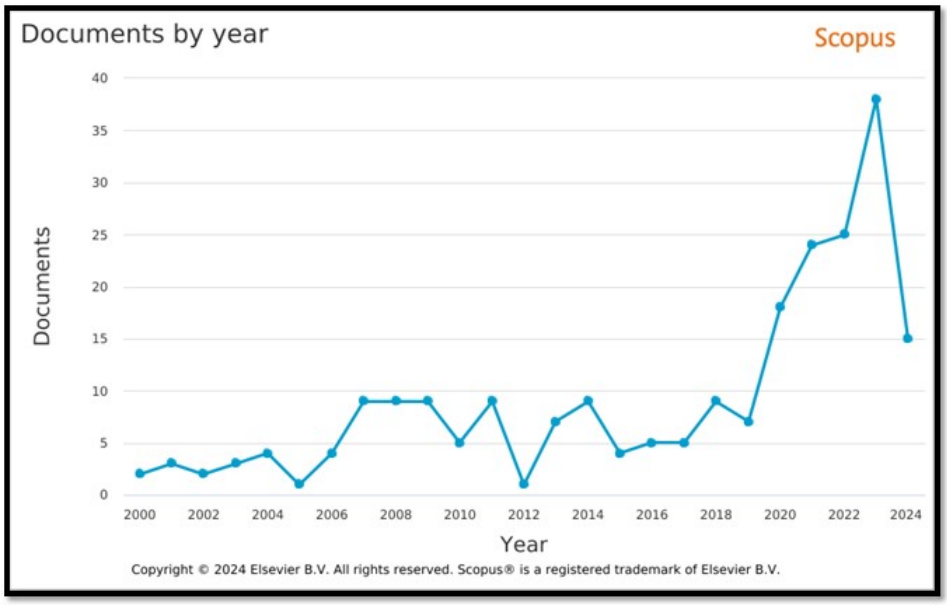


Figura 3.17: Artículos acerca producción de hidrógeno a través de pirólisis catalítica de metano, Fuente: Scopus database (https://www-scopus-com).



4 Materiales carbonosos en la producción de hidrógeno

Los materiales carbonosos consisten principalmente en carbono, junto con hidrógeno y cantidades variables de heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno [72]. Aunque el carbono representa más del 50 % de su peso, esta proporción varía entre diferentes tipos de carbones y materiales carbonosos. En caso de los carbones, esta diversidad conduce a su clasificación, que va desde la turba hasta la antracita, siendo esta última la de mayor rango o porcentaje de carbono en su composición química. Además del contenido de carbono, esta clasificación también considera otras propiedades como humedad, contenido volátil y poder calorífico de los materiales. Los carbones son obtenidos a partir de la carbonificación, proceso natural por el cual un compuesto orgánico acumulado en la corteza terrestre y principalmente compuesto de celulosa, hemicelulosa y lignina fue sometido a altas condiciones de presión y temperatura en ausencia de oxígeno eliminándose así en un proceso químico la mayor parte de oxígeno e hidrógeno y aumentando así su proporción de carbono [73]. Este proceso también se puede llevar a cabo simulando las condiciones de temperatura, atmósfera y presión (pirólisis, carbonización hidrotermal y microondas). El producto sólido de estos procesos se le denomina material carbonoso.

El carbón se ha utilizado principalmente como combustible en la industria energética por su alto poder calorífico, siendo una de las principales fuentes de calor y electricidad en el mundo, además de la producción de químicos, coque metalúrgico y gas de síntesis. Tanto a los carbones como a los materiales carbonosos, se le han atribuido otro tipo de propiedades físicoquímicos que lo sitúan en diferentes industrias tecnológicas innovadoras, debido a que

cada material es único y puede contener una variable cantidad de propiedades, dentro de las más destacables se encuentran alta resistencia mecánica, alta porosidad y área superficial, conductividad eléctrica, propiedades adsorbentes, aislantes, conductores, resistentes a altas temperaturas, con propiedades catalíticas y para almacenamiento de energía [74-77].

Dado lo anterior, los carbones y los materiales carbonosos han desempeñado un papel crucial en el avance de nuevos métodos para la producción y almacenamiento de hidrógeno. Estos se presentan a continuación organizados según los tipos de hidrógeno de interés en el presente trabajo.

4.1. Materiales carbonosos en hidrógeno azul

Actualmente el desarrollo tecnológico en la producción de hidrógeno azul o SMR con captura de dióxido de carbono, se ha centrado principalmente en la aplicación de materiales porosos con buena capacidad de adsorción, dentro de estos se encuentran los MOF's, las zeolitas, polímeros porosos, óxidos metálicos, materiales carbonosos, estos obtenidos de diferentes maneras. En cuanto a los materiales carbonosos, los carbones activados presentan uno de los más bajos rendimientos de adsorción de dióxido por debajo de 3,1 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a 25 °C y 1 bar [78]. Se ha descubierto que el dopaje de materiales carbonosos con nitrógeno aumenta las propiedades donadoras de electrones al afectar la densidad de spin, mejorando la adsorción y quimisorción a altas temperaturas, la presencia de nitrógeno afecta la distribución de carga en los átomos de carbono y proporciona propiedades donadoras de electrones al carbono [49][79].

Han surgido trabajos con el propósito de fusionar químicamente a los carbones porosos con grupos amino o compuestos que contengan nitrógeno dentro de su estructura, para esto, se han sintetizado materiales utilizando el aminoácido (L-lisina) demostrando una capacidad de captura de CO_2 de 3,1 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$[79]. Por lo anterior, para hacer más rentable el proceso de dopaje y evitando problemas en cuanto a la reducción del volumen de poros por bloqueos en material carbonoso, se reportan técnicas como en el trabajo de Kyohium y col. [80], donde se han utilizado residuos de biomasa lignocelulósica (Citrus aurantium) y microalgas

(espirulina) para producir carbones activados con una capacidad de adsorción de CO_2 de 8,43 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, haciendo uso a su vez de otro tipo de material vegetal no aprovechado rico en lignina y aminoácidos. Aparte de materiales para la captura se producen nanotubos de carbono y membranas de polímeros carbonizados para la separación eficiente del H_2 y el CO_2.

En la investigación realizada por Bolou y col. [79], se utilizó carbón activado a partir de hojas residuales de Citrus Aurantium (CAWL) y la microalga rica en nitrógeno, Spirulina Platensis obtenido por carbonización hidrotermal, como se puede ver en la Figura 4.1, cuando ocurre la activación de este carbón se produce un grupo nitrógeno piridínico que promueve la interacción entre la superficie del carbón y las moléculas de CO_2. Se produjeron diferentes tipos de muestras en las que se varían la temperatura de carbonización, tiempo de reacción y relación de peso biomasa/microalga, con ellas se realizaron estudios de adsorción de CO_2, analizando la función del cambio de presión del gas en un sistema de porosimetría.

El carbón activado preparado y nombrado AC-180-4-1 (carbonizado a 180 °C a 4 horas y en una relación de peso igual uno (1)), presenta una capacidad de adsorción de CO_2 de 8,84 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ superando los valores de muchos otros carbonos jerárquicos porosos dopados con nitrógeno como el preparado por Jinsong y col. [81] llamado NDHPCF60 presentando 4,08 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de adsorción y estructuras MOF de otras investigaciones como las descritas por Chunhui y col. [82] las cuales tienen una capacidad de adsorción de 4,26 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Las capacidades comparadas en el trabajo de Balou van de 4 a 8,84 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ aproximadamente donde el valor más alto es el del material obtenido a partir de la microalga (CAWL).

Figura 4.1: Proceso de preparación de carbón activado a partir de hojas residuales de Citrus Auranrium [79]

Los investigadores infieren que la combinación sinérgica de dopaje con nitrógeno (mediante la adición de sustancias naturales microalgas) y proceso de activación (a través de $ZnCl_2$ y CO_2) es responsable de la mejora capacidad de adsorción pues demuestra uno de los niveles más altos, con cinética de adsorción rápida y buena selectividad y reutilización. La activación también le otorga un aumento de número total de microporos con un diámetro de poro más pequeño, permitiendo una superficie de adsorción mayor para CO_2 [79].

No solo el carbón activado se considera dentro de los materiales carbonosos como adsorbente de CO_2, nanomateriales como los nanotubos de carbono también están jugando un papel importante en este paso para la producción de hidrógeno. En el trabajo de B. Chang y col. [78] sintetizan microtubos de carbono porosos a partir de amentos de álamo como fuente principal, el álamo blanco es una especie de árbol muy extendida por todo el territorio peninsular y sus amentos son inflorescencias en forma de espiga muy abundantes especialmente en primavera, vuelan en muchos lugares de China y son una amenaza para la salud humana, provocando estornudos, dificultad para respirar y alergias en la piel. Los autores afirman que estas flores "son ricas en lignina y aminoácidos, como la glicina y la prolina, donde la lignina puede servir como fuente de carbono y los aminoácidos enriquecidos con grupos que contienen nitrógeno pueden actuar como fuentes de nitrógeno para producir materiales de carbono

auto dopados" [78].

Estos microtubos de carbono obtenidos a partir de la biomasa residual no aprovechada se preparan a través de una precalcinación, luego carbonización a 700, 800 y 900 °C y posterior se hace una activación química con $ZnCl_2$. Los nanotubos producidos se caracterizaron por medio imágenes SEM y TEM antes y después de las pruebas de adsorción, donde se analizó la morfología tubular, porosidad y área superficial, observando que los poros aumentan de tamaño con la temperatura de activación y el agente $ZnCl_2$.

En el análisis de la capacidad de captura, las muestras con microporos más estrechos (entre 0,7 y 0,9 nm) exhiben mayor cantidad de adsorción de CO_2 a temperaturas entre 273 y 298 K por debajo de 1 bar con capacidades de hasta 6,22 y 4,05 mmol. Estas propiedades de adsorción según los autores están relacionadas con altas áreas superficiales, una preparación de bajo costo, fácil regeneración y estructuras de poros fáciles de diseñar. La muestra con mayor contenido de Nitrógeno (NHPCT-4-8) con un porcentaje atómico de 1,57 % demuestra tener mayor adsorción de CO_2. La dependencia del calor isostérico de adsorción con el contenido de nitrógeno se debe a los fuertes sitios de unión que se originan en las especies básicas de nitrógeno, lo que le atribuye la excelente propiedad de adsorción del dióxido de carbono.

Dentro de los métodos de captura no solo están presentes materiales con propiedades de adsorción, también se encuentran membranas para el proceso de separación del CO_2 y el H_2, estas membranas deben tener alta permeabilidad por gases, selectividad y alta capacidad de tamizado por tamaño molecular (entre 0,289 y 0,330 nm) para maximizar la difusividad y selectividad de $H_2\,por\,CO_2$ [1]. El trabajo de Leiqing Hu y col. [1], se enfocó en la síntesis de membranas poliméricas carbonizadas, la temperatura de pirólisis para estas membranas hace que se obtengan tamices moleculares de carbono (CMS) con canales ultramicroporosos. Para los polímeros la temperatura debe alcanzar los 1200 °C provocando que estas no sean estables, por esto se dopa las muestras con reticuladores termolábiles para mejorar la permeabilización y selectividad en la separación de estos dos gases. Con este proceso, los investigadores produjeron membranas eficientes para capturar el CO_2, que permitieron el paso del hidrógeno a través de la microporosidad menor a 0,33 nm, debido a que el H_2 tiene un diámetro cinético de 0,289 nm y mayor difusividad que el CO_2. Estas membranas son

obtenidas con una temperatura de pirólisis menor por el dopaje con polibencimidazol con cloruro de tereftaloílo, ácido fosfórico y 1,3,5- tris(bromometil)benceno (TBB).

Este último trabajo abre un nuevo camino para diseñar y sintetizar materiales de carbono poroso con morfología controlada y facilidad de procesamiento para una variedad de aplicaciones alternativos a los materiales con propiedades adsorbentes como los anteriormente mencionados. Las membranas con tamices moleculares de carbono se aplican especialmente para purificación de hidrógeno separándolo del dióxido de carbono, cuando su captura es específicamente después del proceso de water gas shift en la producción de hidrógeno azul.

4.2. Materiales carbonosos en hidrógeno verde

La innovación tecnológica de la producción del hidrógeno verde se ha centrado en la fotocatálisis y la electrólisis del agua, así como la producción de nuevos materiales que aumenten la eficiencia de este, tanto en rendimiento de producción, recursos materiales y recursos económicos. Recientemente, los materiales carbonosos han estado presentes en fotocatalizadores para la división del agua mejorando la producción de hidrógeno. Peng Bai y col. [83] sintetizaron puntos cuánticos de carbono a partir de brea de alquitrán de hulla mediante método hidrotermal con NaOH como aditivo, modificando la estructura cristalina y composición química de los puntos de carbono como el dopaje con nitrógeno con el fin de aumentar el rendimiento [84].

Los autores además de cambiar la composición química de los CB con nitrógeno también ajustaron el tamaño de partícula en pró a mejorar la actividad fotocatalítica pues aseguran que la banda prohibida de los puntos de carbono depende del tamaño del dominio sp^2 [85]. Los resultados de DRX de las cuatro muestras de puntos de carbono obtenidas muestran una cristalización alta y una influencia de la concentración de NaOH en el tamaño de partícula. Se encontró que, para los sólidos con tamaños medios de 1,9; 2,8; 4,3 y 5,8 nm, los valores de la banda prohibida de estos materiales sin modificación corresponden a 3,17; 3.13; 3.07 y 2.94 eV respectivamente.

De los anteriores resultados los autores infieren que, la banda prohibida de los carbonos es

inversamente proporcional a su longitud de conjugación efectiva o tamaño de dominio sp2. Los ensayos catalíticos mostraron que los sólidos con mayor tamaño como la muestra CD-A-0,25 presentan un rendimiento más alto de H_2 (60,75 µmol H_2 $g^{-1}h^{-1}$), aproximadamente 1,7 veces mayor que el de la muestra con menor tamaño de partícula, y mayor capacidad de adsorción de luz entre todos.

Shams Forruque y col. [2] afirman que los materiales carbonosos (fullerenos, grafenos, óxido de grafeno, nanotubos y puntos cuánticos de carbono) mejoran la eficiencia de los fotocatalizadores (semiconductores) por sus propiedades únicas, como tamaño reducido, mayor adsorción y sitios activos, estrechamiento de banda prohibida, co-catálisis, fotosensibilización y fotocatálisis. Además, ofrecen propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas excepcionales, toxicidad mínima, fuerte conductividad, excelente estabilidad y son respetuosos con el medio ambiente ya que algunos están construidos con carbono puro, también tienen una alta conductividad térmica anisotrópica característica que permite su uso en electrónica informática sofisticada [86-88].

La tasa óptima de producción de hidrógeno fotocatalítico en el espectro visible a través de nanomateriales según Mohsin y col. [89-90] es de 18.79 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. En algunos trabajos como el de Na sun. y col. [91] nanomateriales como el TiO_2 se han optimizado con materiales carbonosos ópteniendose tasas de 39,24 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ hasta 100 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ con grafeno como co-catalizador [2][92], donde este último presenta notables propiedades de absorción de luz, excelente conductor térmico y eléctrico, propiedades que previenen la reordenación de los pares de huecos de electrones generados por la luz, con la posibilidad de mezclarse con muchas otras sustancias como metales para adquirir nuevos compuestos con propiedades y características deseables [2]. El óxido de grafeno que, a pesar de tener propiedades muy diferentes al grafeno, ayuda a reducir la brecha de energía entre el enlace de valencia (VB) y la banda de conducción (CB) a catalizadores a base de oxígeno y con infusión de nitrógeno ayuda a dividir el agua fotocatalítica para producir hidrógeno, encontrándose una tasa de producción de 39,24 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ como soporte de fotocatalizadores a base de metales y nitruros de carbono [2][93].

Los puntos cuánticos de carbono por su lado han presentado una de las mayores tasas de

producción reportadas por Shams Forruque en el trabajo de Gogoi D. y col. [94] con 309 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, modificando nanocables de sulfuro de cadmio y obtenidos de biomasa, son un candidato ideal para trabajar como co-catalizadores, cuando se funcionalizan con otros semiconductores, en las reacciones de división del agua, trabajan como captadores de electrones del fotocatalizador y reducir el H^+ a H_2 [2]. En cuanto a los fullerenos estos cuentan con una estrecha banda prohibida, tienen buenas propiedades fotocatalíticas cuando se mezcla con catalizadores metálicos, reportando una tasa de producción de 450,75 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ [95].

A. Al-Ahmed. [96] revela materiales como los nitruros de carbono grafíticos (g-C_3N_4) que surgen de trabajos con enfoque hacia catalizadores libres de metales, estos están dotados de una banda prohibida adecuada (2,7 eV) con buena estabilidad química y térmica y se puede sintetizar utilizando diferentes precursores de bajo costo como la melamina, cianamida y urea. A. Al-Ahmed en un artículo investigativo, resume las propiedades fotocatalíticas y los recientes avances de estos materiales. El mejor rendimiento en producción de hidrógeno obtenido fue utilizando nano hojas de nitruros de carbono funcionalizado con ZnO y dopadas con N, dando una evolución de hidrógeno de 18,836 $g^{-1}h^{-1}$ bajo luz visible, representando la mejor producción dentro de todos los métodos probados en este trabajo [96-97].

En la electrólisis del agua han surgido bastantes materiales que pueden mejorar el rendimiento en la producción de hidrógeno verde, dentro de los nanomateriales se presenta el grafeno en el trabajo de Inhwan Oha y col. [98] donde fabrican un electrodo de una aleación de cobre con níquel haciendo crecer grafeno sobre la superficie al mismo tiempo; la electrólisis en la que se utilizó el electrodo fue sobre aguas residuales y de allí obteniendo el hidrógeno. Para determinar la cantidad de hidrógeno producido se utilizó un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica, utilizando una capa de carbono entre el cobre y el níquel para impedir la Inter difusión de los metales.

En el trabajo anterior se hicieron caracterizaciones con Raman para analizar la uniformidad del grafeno en la superficie de los metales, las distribuciones del cobre y el níquel se confirmaron con XPS, la cual mostró una alta estabilidad y actividad electrocatalítica, después de 24 h de reacción y la alta eficiencia faradaica (88 % y 92 %) indican que es un cátodo

excepcional para su uso en la producción de hidrógeno y el tratamiento de aguas residuales, además la encapsulación de carbono grafítico protege la aleación de la corrosión y disminuye la resistencia a la transferencia de carga [98]. El autor afirma que este trabajo podría sentar un precedente para el uso de carbono en aleaciones destinadas a cátodos para realizar electrólisis del agua.

Los materiales carbonosos también se han hecho presentes en el mejoramiento de los electrocatalizadores para las electrólisis PEM y AEL. En el trabajo de Prieto y col. [58] utilizan carbón activado derivado de biomasa de Eucalipto grandis como soporte de un catalizador de hierro para un electrolizador, comparándose al mismo tiempo con un electrocatalizador de platino comercial soportado también en carbono, estos fueron probados en diferentes técnicas de electrolisis orientada al HER. Se hacen análisis fisicoquímicos posteriores y análisis de la actividad electrolítica observado la producción de hidrógeno con volúmenes de 1,45 y 0,80 mL por 15 min a una eficiencia faradaica del 59 al 53 % y como resultado obtuvieron un electrocatalizador sostenible y fácilmente reproducible por el aprovechamiento de biomasa.

Al igual que la mayoría de las investigaciones mencionadas en este trabajo donde aprovechan las ventajas de los materiales carbonosos Tamilarasi y col. [62] resaltan su propiedad de ser buen conductor eléctrico, así como el rendimiento de su actividad como catalizador cuando se encuentra dopado, específicamente con nitrógeno. Los investigadores mencionan que han alcanzado actividades electrocatalíticas de 1,62 VRHE en 10 mA cm^{-2}, resultado que ha despertado gran interés en la aplicación de estos, soportados también en grafeno o negro de humo, mencionan que cuentan con buenas propiedades de evolución de oxígeno y estabilidades de más de 6000 ciclos. Por otro lado, en este mismo trabajo de revisión se mencionan investigaciones que trabajaron con electrocatalizadores de negro de humo encapsulados en grafeno orientados a la reacción de evolución de oxígeno con una actividad de 470 mV a 10 mA cm^{-2} [99].

Así como se aplican materiales carbonosos dopados como electrocatalizadores, estos también se encuentran sin dopar y los más mencionados en el trabajo de Tamilarasi y col. [62] son los nanotubos de carbono como soportes que muestran un sobrepotencial de 420 mV a 10 mA cm^{-2}, en otra serie de trabajaos se menciona mejoras en la cinética de evolución de oxígeno,

buen rendimiento en ambientes alcalinos y ácidos con estabilidades más allá de 2000 ciclos a 10 mA cm^{-2} y optimización de la transferencia de los cuatro electrones en la reacción de REA. Aun así, se menciona que se presentan dificultades en el momento de utilizar materiales carbonosos motivo que puede dificultar el reemplazo a los metales nobles ya que "puede llegar a la oxidación electroquímica a altos potenciales anódicos (1,23 V frente a SHE), lo que da como resultado la generación de monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono (CO_2), lo que perjudica significativamente la eficacia general del proceso de división del agua" [62][100].

4.3. Materiales carbonosos en la producción de hidrógeno turquesa

La producción de hidrógeno turquesa por medio de descomposición catalítica es la ruta que ha sido más investigada [101-104], sobre todo con el objetivo de mejorar la eficiencia del catalizador en el proceso térmico al que se somete el metano o el gas natural para su descomposición, el cual ha presentado problemas en su eficiencia por desactivación rápida cuando el carbono sólido se deposita en la superficie porosa del material principalmente metálico, o se sinteriza, causando también la pérdida de área superficial y por ende menos sitios activos. El orden de actividad de descomposición del metano utilizando metales de transición es el siguiente: Co, Ru, Ni, Rh >Pt, Re, Ir >Pd, Cu, W, Fe, Mo [105], una solución rápida a este problema ha sido gasificar o realizar otra combustión por medio de un reactor de lecho fluidizado, pero esto sólo producirá emisiones de CO_2, cosa que iría en contra del objetivo principal del hidrógeno turquesa.

Por esto se han intentado aplicar catalizadores convencionales de diferentes materiales o materiales híbridos que no generen este tipo de problemas, dentro de ellos están los catalizadores carbonosos para la pirólisis de metano, los cuales son fácilmente disponibles, económicos, resistentes a altas temperatura y cuentan con abundante porosidad, los materiales que más se han investigado para el CDM son carbón activado (AC), carbono mesoporoso (MC) y negro de humo (CB). El CB muestra por ejemplo mayor estabilidad a lo largo de las reacciónes termocatalíticas que el AC. T. Korány y col. [34], afirman (en base a otra investigación) que

se ha encontrado una relación estrecha entre el número y tipos de grupos funcionales que contienen oxígeno y la conversión de metano, siendo esta una relación directa, pues por ejemplo los grupos epoxi activan suavemente el metano y los grupos quinona tienden a acelerar la formación de coque.

De acuerdo con los objetivos principales en la rentabilidad de la producción de hidrógeno termocatalítico se han diseñado estrategias para conseguir el mayor porcentaje de carbono solido del catalizador, pues se obtiene nanopartículas de carbono de alto valor como los nanotubos (que se pueden utilizar en otras formas de producción de hidrógeno), por esto, también se hace prescindible separarlo satisfactoriamente del catalizador de forma eficiente [106][34]. Koranyi y col. [34], evidenciaron que en los catalizadores metálicos es más complicado la separación que en los carbonosos teniendo en cuenta que en estos últimos la estructura de los productos suele estar menos ordenada en comparación de los metálicos que proporcionan carbono estructurado y grafítico.

Por lo anterior, considerando las ventajas de los catalizadores metálicos y los carbonosos, se han implementado metales soportados por materiales de carbono, para proporcionarle varios sitios activos y disminuir su desactivación acelerada. En el trabajo de Kundu y col. [107], se sintetizó un catalizador de nanopartículas de hierro encapsuladas en carbono también llamadas (CEINPs), este catalizador estaba compuesto por diferentes fases, hierro elemental, carburos de hierro, carbón activado y carbón grafito, la fuente de carbón fue de biocarbonizados de celulosa, y las concentraciones de hierro varían en un 20, 30 y 40 % en peso. Se hicieron pruebas de descomposición de metano utilizando este catalizador a temperaturas entre 700 y 800 °C.

Como resultado, el encapsulamiento de las nanopartículas de hierro en grafito evitó la oxidación atmosférica y la sinterización a altas temperaturas, mejorando la estabilidad en la actividad catalítica y definiendo cuatro sitios importantes de interacción (grafito, nanopartículas de hierro encapsuladas en grafito, nanopartículas de hierro descubiertas y el carbón activado), en los primeros minutos de la descomposición se obtuvieron los mejores resultados en la conversión de metano sobre catalizadores con menor porcentaje de hierro (20 y 30 %) con un 95,7 % a 800 °C, pero al aumentar el tiempo después de 180 min el rendimiento ba-

jó principalmente con catalizadores de 20 % de hierro al 20,4 % de conversión, por esto se decide que el mejor porcentaje es el 30 % [107], ya que si se dejaba una mayor cantidad de hierro resultaba en la disminución del área superficial y si por el contrario se aumentaba el porcentaje de carbono este podría incurrir rápidamente a una desactivación.

Las estructuras compuestas por hierro en una capa de carbono grafítico ayudaron en el transporte de electrones desde los metales a la superficie de la capa, conservando así la actividad catalítica del núcleo metálico, por ende, entre más capas tenga la nanopartícula de metal el grafito actuará más como sitio activo. Por otro lado, el níquel también se ha trabajado ya que este material es resistente al envenenamiento con azufre [108] en comparación a otros metales, y más activos a temperaturas bajas (entre 500 y 700°C) [109] pero una vez baja la temperatura ocurre la desactivación a causa del coque o grafito formado en la superficie.

Qiangu yan y col. [108] utilizan lignina la cual tiene un 65 % en peso de carbono y es un componente importante de la biomasa lignocelulósica, con el objetivo de encapsular nanopartículas de níquel en una capa de grafeno por medio coprecipitación y grafitización, durante la descomposición del metano los autores afirman que las nanopartículas se agrietaron causando que el grafeno estuviera más expuesto y ofreciera más sitios activos. Los autores obtuvieron muestras con distintos porcentajes de contenido de níquel e hicieron comparativas entre otros catalizadores de níquel sin el cubrimiento de grafito, cargando el reactor (tubular) a temperatura programadas de $10°C \cdot min^{-1}$ a 900°C, con distintos porcentajes del catalizador níquel-grafito.

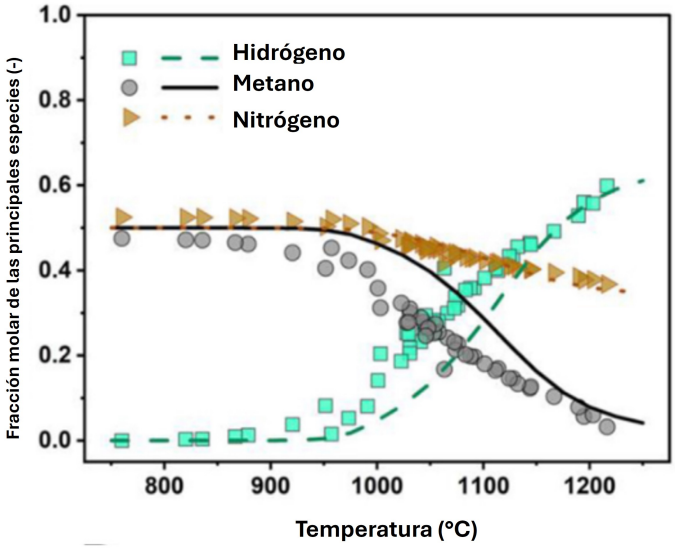
En los resultados de la descomposición catalítica se pudo evidenciar que en las muestras preparadas a temperaturas de 600 y 700°C se obtuvo las tasas más altas de conversión de metano. Por medio de imágenes TEM evidenciaron que las partículas de níquel están distribuidas uniformemente en la matriz de carbono amorfo siendo más activas para la reacción. Las muestras se encuentran parcialmente carbonizadas y las estructuras son principalmente de carbono amorfo, estructuras que según Q. Yan y col.[103][108] han demostrado ser los materiales a base de carbono más activos para la descomposición catalítica del metano, como el negro de humo y el carbón activado, pues se afirma que tienden a tener conjuntos de enlaces de carbono interrumpidos que forman valencias libres, discontinuidades, bordes, defectos y

otras anomalías que se han descrito como sitios de alta energía (HES) [110]. El porcentaje de conversión más alto fue de 88,1 % a 900°C y la estabilidad de estos catalizadores alcanza los 600 min.

Fuera de los métodos de producción de hidrógeno turquesa más trabajados en la actualidad, también se encuentran otros métodos de pirólisis de metano como lo es la pirólisis impulsada por microondas, en la que se utiliza carbón activado como semilla inicial, ya que este material es un buen receptor de microondas para luego transferirla al gas [3]. La pirólisis de metano se realiza mediante el calentamiento por microondas a través de partículas de carbono en un reactor de lecho fluidizado donde el carbono formado se puede reutilizar para la pirólisis asistida, Dadsetan y col. [3] en su trabajo de investigación llevaron a cabo producción de hidrógeno y carbono realizando este tipo de pirólisis y llevando la descomposición aproximadamente a 500 horas acumuladas de experimento sin bloqueo del reactor, teniendo como resultado, alta conversión de metano y una excelente selectividad al hidrógeno. Los autores afirman que este proceso tiene un gran potencial en la producción de hidrógeno sostenible y además se puede implementar donde haya gas natural.

En los resultados de la investigación se obtienen más del 90 % de selectividad de hidrógeno para temperaturas superiores a 1000°C. Como se muestra en la gráfica de la Figura 4.2, el 98 % a >99,9 % de los productos fueron hidrógeno y metano sin reaccionar, el resto gases consisten principalmente en etano, etileno y acetileno. La gran superficie y los importantes sitios activos del carbón activado aceleran la pirólisis del metano a temperaturas inferiores a 1000°C y al final de la descomposición están cubiertos por carbón pirolítico que se aproxima mucho al carbono producido, los autores afirman que estas acumulaciones no degradan la propiedad de absorción de microondas del carbón activado, siendo estas reutilizables para el proceso de pirólisis [3].

Figura 4.2: Los productos gaseosos de escape, hidrógeno producido junto con el metano y el nitrógeno que no han reaccionado como especies principales. Tomado de [3]



La selectividad por el hidrógeno de este método lo convierte en un candidato prometedor para una producción eficiente y supone una nueva oportunidad para el aprovechamiento de materiales carbonosos como el carbón activado que es fácilmente adquirido a partir de biomasa. Este nuevo enfoque abre nuevos caminos a la investigación en la producción de hidrógeno turquesa resolviendo problemas en las rutas convencionales. La energía de activación experimental de la pirólisis impulsada por microondas y partículas carbonosas es de 224 $kJ \cdot \text{mol}^{-1}$ la cual se encuentra dentro del rango de catalizadores carbonosos, lo que sugiere efectos autocatalíticos para el carbono producido, siendo este un reto para los catalizadores en pirólisis térmica ya que una vez se desactiva el catalizador este no le es posible volver a regenerarse.

4.4. Reservas de carbón a nivel mundial

La variedad en los métodos de producción de hidrógeno son aspectos cruciales en la transición hacia combustibles y energías más limpias y sostenibles, en este sentido los materiales carbonosos emergen como materiales clave en la búsqueda de soluciones innovadoras a las dificultades que se han presentado hasta ahora en cuanto la eficiencia de la producción de

hidrógeno verde, azul y turquesa. Por o anterior es necesario reconocer la importancia de aprovechar las reservas de carbón disponibles en el mundo ya que como se señaló en el anterior apartado estos ofrecen propiedades únicas que los hacen ideales para numerosas aplicaciones. Esto no solo impulsaría el desarrollo tecnológico en la obtención de nuevas energías limpias, también mejoraría aspectos económicos, pues se reemplazarían materiales que suben el costo de los procesos a nivel industrial.

La utilización de materiales carbonosos representaría un beneficio significativo para los países interesados en la producción de hidrógeno, especialmente aquellos que disponen de abundantes reservas de carbono y generan residuos de biomasa que se transformarían luego en biocarbonizados. Se presenta como una oportunidad para aprovechar recursos locales y promover una economía circular, proporcionando una fuente sostenible de hidrógeno. El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático ha establecido que el calentamiento global está relacionado con las emisiones acumuladas de carbono, vinculadas a las reservas actuales de carbón y a sus futuras explotaciones. Diversos países de la UE están planteando detener y/o reducir la explotación y el uso del carbón con fines energéticos como parte de sus estrategias de mitigación de gases de efecto invernadero [111].

Las reservas de carbón confirmadas en 2022 a nivel mundial, según la EIA, alcanzan aproximadamente 1.257.760 millones de toneladas cortas (MMst). De esta cantidad total, Colombia contribuye con 5.020 MMst [112], posicionándose como el principal productor de carbón en América del Sur en 2021. A pesar de ser un importante productor, Colombia no utiliza gran parte de su producción a nivel nacional, optando en su lugar por exportarlo. De hecho, se ubica como el cuarto mayor exportador de carbón a nivel mundial. “En el año 2020 Colombia produjo 54 MMst de carbón, de los cuales solo se consumieron 9 MMst a nivel nacional” [113].

En consecuencia, Colombia tendría la oportunidad de aprovechar sus reservas de carbón dirigidas a la producción de hidrógeno azul como método de captura de CO_2, en la innovación de métodos de obtención de hidrógeno verde a través de fotocatalizadores o semiconductores para la descomposición del agua, y finalmente surgir en el campo del hidrógeno turquesa el cual es más reciente y menos desarrollado, involucrando materiales carbonosos para llevar

procesos termocatalíticos. En vista de que las exportaciones de carbón disminuirán a nivel mundial por el crecimiento de energías renovables o alternativas a los combustibles fósiles, y de acuerdo con estimaciones realizadas por Domínguez y col. [114] se podría producir hidrógeno en un factor de 0,131 kg *de* H_2 *en* kg^{-1} *de carbn* , a partir del carbón calculado mediante el porcentaje de disminución de exportación el cual es el 80 % de la producción total en el país.

4.5. Aspectos económicos

Establecer al hidrógeno como la nueva principal fuente de energía y combustible en el mundo requiere de cumplir y llevar a cabo proyectos a largo plazo por parte de tres importantes instituciones, que son: el gobierno, la industria y la academia. El gobierno deberá plantear una hoja de ruta con la financiación y formulación de políticas que lleva al establecimiento de una infraestructura que cumpla con todas necesidades de producción, almacenamiento y distribución del vector energético. Por otro lado la industria y la academia deberán trabajar más estrechamente para la producción de investigación basada en la experiencia de la industria [25], con esto se analizan métodos y su viabilidad en el campo de la innovación tecnológica y económica de las energías limpias. Para crear un mercado energético en base al hidrógeno la academia deberá demostrar su sostenibilidad y eficiencia para que sea apoyado por la industria e impulsado por el gobierno. Teniendo en cuenta que no solo debe ser más rentable que el uso de combustibles fósiles si no también más ecológico y limpio [115], de esta manera garantizando que le economía del hidrógeno cumplirá con los objetivos propuestos en los ODS y el acuerdo de París.

Es cierto que el hidrógeno tiene un gran potencial como fuente de energía limpia, pero también es importante reconocer los desafíos que enfrenta en términos de competitividad con otras fuentes de energía más establecidas. La producción de hidrógeno verde a través de la electrólisis del agua, por ejemplo, requiere grandes cantidades de energía, lo que puede aumentar significativamente los costos de producción a nivel industrial. Por esto es crucial desarrollar tecnologías que permitan la producción de pilas de combustible más económicas

y eficientes, con aumento en su densidad de potencia [115-116].

Para evaluar el costo de producción por electrolisis con tecnología PEM a partir de energía fotovoltaica se debe analizar la eficiencia del electrocatalizador, y la capacidad fotovoltaica donde según Rezaei y col. [117] si la eficiencia del electrocatalizador aumenta en un 20 %, el costo de producción de hidrógeno bajaría un 12,5 % y si la capacidad fotovoltaica aumenta entre un 15 al 30 % este bajaría aproximadamente un 50 %, teniendo como base entonces un precio base de $\$5.27 \cdot \mathrm{kg}^{-1}\mathrm{H}_2$, siendo este análisis resultado de comparaciones entre diferentes proyectos de hidrógeno solar.

El costo de producción de hidrógeno verde según Qureshi y col. [118] debe ser de $\$0.30 \cdot \mathrm{kg}^{-1}$ para que sea competitivo con el precio energético de la gasolina, si el proceso requiere la incorporación de reactores esto subirá considerablemente el costo y así mismo la inversión si estos no son convencionales como los fotobiorreactores. Para la electrólisis se necesitan alrededor de 9 kg de agua para producir 1 kg de hidrógeno mientras que el hidrógeno gris, utilizando SMR, solo necesita 7 kg de agua, causando que este método de producción para países con poco acceso al agua potable, los costos sean excesivamente altos o sea imposible su proceso [26]. En cuanto a la pirólisis, esta enfrenta un escenario favorable a reducir los costos de producción frente al SMR si se utiliza biomasa como materia prima, pues la pirólisis catalizada requiere menos energía por mol de H_2 que el reformado de metano con vapor.

En cuanto a la producción de hidrógeno azul y turquesa, los costos de su producción dependerán en gran medida de la ubicación geográfica del suministro de la materia prima ya sea agua, gas natural o biomasa. El hidrógeno azul con captura de CO_2 no será más competitivo que el SMR si no hay una disposición directa de gas natural y donde por el contrario este se deba importar [119], países como Colombia que cuentan con suficientes reservas de gas natural lo que genera que se incline por la producción de este tipo de hidrógeno.

El hidrógeno turquesa ha despertado un gran interés en aspectos económicos ya que como se mencionaba, genera un subproducto de alto valor con una taza de 1,9 a 4,8 $\mathrm{kg}CO_2\mathrm{eq} \cdot (H_2)^{-1}$, hecho que contrarrestaría el costo de inversión e infraestructura [26].Por lo anterior sigue siendo necesario incorporar materiales como los materiales carbonosos presentados en este trabajo, que reemplacen materiales de alto costo como metales preciosos en catalizadores y

en recubiertos de membranas, además aumenten el porcentaje de captura de CO_2, mejoren el rendimiento y reduzcan los posibles impuestos por emisión de contaminantes, pues si la captura no alcanza a ser el 80 % del carbono producido, no será tan rentable como el SMR pues el porcentaje restante aumentaría considerable el precio de producción [83]. y según Pruvost y col. [120] La pirólisis por medio de sales fundidas puede reducir el costo de la producción de hidrógeno en un 10 % dependiendo de la ganancia obtenida a partir del subproducto de carbono.

5 Producción de hidrógeno en Colombia

Colombia en la actualidad cuenta con una ruta de hidrógeno estructurada que compromete al país (Contribución Determinada a Nivel Nacional de Colombia) según el Ministerio de Minas y Energía, "a una reducción de emisiones del 51 % en 2030 respecto al escenario de referencia con el objetivo de alcanzar la carbono-neutralidad hacia mediados de siglo" [121]. Esta hoja de ruta se construye para cumplir en compromiso con el Acuerdo de París del 2015 en la Naciones Unidas [122]. El documento analiza la capacidad de Colombia para producir hidrógeno, determina cuáles son los tipos de producción, la demanda nacional, la exportación, las metas y proyecciones para el 2030 y 2050.

Las fortalezas del país frente a la producción de hidrógeno sin emisiones son principalmente la disponibilidad de recursos fósiles (petróleo, carbón y gas natural), que lo sitúan como un país autosuficiente en combustibles, sin contar la diversidad de recursos naturales que se podrían aprovechar para otros tipos de producción de energía. Colombia según en un informe de recursos y reservas con corte al 2022 por parte del Ministerio de Minas y Energía actualmente cuenta con 2,82 tirapiés cúbicos (Tpc) de reservas probadas de gas al cierre del 2022 "con una relación de Reservas Probadas/Producción (R/P) de 7,2 años, localizadas en los departamentos de Casanare que ocupa el primer lugar con el 49 % (1,38 Tpc), seguido de La Guajira 20 % (0,56 Tpc) y Córdoba 9 % (0,25 Tpc)"[123].

En cuanto al carbón, Colombia se posiciona como el quinto país exportador más grande del mundo con bajo contenido en cenizas y bajas emisiones de dióxido de azufre y siendo el territorio con una de las mayores reservas probadas de carbón de antracita y carbón bituminoso

en América Latina con una participación del 52,9 % con 4.554 millones de toneladas según un reporte de la Agencia Nacional de Minería en 2023 [124], siendo suficientes para abastecer el país durante más de 50 años, localizados en los departamentos de La Guajira, Cesar, y otras zonas del centro del país [121].

La ruta de hidrógeno para Colombia posiciona al hidrógeno verde y azul como las dos producciones con posible escalamiento industrial y mayor competitividad considerando las necesidades para cada uno y su importancia global con las políticas de descarbonización. El hidrógeno azul se presentaría como uno de los primeros proyectos de producción de hidrógeno teniendo en cuenta por las abundantes reservas de gas y carbón, por otro lado, en la tecnología CCUS también se estaría provechando los materiales carbonosos. Aun así, Colombia debe implantar estrategias para nivelar las condiciones del mercado de carbono ya que como lo mencionan en la Hoja de ruta del hidrógeno "se espera que el valor del impuesto al carbono alcance un rango entre los 6,2 y 11,2 USD/ ton CO_2 para el año 2030" [121] y así se nivela el sobrecosto de la captura y almacenamiento de CO_2, pues es principalmente lo que lo hace menos competitivo frente al hidrógeno gris.

En cuanto al hidrógeno verde la ruta del hidrógeno para Colombia afirma que esta se impulsará por medio de electrólisis con energía renovable como la solar y eólica considerando los incentivos de la ley 2099 de 2021 en donde se concluye que "a partir de 2030 será posible producir hidrógeno verde en algunas regiones a un costo comparable al hidrógeno azul dando lugar a una producción diversa, robusta, fiable y competitiva" [121]. También se realizarán estudios sobre el uso de centrales hidroeléctricas como energía renovable para potenciar la generación del hidrógeno verde. La producción de hidrógeno de bajas emisiones en Colombia estaría destinada en un principio a la industria de la refinería.

5.1. Hidrógeno azul en Colombia

Como se mencionó en el anterior capitulo Colombia tienen un alto potencial de producción de hidrógeno azul principalmente por sus reservas de carbón, de forma que se presenta una oportunidad para darle un uso más sostenible a los recursos no renovables como los combustibles

fósiles en el territorio colombiano, abriendo así el camino a la innovación de hidrógeno verde, Domínguez y col. [114] mencionan que hasta ahora el país no tiene proyectos para producir hidrógeno mediante SMR con captura ni estudios formales sobre el potencial colombiano para la producción en general a partir de combustibles fósiles, casi siempre superficialmente con respecto al carbón como materia prima. Por ende, los autores hacen un estudio sobre el potencial de producción de este tipo de hidrógeno en el país presentando sus fortalezas y retos actualmente.

Hasta el momento, en Colombia ha promovido la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de la biomasa residual proveniente de diversas fuentes, como plantaciones de café, cacao y caña de azúcar, utilizando reformado con vapor de etanol. Sin embargo, la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, especialmente el carbón, ha sido limitada y en gran medida superficial. Se ha argumentado que el hidrógeno producido a partir de carbón no comercializado podría satisfacer e incluso superar la demanda nacional proyectada para 2050, estimada en 1850 kt de H_2, pero esto requeriría una inversión mínima de USD 1610 millones para garantizar su viabilidad. Es crucial comenzar estudios para implementar tecnologías CCUS localmente, reduciendo así los costos adicionales de captura que actualmente se consideran importar de otros países con experiencia en esta tecnología.

5.2. Hidrógeno verde en Colombia

Colombia actualmente se encuentra aliada con la Asociación industrial global de hidrógeno (GHIAA) plataforma para la comunicación internacional de toda la influencia y conocimientos sobre el impulso de la economía del hidrógeno por una política de descarbonización, establecida en el 2022 y conformada por 21 países. Esta corporación tiene como nombre asociación hidrógeno Colombia lanzada junto con la hoja de ruta de hidrógeno en el 2021 donde su propósito general es: “Promover y acelerar la adopción del hidrógeno y sus derivados en Colombia como vector energético para su uso en los sectores de energía, transporte e industria” [125].

Esta asociación a su vez está alidada con H_2lac (Plataforma para el desarrollo del hidrógeno

verde en Latinoamérica y el Caribe) en la que ha desarrollado proyectos importantes para la producción de hidrógeno, uno de ellos fue OPEX S.A.S la primera instalación de una estación de repostaje de hidrógeno verde que fue importada por la empresa con incentivos tributarios por parte de La Unidad de Planeación Minero-Energética (UPME) [126]. En conjunto con compañías chilenas se han formulado instalar el primer Hub industrial de hidrógeno verde en la ciudad de Manizales, que será financiada por el Fondo de Energías No Convencionales y Gestión Eficiente de la Energía (FENOGE). Este consiste según los autores en "la instalación de una planta solar fotovoltaica de 3 MW para garantizar un abastecimiento estable de energía renovable al sistema de electrólisis de 1 MW (aproximadamente 400 kg de H_2 por día)" [127].

Los pioneros en el país en la producción de hidrógeno verde han sido Ecopetrol y Promigas quienes pusieron en marcha dos proyectos piloto en Cartagena, en el que planean producir aproximadamente 1.574 kg de H_2 al año, evitando la emisión de 6T de CO_2 anuales, esta estación utilizaría la electrólisis de agua alimentada por energía solar para la producción del sector energético. Por otro lado, Ecopetrol también planteó un proyecto para construir en Cartagena un electrolizador de tecnología de membrana de intercambio de protones PEM de 50 kW y 270 paneles solares, a la cual planea invertir US $6 MM. Este sistema utilizará aguas industriales utilizadas en la refinería con la meta de producir a partir de ellas 20 kg de H_2 por día [128]. La IEA ha dispuesto un mapa de monitoreo en el que se puede ubicar los proyectos de hidrógeno establecidos en todo el mundo y los anteriormente mencionados [129].

En Colombia también se han realizado estudios para innovar en otra línea de producción de hidrógeno verde, esta vez a partir del reformado con vapor del bioetanol obtenido a partir de la industria azucarera, un estudio realizado por Rodríguez-Fontalvo y col. [130] analiza la viabilidad de estos procesos en el país a partir de conceptos teóricos tomados de otras investigaciones internacionales teniendo en cuenta variables técnicas y económicas tanto de capacidad como de materia prima, la cual Colombia cuenta con suficiente por ser una de las industrias representativas dentro del territorio. Se concluye que es viable construir una planta con catalizadores hechos de metales nobles con un rendimiento de de 4,2 moles$H_2 \cdot \text{kg}^{-1}$

de bioetanol, con tecnologías de captura de carbono y purificación de gas de síntesis. Esto quiere decir que la huella ambiental es mínima, que se encamina hacia el objetivo de las energías sostenibles, pero asumiendo aún altos costos para la producción pues las tecnologías de captura y los catalizadores elevan la inversión al posible proyecto de hidrógeno a partir de bioetanol.

La compañía H_2Lac afirma que "Colombia también cuenta con formulaciones tributarias para financiar proyectos de hidrógeno verde y azul a través de la Ley 2099 de la legislación previa (Ley 1715), dictada en 2014 que autoriza al Gobierno Nacional usar el Presupuesto General de la Nación para financiar proyectos de Fuentes No Convencionales de Energía Renovable (FNCER) e hidrógeno" [126]. Por el momento, no se han evidenciado proyectos que incorporen materiales carbonosos en ninguna producción proyectada.

6 Conclusiones y recomendaciones

6.1. Ventajas del uso de materiales carbonosos en la producción de hidrógeno

- La producción de hidrógeno azul enfrenta desafíos significativos en la captura y separación de CO_2, ya que los métodos actuales son ineficientes y costosos. Sin embargo, la implementación de carbones activados derivados de biomasa, especialmente aquellos ricos en nitrógeno, ofrece una solución prometedora. Estos materiales no solo presentan una alta capacidad de adsorción y buena selectividad, sino que también son de bajo costo y permiten un ajuste fino de la porosidad. Adicionalmente, las membranas poliméricas carbonizadas con canales ultramicroporosos destacan por su alta difusividad, lo que refuerza la viabilidad del hidrógeno azul como una alternativa más sostenible, si se logran superar los retos actuales.

- El hidrógeno verde, aunque ambientalmente superior, enfrenta barreras tecnológicas como el alto consumo de energía y la baja eficiencia de las reacciones electroquímicas. La incorporación de grafeno sobre electrodos de cobre-níquel ha mostrado mejorar significativamente la estabilidad y actividad electrocatalítica, protegiendo a su vez las aleaciones de la corrosión. Asi mismo, los puntos de carbono dopados con nitrógeno y los nanomateriales de carbono como el grafeno y los nanotubos, han demostrado una mayor capacidad de adsorción de luz y aumento en los sitios activos, lo que mejora la eficiencia en la producción de hidrógeno. Estas innovaciones podrían reducir los costos y mejorar la viabilidad de la producción de hidrógeno verde en el futuro.

- La producción de hidrógeno turquesa se ve obstaculizada por la baja eficiencia debido a la desactivación acelerada de los catalizadores y el alto consumo energético necesario para la descomposición del metano. El desarrollo de nanopartículas de hierro y níquel encapsuladas en carbón activado y grafeno, obtenidas a partir de biomasa, ha mejorado la estabilidad catalítica y la eficiencia de la conversión del metano. La pirólisis asistida por microondas utilizando carbón activado como semilla ha demostrado tener una excelente selectividad y eficiencia en la conversión de metano a hidrógeno, reduciendo la temperatura necesaria para llevar a cabo la pirólisis y adicional se reducen los costos de producción. Estas innovaciones representan un avance significativo en la viabilidad comercial del hidrógeno turquesa.
- En cuanto al uso de materiales carbonosos en la producción de hidrógeno en Colombia, se esperaría que empiece a surgir su incorporación en los actuales proyectos instalados y planeados, pues el país cuenta con importantes reservas de carbón y biomasa desaprovechada. Así aplicaría mejoras a los probables inconvenientes de su reciente y prematura producción de hidrógeno verde y azul.
- Se evidencia una ventaja en el uso de materiales carbonosos frente a materiales usualmente costosos que se encuentran en los electro-catalizadores, semiconductores, y catalizadores de los procesos de producción, además de superar rendimientos de producción de H_2 y porcentajes de captura de CO_2.

6.2. Recomendaciones

- Según la revisión y análisis de las principales investigaciones sobre las tecnologías recientes en la producción de hidrógeno, se evidencia que las rutas con menos producción investigativa son las de azul y turquesa. Por lo que se recomienda investigar diferentes tecnologías de captura CCUS, mediante materiales carbonosos como los carbones activados a partir de biomasa, y así reducir el riesgo de generar emisiones de gases GEI. El hidrógeno turquesa se encuentra dentro de los más limpios debido al aprovechamiento del carbono solido que se obtiene como subproducto, por esto es importante la innova-

ción tecnológica en la ruta para incrementar el rendimiento de captura y el beneficio de su valor comercial.

- La investigación en producción de hidrógeno se debe basar en el contexto geográfico de la región, así se reducirá sobrecostos en materiales y materias primas que probablemente se tengan que importar, o que el territorio no tenga fácil accesibilidad al agua, gas natural o materiales carbonosos. Si es el caso contrario el país debería aprovechar si cuenta con recursos que estén involucrados en alto porcentaje dentro de alguna vía de producción.
- Se debe seguir produciendo investigación acerca de la desactivación del catalizador en las descomposiciones termocatalíticas por sinterización para mejorar la actividad catalítica y por ende el rendimiento de producción, teniendo en cuenta que el hidrógeno turquesa reúne diferentes cualidades en cuanto al aprovechamiento de recursos como el gas natural y el carbono sin generar emisiones de gases efecto invernadero preocupantes, se reducen costos y ampliaría el camino para Colombia quien cuenta con estos recursos.
- Para seguir nutriendo la producción de hidrógeno verde es importante que se incorpore en la investigación el uso de materiales carbonosos ya que uno de los aspectos que ralentiza esta producción es la baja eficiencia de las pilas de combustible y su alto costo, como se puede identificar en el análisis del trabajo, estos materiales reducen potencialmente el costo de obtención y además mejoran la actividad de producción.

Bibliografía

[1] L. Hu, V. Bui, and H. Lin, "Molecularly engineering polymeric membranes for H 2 / CO 2 separation at 100 – 300 C," no. April, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1002/pol.20200220.

[2] S. Forruque, P. S. Kumar, B. Ahmed, T. Mehnaz, G. M. Shafiullah, and V. N. Nguyen, "Carbon-based nanomaterials: Characteristics , dimensions , advances and challenges in enhancing photocatalytic hydrogen production," Int. J. Hydrogen Energy, no. xxxx, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.185.

[3] M. Dadsetan, M. Fawaz, M. Salakhi, E. R. Bobicki, and M. J. Thomson, "CO2-free hydrogen production via microwave- driven methane pyrolysis," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 48, no. 39, pp. 14565–14576, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.353.

[4] ONU, "Plan Estrategico 2022-2025," pp. 1–15, 2021.

[5] M. Kamali Saraji and D. Streimikiene, "Challenges to the low carbon energy transition: A systematic literature review and research agenda," Energy Strateg. Rev., vol. 49, no. August, p. 101163, 2023, doi: 10.1016/j.esr.2023.101163.

[6] M. Groll, "Can climate change be avoided? Vision of a hydrogen-electricity energy economy," Energy, vol. 264, no. November 2022, p. 126029, 2023, doi: 10.1016/j.energy.2022.126029.

[7] IEA, "CO 2 Emissions in 2023," Int. Energy Agency, no. July, p. 22, 2023.

[8] IEA, "Global Energy Crisis," 2023. https://www.iea.org/topics/global-energy-crisis.

[9] International Energy Agency, "A 10-Point plan to reduce the european union' s reliance on Russian natural gas," IEA Publ., no. March, pp. 1–12, 2022, [Online]. Avai-

lable: https://www.iea.org/reports/a-10-point-plan-to-reduce-the-european-unions-reliance-on-russian-natural-gas.

[10] M. Farghali et al., Strategies to save energy in the context of the energy crisis: a review, vol. 21, no. 4. Springer International Publishing, 2023. doi: 10.1007/s10311-023-01591-5.

[11] IEA, "Russia's War on Ukraine," Analysing the impacts of Russia's invasion of Ukraine on energy markets and energy security, 2024. https://www.iea.org/topics/russias-war-on-ukraine.

[12] International Energy Agency, "World Energy Outlook.," pp. 23–28, 2023.

[13] K. Mazloomi and C. Gomes, "Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 16, no. 5, pp. 3024–3033, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.028.

[14] H. K. Abdel-Aal, M. Sadik, M. Bassyouni, and M. Shalabi, "A new approach to utilize Hydrogen as a safe fuel," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 30, no. 13–14, pp. 1511–1514, 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.07.007.

[15] J. Egerer, N. Farhang-Damghani, V. Grimm, and P. Runge, "The industry transformation from fossil fuels to hydrogen will reorganize value chains: Big picture and case studies for Germany," Appl. Energy, vol. 358, no. January, p. 122485, 2024, doi: 10.1016/j.apenergy.2023.122485.

[16] B. Tapan K and B. Pierre, "Hydrogen as an energy vector," 2003, doi: $10.1142/9789811228032_0003$.

[17] G. AlZohbi, "An Overview of Hydrogen Energy Generation," ChemEngineering, vol. 8, no. 1, p. 17, 2024, doi: 10.3390/chemengineering8010017.

[18] C. Mansilla, C. Bourasseau, C. Cany, B. Guinot, A. Le Duigou, and P. Lucchese, Hydrogen applications: Overview of the key economic issues and perspectives. Elsevier Ltd., 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-811197-0.00007-5.

[19] R. Ramachandran and R. K. Menon, "An overview of industrial uses of hydrogen," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 23, no. 7, pp. 593–598, 1998, doi: 10.1016/s0360-3199(97)00112-2.

[20] S. Dunn, "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system," vol. 27, no. 2002, pp. 235–264, 2002.

[21] Z. Fan, W. Weng, J. Zhou, D. Gu, and W. Xiao, "Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review," J. Energy Chem., vol. 58, pp. 415–430, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.049.

[22] E. Ohira, "Japan Policy and Activity on Hydrogen Energy, 2019.," vol. 926, 2019.

[23] Q. Hassan et al., "International Journal of Hydrogen Energy Saudi Arabia energy transition: Assessing the future of green hydrogen in climate change mitigation," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 55, no. October 2023, pp. 124–140, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.117.

[24] Objetivos de Desarrollo Sostenible, La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible Una oportunidad para América Latina y el Caribe. 2015. [Online]. Available: https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/40155/24/S1801141_es.pdf

[25] I. Dincer and M. I. Aydin, "New paradigms in sustainable energy systems with hydrogen," Energy Convers. Manag., vol. 283, 2023, doi: 10.1016/j.enconman.2023.116950.

[26] J. Incer-valverde, A. Korayem, G. Tsatsaronis, and T. Morosuk, "' Colors ' of hydrogen: Definitions and carbon intensity," Energy Convers. Manag., vol. 291, no. July, p. 117294, 2023, doi: 10.1016/j.enconman.2023.117294.

[27] T. R. Society, Options for producing low-carbon hydrogen at scale. 2018. [Online]. Available: https://royalsociety.org/-/media/policy/projects/hydrogen-production/energy-briefing-green-hydrogen.pdf

[28] S. Zolghadri, M. R. Kiani, R. kamandi, and M. R. Rahimpour, "Enhanced hydrogen production in steam methane reforming: Comparative analysis of industrial catalysts and process optimization," J. Energy Inst., vol. 113, no. September 2023, p. 101541, 2024, doi: 10.1016/j.joei.2024.101541.

[29] I. E. A. International and E. Agency, "Global Hydrogen Review 2023," 2023.

[30] IEA, "Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity," 2023.

[31] M. Hermesmann and T. E. Müller, "Green , Turquoise , Blue , or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems ," Prog. Energy Combust. Sci., vol. 90, no. October 2021, p. 100996, 2022, doi: 10.1016/j.pecs.2022.100996.

[32] O. Olaniyi, J. Incer-Valverde, G. Tsatsaronis, and T. Morosuk, "Exergetic and Economic Evaluation of Natural Gas/Hydrogen Blends for Power Generation," J. Energy Resour. Technol., vol. 145, no. 6, Jan. 2023, doi: 10.1115/1.4056448.

[33] S. R. Patlolla, K. Katsu, A. Sharafian, K. Wei, O. E. Herrera, and M. Walter, "A review of methane pyrolysis technologies for hydrogen production," vol. 181, no. September 2022, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113323.

[34] T. I. Korányi, M. Németh, A. Beck, and A. Horváth, "Recent Advances in Methane Pyrolysis: Turquoise Hydrogen with Solid Carbon Production," Energies, vol. 15, no. 17, 2022, doi: 10.3390/en15176342.

[35] A. Kusoglu, "The Many Colors of Hydrogen," Electrochem. Soc., 2021.

[36] R. Developments, "Refining Developments CO 2 capture from SMRs: A demonstration project," no. September, 2012.

[37] M. A. K. Lodhi, "Hydrogen production from renewable sources of energy," vol. 12, no. 7, 1987.

[38] M. A. Rosen, "Thermodynamic investigation of hydrogen production by steam - methane reforming," vol. 16, no. 3, 1991.

[39] J. E. Johnson, "Hydrogen production by steam reforming," vol. 2, 1968.

[40] A. Betts, "An improved process for utilizing unmined coal," UK Patent 21674, 1910.

[41] N. Muradov, "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels," vol. 26, pp. 1165–1175, 2001.

[42] M. Voldsund, K. Jordal, and R. Anantharaman, "ScienceDirect Hydrogen production with CO 2 capture," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 41, no. 9, pp. 4969–4992, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.009.

[43] P. E. H. Spitzer and E. E. Innis, "United States Patent (19)," no. 19, 1979.

[44] M. Hermesmann, K. Grübel, L. Scherotzki, and T. E. Müller, "Promising pathways: The geographic and energetic potential of power-to-x technologies based on regeneratively obtained hydrogen," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 138, no. December 2020, p. 110644, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110644.

[45] S. E. Hosseini, "Hydrogen from solar energy , a clean energy carrier from a sustainable source of energy," no. September, pp. 1–22, 2019, doi: 10.1002/er.4930.

[46] M. Younas, S. Shafique, A. Hafeez, F. Javed, and F. Rehman, "An Overview of Hydrogen Production: Current Status , Potential , and Challenges," Fuel, vol. 316, no. December 2021, p. 123317, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123317.

[47] M. Steinberg and H. C. Cheng, "Modernand prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels," vol. 14, no. 11, pp. 797–820, 1989.

[48] M. A. Rosen, "Thermodynamic investigation of hydrogen production by steam-methane reforming," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 16, no. 3, pp. 207–217, 1991, doi: https://doi.org/10.1016/0360-3199(91)90003-2.

[49] S. Ahn et al., "From gray to blue hydrogen: Trends and forecasts of catalysts and sorbents for unit process," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 186, no. July, p. 113635, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113635.

[50] A. Hussain et al., "Evolution paths from gray to turquoise hydrogen via catalytic steam methane reforming: Current challenges and future developments ´ s S a," vol. 183, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113392.

[51] P. Kelemen, S. M. Benson, H. Pilorgé, P. Psarras, and J. Wilcox, "An Overview of the Status and Challenges of CO 2 Storage in Minerals and Geological Formations," vol. 1, no. November, pp. 1–20, 2019, doi: 10.3389/fclim.2019.00009.

[52] "Global CCS Institute," 2022.

[53] IEA, "CO2 Capture and Utilisation," 2023.

[54] IEA, "CCUS in the transition to net-zero emissions," CCUS in the transition to net-zero emissions, 2023.

[55] F. Li, "CN115196590A Blast furnace gas carbon capture and hydrogen co-production process," 2022.

[56] D. Zhang, Y. Li, and Y. Shen, "CN114804026A Device system and method for preparing high-purity hydrogen from methane reformed gas," 2022.

[57] S. S. Kumar and H. Lim, "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production," Energy Reports, vol. 8, pp. 13793–13813, 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.127.

[58] N. Prieto, E. L. da Silva, J. R. Castiglioni, and A. Cuña, "Synthesis and characterization of non-noble metal cathode electrocatalysts for PEM water electrolysis," Electrochim. Acta, vol. 473, no. September 2023, 2024, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143474.

[59] H. Tüysüz, "Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production," Acc. Chem. Res., 2023, doi: 10.1021/acs.accounts.3c00709.

[60] R. A. Marquez et al., "A Guide to Electrocatalyst Stability Using Lab-Scale Alkaline Water Electrolyzers," ACS Energy Lett., vol. 9, no. 2, pp. 547–555, 2024, doi: 10.1021/acsenergylett.3c02758.

[61] Z. Zou, K. Dastafkan, Y. Shao, C. Zhao, and Q. Wang, "Electrocatalysts for alkaline water electrolysis at ampere-level current densities: a review," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 51, pp. 667–684, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.026.

[62] B. Tamilarasi, K. P. Jithul, and J. Pandey, "Non-noble metal-based electro-catalyst for the oxygen evolution reaction (OER): Towards an active stable electro-catalyst for PEM water electrolysis," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 58, no. January, pp. 556–582, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.01.222.

[63] S. Liang, W. Zeng, and M. Huang, "Method for preparing hydrogen by photocatalytic decomposition of water by using liquid metal," 2022.

[64] J. Zhang, W. Hu, S. Cao, and L. Piao, "Recent progress for hydrogen production by

photocatalytic natural or simulated seawater splitting," vol. 12, no. 1, 2020.

[65] A. García, M. C. Cotto, J. Ducongé, and F. Márquez, "Nuevos Fotocatalizadores para la Producción de Hidrógeno," pp. 2–13, 2014.

[66] H. F. Abbas and W. M. A. W. Daud, "Hydrogen production by methane decomposition: A review," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 35, no. 3, pp. 1160–1190, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.

[67] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, and T. Kolb, "State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas," no. 5, pp. 150–158, 2020, doi: 10.1002/cben.202000014.

[68] A. Domı, J. J. Pis, J. A. Mene, B. Fidalgo, and Y. Ferna, "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Microwave-assisted pyrolysis of CH 4 / N 2 mixtures over activated carbon," vol. 82, pp. 158–162, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.03.004.

[69] A. Swartbooi, K. K. Kapanji-Kakoma, and N. M. Musyoka, "From Biogas to Hydrogen: A Techno-Economic Study on the Production of Turquoise Hydrogen and Solid Carbons," Sustain., vol. 14, no. 17, 2022, doi: 10.3390/su141711050.

[70] M. Abuseada, C. Wei, R. M. Spearrin, and T. S. Fisher, "Solar Thermal Production of Graphitic Carbon and Hydrogen via Methane Decomposition," 2022.

[71] BASF, "Position on hydrogen," p. 2023.

[72] D. Životić, G. Jovanovski, V. Simić, I. Boev, V. Cvetkov, and P. Makreski, "Coal: exploration, reserves, and utilization," ChemTexts, vol. 10, no. 1, pp. 1–27, 2024, doi: 10.1007/s40828-023-00186-5.

[73] G. Jovanovski, B. Boev, and P. Makreski, "Chemistry and geology of coal: nature , composition , coking , gasification , liquefaction , production of chemicals , formation , peatification , coalification , coal types , and ranks," ChemTexts, vol. 9, no. 1, pp. 1–16, 2023, doi: 10.1007/s40828-022-00177-y.

[74] Y. Ágamez, "Materiales carbonosos. Curso avanzado ciencia del carbon (2023571)," 2022.

[75] D. Rico, Y. Agámez, E. Romero, M. Á. Centeno, J. A. Odriozola, and J. de J. Díaz,

"Colombian metallurgical coke as catalysts support of the direct coal liquefaction," Fuel, vol. 255, no. June, p. 115748, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115748.

[76] F. Rodríguez-Reinoso and A. Sepúlveda-Escribano, "POROUS CARBONS IN ADSORPTION AND CATALYSIS," Handb. Surfaces Interfaces Mater., pp. 309–355, Jan. 2001, doi: 10.1016/B978-012513910-6/50066-9.

[77] L. R. Radovic, "Physicochemical Properties of Carbon Materials: A Brief Overview," Carbon Mater. Catal., pp. 1–44, 2008, doi: 10.1002/9780470403709.ch1.

[78] B. Chang, W. Shi, H. Yin, S. Zhang, and B. Yang, "Poplar catkin-derived self-templated synthesis of N-doped hierarchical porous carbon microtubes for e ff ective CO 2 capture," Chem. Eng. J., vol. 358, no. October 2018, pp. 1507–1518, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.10.142.

[79] S. Balou, S. Badak, and A. Priye, "Energy , Environmental , and Catalysis Applications Synergistic effect of nitrogen doping and ultra- microporosity on the performance of biomass and microalgae derived activated carbons for CO capture University of Cincinnati," 2020, doi: 10.1021/acsami.0c10218.

[80] M. Jaroniec, "CO2 Adsorption on Amine-Functionalized Periodic Mesoporous Benzenesilicas," 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00306.

[81] J. Shi, H. Cui, J. Xu, N. Yan, and Y. Liu, "Design and fabrication of hierarchically porous carbon frameworks with Fe2O3 cubes as hard template for CO2 adsorption," Chem. Eng. J., vol. 389, no. December 2019, p. 124459, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124459.

[82] C. Wu et al., "Structural Control of Uniform MOF-74 Microcrystals for the Study of Adsorption Kinetics," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 11, no. 39, pp. 35820–35826, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b13965.

[83] J. Bai et al., "Coal tar pitch derived nitrogen-doped carbon dots with adjustable particle size for photocatalytic hydrogen generation," Carbon N. Y., vol. 174, pp. 750–756, 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.10.088.

[84] T. Yeh, C. Teng, S. Chen, and H. Teng, "Nitrogen-Doped Graphene Oxide Quantum

Dots as Photocatalysts for Overall Water-Splitting under Visible Light Illumination," pp. 3297–3303, 2014, doi: 10.1002/adma.201305299.

[85] Y. Yan et al., "Systematic Bandgap Engineering of Graphene," 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b00498.

[86] S. Forruque et al., "ScienceDirect Sustainable hydrogen production: Technological advancements and economic analysis," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 47, no. 88, pp. 37227–37255, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.029.

[87] B. Jaleh et al., "The Role of Carbon-Based Materials for Fuel Cells Performance," Carbon N. Y., vol. 198, no. July, pp. 301–352, 2022, doi: 10.1016/j.carbon.2022.07.023.

[88] S. Chung, H. Kim, and S. W. Jeong, "Improved thermal conductivity of carbon-based thermal interface materials by high-magnetic- fi eld alignment," Carbon N. Y., vol. 140, pp. 24–29, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.08.029.

[89] M. Mohsin, T. Ishaq, I. A. Bhatti, A. Jilani, A. A. Melaibari, and N. H. Abu-hamdeh, "Semiconductor Nanomaterial Photocatalysts for Water-Splitting Hydrogen Production: The Holy Grail of Converting Solar Energy to Fuel," 2023.

[90] F. Mu et al., "Construction of 3D hierarchical microarchitectures of Z-scheme UiO-66-(COOH)2 / ZnIn2S4 hybrid decorated with non-noble MoS2 cocatalyst: A highly e ffi cient photocatalyst for hydrogen evolution and Cr (VI) reduction," Chem. Eng. J., vol. 384, no. October 2019, p. 123352, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123352.

[91] N. Sun, X. Si, L. He, J. Zhang, and Y. Sun, "International Journal of Hydrogen Energy Strategies for enhancing the photocatalytic activity of semiconductors," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 58, no. February, pp. 1249–1265, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.01.319.

[92] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties , applications and toxicities," Arab. J. Chem., vol. 12, no. 7, pp. 908–931, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.

[93] W. Xue, X. Hu, E. Liu, and J. Fan, "Applied Surface Science heterojunction photocatalyst for enhanced hydrogen evolution," Appl. Surf. Sci., vol. 447, pp. 783–794, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.048.

[94] D. Gogoi, R. Koyani, A. K. Golder, and N. R. Peela, "Enhanced photocatalytic hydrogen evolution using green carbon quantum dots modified 1-D CdS nanowires under visible light irradiation," Sol. Energy, vol. 208, no. August, pp. 966–977, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.08.061.

[95] A. Behera and K. Parida, "Materials Today: Proceedings Facile synthesis of fullerene modified ZnFe2O4 composites towards photocatalytic H2 evolution under visible light irradiation," Mater. Today Proc., vol. 35, no. 3, pp. 203–206, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.255.

[96] A. Al-ahmed, "Photocatalytic properties of graphitic carbon nitrides (g-C 3 N 4) for sustainable green hydrogen production: Recent advancement," Fuel, vol. 316, no. February, p. 123381, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123381.

[97] S. Kumar, N. Lakshmana, A. Kumar, M. Venkatakrishnan, and V. Krishnan, "ScienceDirect Two dimensional N-doped ZnO-graphitic carbon nitride nanosheets heterojunctions with enhanced photocatalytic hydrogen evolution," Int. J. Hydrogen Energy, pp. 1–15, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.113.

[98] I. Oh et al., "Enhanced stability and electrocatalytic activity of graphene on copper-nickel alloys for hydrogen production from wastewater," Carbon N. Y., vol. 161, pp. 665–673, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.02.005.

[99] Y. Zhu, T. Zhang, and J. Y. Lee, "Nitrogenated-Graphite-Encapsulated Carbon Black as a Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction in Acid," ChemElectroChem, vol. 5, no. 4, pp. 583–588, 2018, doi: 10.1002/celc.201701360.

[100] V. Reipa et al., "Efficient electrochemical degradation of multiwall carbon nanotubes," J. Hazard. Mater., vol. 354, no. 2010, pp. 275–282, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.065.

[101] D. P. Serrano, J. A. Botas, J. L. G. Fierro, R. Guil-lópez, P. Pizarro, and G. Gómez, "Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials," Fuel, vol. 89, no. 6, pp. 1241–1248, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.030.

[102] T. V Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, and D. W. Goodman, "Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane," vol. 18, pp. 9–18,

2001, doi: 10.1006/jcat.2000.3142.

[103] Z. Fan, W. Weng, J. Zhou, D. Gu, and W. Xiao, "Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review," J. Energy Chem., vol. 58, pp. 415–430, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.049.

[104] V. Ramasubramanian, H. Ramsurn, and G. L. Price, "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Fe based bi-metallic catalysts supported on CeO2-ZrO2," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 45, no. 21, pp. 12026–12036, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.170.

[105] A. L. Dipu, "Methane decomposition into CO x -free hydrogen over a Ni- based catalyst: An overview," no. 41, pp. 1–20, 2021, doi: 10.1002/er.6541.

[106] V. S. C. Products, "R D Opportunities for Development of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and," 2017.

[107] R. Kundu, V. Ramasubramanian, S. T. Neeli, and H. Ramsurn, "Catalytic Pyrolysis of Methane to Hydrogen over Carbon (from cellulose biochar) Encapsulated Iron Nanoparticles," 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01620.

[108] Q. Yan, T. Ketelboeter, and Z. Cai, "Production of COx-Free Hydrogen and Few-Layer Graphene Nanoplatelets by Catalytic Decomposition of Methane over Ni-Lignin-Derived Nanoparticles," no. 2, 2022.

[109] C. Q. Pham et al., "Production of hydrogen and value - added carbon materials by catalytic methane decomposition: a review," Environ. Chem. Lett., no. 0123456789, 2022, doi: 10.1007/s10311-022-01449-2.

[110] N. Muradov, "Low to near-zero CO2 production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 42, no. 20, pp. 14058–14088, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.101.

[111] K. M. A. Parker and M. R. Mainelli, "Environmental Science: reserves , carbon budgets , and policy options for governments," 2024, doi: 10.1039/d3ea00107e.

[112] EIA Independent Statistics and Analysis U.S, "Coal reserves," Coal and coke, 2023.

https://www.eia.gov/international/data/world/coal-and-coke/coal-reserves

[113] EIA Independent Statistics and Analysis U.S, "Colombia analysis," Executive summary, 2022. https://www.eia.gov/international/analysis/country/COL

[114] S. Dominguez, B. Cifuentes, F. Bustamante, N. M. Cantillo, and C. L. Barraza-botet, "sostenibilidad Sobre el potencial de la producción de hidrógeno azul en Colombia: una evaluación basada en recursos fósiles para el hidrógeno de bajas emisiones," 2022.

[115] R. K. R. Karduri, "Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges for a Sustainable Future," vol. 6, no. 2, pp. 69–76, 2020.

[116] X. Meng et al., "Advantages and challenges of China's participation in international hydrogen trade," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 52, no. PD, pp. 1356–1368, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.10.186.

[117] M. Rezaei, A. Akimov, and E. M. A. Gray, "Economics of solar-based hydrogen production: Sensitivity to financial and technical factors," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 47, no. 65, pp. 27930–27943, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.116.

[118] F. Qureshi et al., "Renewable hydrogen production via biological and thermochemical routes: Nanomaterials , economic analysis and challenges," Process Saf. Environ. Prot., vol. 179, no. July, pp. 68–88, 2023, doi: 10.1016/j.psep.2023.07.075.

[119] D. Bigestans, M. A. Cardin, and N. Kazantzis, "Economic performance evaluation of flexible centralised and decentralised blue hydrogen production systems design under uncertainty," Appl. Energy, vol. 352, no. January, p. 121944, 2023, doi: 10.1016/j.apenergy.2023.121944.

[120] F. Pruvost, S. Cloete, C. Arnaiz del Pozo, and A. Zaabout, "Blue, green, and turquoise pathways for minimizing hydrogen production costs from steam methane reforming with CO2 capture," Energy Convers. Manag., vol. 274, no. November, p. 116458, 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.116458.

[121] Ministerio de Minas y Energía, "Hoja de ruta del hidrógeno en Colombia," 2021.

[122] Acuerdo de parís naciones unidas 2015, 2015.

[123] Ministerio de Minas y Energía, "Informe de recursos y reservas con corte diciembre de 2022, insumo para la Transición Energética Justa en Colombia," 2023.

[124] A. N. M, "El futuro del carbón en Colombia no termina, se fortalece con las ruedas de negocios," 2023.

[125] Hidrógeno Colombia, "Panorama del Hidrógeno en Colombia," 2022.

[126] H2Lac, "La primera estación de repostaje de hidrógeno verde desarrollada en Colombia obtiene certificado de beneficios tributarios.," 2023. https://h2lac.org/noticias/la-primera-estacion-de-repostaje-de-hidrogeno-verde-desarrollada-en-colombia-obtiene-certificado-de-beneficios-tributarios.

[127] H2Lac, "Alianza internacional entre empresas colombianas y chilenas busca desarrollar el primer Hub industrial de hidrógeno verde en Manizales," 2022. https://h2lac.org/noticias/alianza-internacional-entre-empresas-colombianas-y-chilenas-busca-desarrollar-el-primer-hub-industrial-de-hidrogeno-verde-en-manizales.

[128] Promigas, "Hidrógeno: El combustible del futuro descarbonizado," 2022. https://www.promigas.com/ InformeSectorGas2022/Paginas/Hidrogeno.aspx.

[129] P. IEA, "Hydrogen production projects interactive map," 2023. https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/hydrogen-production-projects-interactive-map.

[130] M. Cobo and D. Rodríguez-Fontalvo, "International Journal of Hydrogen Energy Sustainable bio-hydrogen production: Assessing economic and environmental implications of a scaled-up industrial bioethanol prototype," vol. 74, no. June, pp. 201–213, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.06.109.