UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de alternativas para potencializar el uso de hidrógeno como vector energético

Iván Ramiro Aguilar Aguilar

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2017

Evaluación de alternativas para potencializar el uso de hidrógeno como vector energético

Iván Ramiro Aguilar Aguilar

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Química

Director (a):

Ph.D., Carlos Alberto Guerrero Fajardo

Línea de Investigación:

Hidrógeno

Grupo de Investigación:

Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2017

A mis padres, mis hermanos y aquellas personas que me apoyaron y me apoyan en todo momento queriendo que yo cumpla con cada meta, cada anhelo y cada sueño.

Agradecimientos

Agradecimiento especial al grupo de investigación: Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales APRENA, al profesor Carlos Alberto Guerrero Fajardo y al departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia por la contribución a esta Investigación.

A mis padres por siempre estar atentos y pendientes de lograr cada día más y ser cada día mejor persona.

A mis hermanos por cada una de sus enseñanzas y esfuerzos propios, demostrando que todo se puede lograr en la vida.

A mis amigos de la U, con ellos siempre podré contar y nunca dudaré de lo valiosos que son, ni de los grandes logros que cada uno de ellos seguirá cosechando; Diana Martín, Diana Orjuela, Diego Dorado “el perrito”, Diego Bonilla, Sandra Mendoza “Samy”, Angélica García, Jhoston Zamora “Parcero”, y todos aquellos que hicieron parte de grandes aventuras y que estuvieron pendientes de lograr a satisfacción esta meta.

Y por último y no menos importante agradezco a Yuly Jimena Robayo por su incondicional apoyo y constancia en todo momento, siendo mi cómplice en aventuras que apenas comienzan y con la alegría tan suya que me impulsa para conseguir cada vez logros y metas más grandes con una linda sonrisa y gran esfuerzo. Siempre serás la más hermosa.

Resumen

La búsqueda por mejorar la calidad de vida de las sociedades, y disminuir el impacto medioambiental generado por el uso cotidiano de combustibles en su mayoría de origen fósil, fomenta el uso de energías renovables tales como energía eólica, hidroeléctrica, solar, geotérmica, mareomotriz, entre otras, que junto a la generación de hidrógeno, mitigan la demanda energética de países desarrollados y en vía de desarrollo con grandes tasas de crecimiento tecnológico. El hidrógeno puede producirse ya sea a partir de recursos fósiles o a partir de recursos renovables, por medio de una serie de procesos que se pueden clasificar como termolíticos, de conversión química, electrolíticos, biológicos, y fotónicos; así mismo en su almacenamiento encontramos el uso de hidruros metálicos, estructuras de carbono, tanques, entre otros.

Entre los métodos de almacenar hidrógeno más seguros y económicos están: el almacenamiento subterráneo en acuíferos y el almacenamiento como hidruros metálicos. Para el almacenamiento de grandes cantidades pueden utilizarse espacios vacíos provenientes de haber guardado las reservas de petróleo, del gas natural o las cavidades resultantes de las actividades de la minería, por tanto el almacenamiento subterráneo es aconsejable a gran escala.

Este documento es un texto de investigación que reúne la información más relevante en torno al hidrógeno como vector energético; aclarando los métodos de producción y almacenamiento que se encuentran en desarrollo; así mismo modelos y simulaciones que han sido generadas para facilitar el desarrollo de la tecnología del hidrógeno. Exponiendo además investigaciones realizadas por el grupo de investigación Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales (APRENA), de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, en este contexto; y que amplían la visión que se tiene acerca del potencial industrial que tiene el hidrógeno como vector energético.

Palabras clave: Hidrógeno, Energía Renovable, Vector Energético, Energía Limpia

Abstract

The search to improve the quality of life of societies, and to reduce the environmental impact generated by the daily use of fossil fuels, encourage the use of renewable energy such as wind, hydroelectric, solar, geothermal, tidal, Others, which together with the generation of hydrogen, mitigate the energy demand of developed and developing countries with high rates of technological growth.

Hydrogen can be produced either from fossil resources from renewable resources, through a series of processes that can be classified as thermolytic, chemical conversion, electrolytic, biological and photonic; Also in its storage are the use of metal hydrides, carbon structures, tanks, among others.

The safest and most economical methods of hydrogen storage are: underground storage in aquifers and storage of metal hydrides. For storage of large quantities, empty storage spaces, oil reserves, natural gas or cavities resulting from mining activities can be used, therefore underground storage is advisable on a large scale.

This document is a research paper that brings together the most relevant information about hydrogen as an energy vector; Clarifying the production and storage methods under development; Likewise models and simulations that have been generated to facilitate the development of hydrogen technology. (APRENA), from the National University of Colombia, Bogotá, in this context; and they broaden our view of the industrial potential of hydrogen as an energy vector

Keywords: Hydrogen, Renewable Energy, Vector Energy, Clean Energy

Contenido

Pág.

Resumen……..IX
Lista de Figuras…….XV
Lista de Tablas…….XVII

Introducción……..1

Capítulo 1. ASPECTOS GENERALES
1.1 Introducción……..1
1.2 ¿Qué es el hidrógeno?.....4
1.3 Propiedades del hidrógeno……4
1.4 El hidrógeno como alternativa económica y ambiental…….5
1.5 Hidrógeno: vector energético……5
1.6 Bibliografía……9

Capítulo 2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
2.1 Generalidades de la producción de hidrógeno……11
2.2 Procesos de conversión química……...13
2.2.1 Reformado con vapor de agua……..14
2.2.2 Oxidación parcial……..15
2.2.3 Reformado autotérmico……...16
2.2.4 Reformado con CO_2……16
2.3 Producción a partir de carbón……17
2.4 Procesos termolíticos……..17
2.5 Procesos electrolíticos……18
2.6 Procesos biológicos……20
2.6.1 Biofotólisis directa……22
2.6.2 Biofotólisis indirecta……23
2.6.3 Fotofermentación……24
2.6.4 Fermentación oscura……...24
2.6.5 Producción integrada……...25
2.7 Procesos fotónicos……..25
2.8 Procesos nucleares……26
2.9 Bibliografía……27

Capítulo 3. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO
3.1 Generalidades del almacenamiento de hidrógeno…….30
3.2 Clasificación de las técnicas de almacenamiento de hidrógeno……...32
3.3 Materiales utilizados para sistemas de almacenamiento de hidrógeno…….32
3.3.1 Almacenamiento de gas comprimido……32
3.3.2 Almacenamiento en Hidruros Metálicos…….33
3.3.3 Almacenamiento en estructuras nanocarbonadas de gran área superficial……34
3.3.4 Almacenamiento en microesferas de vidrio……..35
3.3.5 Almacenamiento en Hidruros líquidos……..36
3.3.6 Almacenamiento en Esponja de hierro…….36
3.3.7 Almacenamiento como hidrógeno líquido…….37
3.4 Bibliografía……39

CAPÍTULO 4. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
4.1 Introducción……..41
4.2 Simulación de Generación de Hidrógeno por electrólisis del agua a alta temperatura..41
4.2.1 Modelado matemático del electrolizador……..41
4.2.2 Cálculo de los flujos de entrada y salida del electrolizador……43
4.2.3 Transferencia de calor……44
4.2.4 Potencia eléctrica consumida en la electrólisis……45
4.2.5 Flujo de hidrógeno total producido……45
4.2.6 Resultados de la simulación……45
4.3 Simulación de la descomposición de H_2SO_4 en el ciclo sulfuro-yodo en la producción de hidrógeno……...46
4.3.1 Descripción del modelo……47
4.3.2 Mecanismo de reacción……...47
4.3.3 Resultados y discusión……47
4.4 Modelo cinético del reformado de etanol con vapor……..48
4.4.1 Validación……51
4.5 Bibliografía……54

CAPÍTULO 5. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DEL SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO
5.1 Simulación del proceso de generación Eoloeléctrica de hidrógeno y Almacenamiento en un tanque a presión……..55
5.1.1 Parámetros de operación del sistema……...55
5.1.2 Generador Eoloeléctrico……56
5.1.3 Electrolizador……56
5.1.4 Celda de combustible……..57
5.1.5 Depósito de almacenamiento de hidrógeno……57
5.1.6 Resultados……58

5.2 Hidruros metálicos: Modelado de Materiales de Almacenamiento de Hidrógeno - Un Campo Reactivo de Trabajo para NaH……59
5.2.1 Disociación de enlace……..59
5.2.2 Ecuación de estado……..60
5.2.3 Abstracción de hidrógeno……61
5.2.4 Simulación dinámica molecular……..62
5.3 Estudio de modelado molecular de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono……63
5.3.1 Método……...63
5.3.2 Mecánica molecular……63
5.3.3 Estudio dinámico……..64
5.3.4 Resultados……64
5.4 Bibliografía……65

CAPÍTULO 6. INVESTIGACIONES REALIZADAS
6.1 Procesos de producción……67
6.1.1 Modelación matemática de la reacción de evolución del Hidrógeno en electrodos de Pt/C considerando efectos de Difusión……...67
6.1.2 La producción de hidrógeno por medio de vapor-gasificación de coque de petróleo mediante energía solar concentrada-II. Diseño de reactores, pruebas y modelado……67
6.1.3 Estimación de los parámetros cinéticos de un modelo matemático para simular el comportamiento de los reactores de reformación catalítica de LPG……..68
6.1.4 Cinética, estudios experimentales y modelado de reformado de metano sobre un nuevo catalizador Ni/CeO_2-ZrO en un reactor de lecho catalítico empacado……68
6.1.5 Modelado y Diseño de Control de Procesos de Producción de hidrógeno mediante el uso de un gráfico de orden Causal para un Sistema de Conversión de Energía eólica...69
6.1.6 Análisis de sistemas integrados de producción de hidrógeno a partir de energía eólica. Aportaciones al modelado dinámico de sistemas……69
6.1.7 Producción biológica: Fermentación……71
6.1.8 Producción biológica de hidrógeno del género Clostridium: Estudio metabólico y la simulación modelo matemático……71
6.1.9 Cinética de proceso de fermentación de dos etapas para la generación de hidrógeno……72
6.2 Almacenamiento de hidrógeno……..73
6.2.1 Mecanismos de almacenamiento de hidrogeno en nanotubos de carbono……73
6.2.2 Almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono cerrados: un estudio DFT……..73
6.2.3 Modelado tridimensional de adsorción de hidrógenos en hidruros metálico en camas de almacenamiento de hidrogeno……..74
6.2.4 Simulación de un almacenamiento de hidrógeno de hidruro metálico térmicamente acoplado y sistema de celda de combustible……74
6.2.5 Estudio teórico del encapsulamiento de moléculas de Hidrógeno en clatratos de 20, 28 y 36 moléculas de agua……75
6.3 Bibliografía……76

CAPÍTULO 7. INVESTIGACIONES REALIZADAS POR EL GRUPO APRENA
7.1 Introducción……..77
7.2 Investigaciones Específicas…….……78
7.2.1 Modelado de la producción de metabolitos carbonados por Clostridium butyricum W5 en condiciones anaeróbicas para la optimización de la producción metabólica de hidrógeno……78
7.2.2 Método……...79
7.2.3 Resultados……80
7.2.4 Conclusiones……82
7.3 Bibliografía……84

Lista de figuras

Pág.

Figura 2.1 Técnicas para la producción de hidrógeno a partir de distintas fuentes energéticas……12
Figura 2.2 Esquema del reformado con vapor de agua de hidrocarburos…….14
Figura 2.3 Reformado con vapor de agua de hidrocarburos para la producción de hidrógeno; La conversión de CO a CO2 (WGS) se da en presencia de agua, liberando hidrógeno……15
Figura 2.4. Oxidación parcial de hidrocarburos para la producción de hidrógeno…….16
Figura 2.5 Reformado oxidativo de hidrocarburos para la producción de hidrógeno…….16
Figura 2.6 Producción electrolítica de hidrógeno……..20
Figura 2.7 Procesos de obtención de hidrógeno a partir de Biomasa por medio de dos procesos: Biológico y Térmico……..21
Figura 2.8 Esquema del mecanismo de fotoelectrólisis……..25
Figura 3.1 Representación de microesferas de vidrio para almacenar hidrógeno……..36
Figura 4.1 Demanda de energía eléctrica por Kg de H_2 producido en función de la temperatura……43
Figura 4.2 Representación Ciclo Sulfuro-Yodo……46
Figura 4.3. Validación del modelo cinético para R=4 y T=700°C. a) Conversión de etanol, b) Composición de productos de reacción, c) Concentración de H@ en productos, d) Composición de agua en productos……52
Figura 4.4. Porcentajes de error para las variables predichas por el modelo cinético durante su validación a 700°C y R=4……52
Figura 5.1 Diagrama general del sistema en Simulink……56
Figura 5.2. Comparación de costo de capital para opciones de almacenamiento de 941 kg de hidrógeno……...58
Figura 5.3. Curvas de disociación de enlace de pequeños grupos de NaH según los cálculos de DFT y ReaxFF. ReaxFF capta correctamente tanto en el comportamiento a corto y largo alcance de Na-H……..60
Figura 5.4 Ecuaciones de estado de NaH computadas desde DFT y ReaxFF respectivamente……60
Figura 5.5 Abstracción de energía, (a) $\Delta E = E(Na_{48}H_n) + E(H_2) - E(Na_{48}H_{n+2})$ kcal/Na, (b) energía total en función del número de moléculas de H_2 abstraídas del sistema……62
Figura 6.1 Acoplamiento de los modelos matemáticos que definen un electrolizador……70

Figura7.1 Gráficos de líneas de tendencia sobre la base de los resultados experimentales de (X. Chen et al 2006.) [4]. A: Curva de crecimiento, B: curva de consumo de glucosa; C: Hidrógeno curva de producción……..81
Figura 7.2 Curva de resultado la producción de hidrógeno de la evaluación de X con los valores de la simulación en comparación con el uno con resultados experimentales A: curva ideal; B: curva ajustada experimental. (∆Tiempo simulado, □ tiempo experimental)…….82
Figura 7.3 Curvas (combinado) para el hidrógeno, acetato, butirato y la producción de dióxido de carbono relacionadas con C. butyricum densidad celular. (□ El hidrógeno, ◊ dióxido de carbono, acetato, ∆ butirato…….82

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1.1 Propiedades generales del hidrógeno……4
Tabla 1.2 Densidades energéticas de algunos combustibles……6
Tabla 1.3 Contenido energético de diferentes combustibles……6
Tabla 1.4 Sistemas para Energía del Hidrógeno……7
Tabla 1.5 Modelos energéticos empleados en varios países……8
Tabla 2.1 Ciclos de disociación térmica para la obtención de hidrógeno……..18
Tabla 3.1 Eficiencias volumétricas y másicas de diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno……...31
Tabla 3.2 Características de los materiales de almacenamiento como gas comprimido…33
Tabla 3.3 Principales familias de hidruros metálicos para almacenar hidrógeno……34
Tabla 4.1 Identificadores para las reacciones a usar en la elaboración del modelo cinético……48
Tabla 4.2 Parámetros calculados para el modelo cinético desarrollado de reformado de etanol con vapor……50
Tabla 4.3 Parámetros estimados para el modelo cinético desarrollado de reformado de etanol con vapor……51
Tabla 5.1 Rendimientos de la producción de biohidrógeno mediante fotofermentación y fermentación oscura……..71

Introducción

La búsqueda por mejorar la calidad de vida de las sociedades, y disminuir el impacto medioambiental generado por el uso cotidiano de combustibles en su mayoría de origen fósil, fomenta el uso de energías renovables tales como energía eólica, hidroeléctrica, solar, geotérmica, mareomotriz, entre otras, que junto a la generación de hidrógeno, mitigan la demanda energética de países desarrollados y en vía de desarrollo con grandes tasas de crecimiento tecnológico.

En la actualidad se está investigando y desarrollando tecnologías y procesos que utilizan el hidrógeno como parte central, ya que como vector energético ha arrojado resultados satisfactorios, que pueden ser encaminados a montar una infraestructura sólida que baje los costos al consumidor y potencie su uso; acercándose cada vez más hacia el objetivo de sustituir fuentes energéticas contaminantes.

Actualmente se tiene una visión de la economía del hidrógeno basada en la expectativa del mismo como producto energético a partir de recursos renovables, de forma económica y medioambientalmente sostenible, en donde las tecnologías que implementen el hidrógeno ganen una cuota de mercado significativa en su desempeño como combustible comparado con los actuales, y ser competitivo en sectores tan importantes como lo es el de transporte. Lógicamente, para alcanzar este objetivo se hace necesario superar un buen número de desafíos técnicos, sociales y políticos.

El hidrógeno puede producirse ya sea a partir de recursos fósiles o a partir de recursos renovables, por medio de una serie de procesos que se pueden clasificar como termolíticos, de conversión química, electrolíticos, biológicos, y fotónicos; así mismo en su almacenamiento encontramos el uso de hidruros metálicos, estructuras de carbono, tanques, entre otros.

Entre los métodos de almacenar hidrógeno más seguros y económicos están: el almacenamiento subterráneo en acuíferos y el almacenamiento como hidruros metálicos. Para el almacenamiento de grandes cantidades pueden utilizarse espacios vacíos provenientes de haber guardado las reservas de petróleo, del gas natural o las cavidades resultantes de las actividades de la minería, por tanto el almacenamiento subterráneo es aconsejable a gran escala.

Las facilidades que puede brindar el uso de software especializado y encaminado a la simulación de procesos; enfocados tanto para la producción como para el almacenamiento de hidrógeno es una herramienta muy útil y de gran acogida entre los investigadores; ya

que genera una disminución de los costos y la mano de obra necesaria para presentar un modelo específico, y poder analizar de una forma más rápida los datos obtenidos.

Este documento es un texto de investigación que reúne la información más relevante en torno al hidrógeno como vector energético; aclarando los métodos de producción y almacenamiento que se encuentran en desarrollo; así mismo modelos y simulaciones que han sido generadas para facilitar el desarrollo de la tecnología del hidrógeno. Exponiendo además investigaciones realizadas por el grupo de investigación Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales (APRENA), de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, en este contexto; y que amplían la visión que se tiene acerca del potencial industrial que tiene el hidrógeno como vector energético.

1. Aspectos Generales

1.1 Introducción

Actualmente el consumo energético se ha multiplicado cien veces a partir de la era industrial en partes desiguales dependiendo del desarrollo de cada uno de los países, dándose un gran uso a los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Para el año 2013 se observa un aumento del 2.0% en el consumo global de energía primaria, y en el 2014 un 0.9%; aunque se haya marcado una desaceleración, su consumo aún sigue aumentando [1].

La variedad de tecnologías emergentes, que implementan recursos renovables, son de poco interés para grandes empresas tecnológicas energéticas por su elevado costo de producción, sin tener en cuenta los beneficios adicionales, que incluyen el mejoramiento de la seguridad energética y la disminución de los gases de efecto invernadero [2].

Muchos pronósticos apuntan a la desaparición del petróleo y gas natural, al no introducir una cultura de consumo óptima en la sociedad. Es aquí donde las energías renovables entran a mediar el impacto que se pueda generar en el futuro por falta de estos recursos.

En un principio se habla de energías renovables a partir de recursos primarios, tales como: Biomasas, Energía geotérmica, solar, hidráulica, y eólica; los cuales han tenido un aumento de uso a nivel energético de 3,0% en 2014, aportando en estos momentos un 6,0% de la energía consumida total a nivel global.

En Colombia también son utilizados sistemas de generación y consumo energético a partir de recursos renovables; mostrando para el año 2014 un aumento del 3.3% con respecto al año anterior, y demostrando el incremento que están teniendo los programas para el manejo de recursos renovables, en función de la generación energética; mas sin embargo su aporte a nivel global aún sigue siendo menor al 0.05%. [1]

Es necesario mostrar la gran importancia que tiene cada uno de los sistemas de producción energética por medio de recursos renovables, donde el hidrógeno, que es un vector energético, brinda muchos beneficios al ser el agua su producto final de la combustión en presencia de oxígeno, después de ser utilizado para la generación de energía eléctrica [3]

y eliminando la producción de gases de efecto invernadero como CO_x, NO_x, SO_x, C_xH_y, entre otros [4].

Las tecnologías sobre la generación de hidrógeno, que en estos momentos se encuentran en desarrollo [2] y que empiezan a ser altamente estudiadas pueden ser la clave para prevenir posibles crisis energéticas en un futuro, y brindar un apoyo a los intereses del protocolo de Kyoto ayudando a mejorar la calidad de vida, y preservando el medio ambiente [3].

El agua podría verse como uno de los principales compuestos que se utilizan para la generación de hidrógeno, en los sistemas más básicos, en términos del impacto que pueda producir la utilización de este recurso para la generación de hidrógeno [2].

Sin embargo las tecnologías e investigaciones más recientes evidencian un creciente número de compuestos y sistemas útiles para la generación de este vector energético.

1.2 ¿Qué es el hidrógeno?

El hidrógeno es un elemento químico representado por el símbolo H y número atómico 1. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas diatómico (H_2) inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Con una masa atómica de 1,00794(7) u, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y es, también, el elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 73,9% de la materia visible del universo [5].

1.3 Propiedades del hidrógeno

El hidrogeno tiene gran importancia en la industria, al estar involucrado en procesos como la síntesis de amoniaco, procesos de refinería, tratamiento de carbón, síntesis orgánica e inorgánica; dilucidando además propiedades que pueden ser aprovechadas para la implementación del hidrógeno en nuevos procesos con fines energéticos; como se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades generales del hidrógeno [6, 24, 25]

Positivas	Negativas
No produce emisiones de CO_2	Baja densidad energética
No tóxico	Baja energía de activación
Alto límite inferior de inflamabilidad	Extremadamente volátil
Muy seguro en espacios abiertos	Menos seguro en espacios confinados
Alta temperatura de combustión espontánea	

1.4 El hidrógeno como alternativa económica y ambiental

El uso de recursos para la producción energética a nivel mundial, con un crecimiento de 0.8 millones de barriles por día o 0.8%, teniendo en cuenta la estimación de cerca de 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo para el año 2014 [7], puede aumentar considerablemente en los próximos años debido al crecimiento demográfico y el desarrollo de los países; cuya demanda se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural.

Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años [7], resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global.

Desde el punto de vista ambiental, la combustión de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono), responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta [8].

Esta situación no resulta sostenible a medio plazo y se apunta de forma insistente a la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable [9]. Una de las respuestas a esta crisis que se avecina es el uso de hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad.

El hidrógeno, el elemento más simple y más abundante en el universo responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la contaminación atmosférica, la emisión de gases de efecto invernadero y la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables o la nuclear [8].

A pesar de sus ventajas la manipulación del hidrógeno no resulta sencilla por su alta inflamabilidad y deben adoptarse medidas de seguridad en su producción y almacenamiento. A lo largo del capítulo se profundiza en los métodos de producción y almacenamiento para promover al hidrógeno como combustible [10].

1.5 Hidrógeno: Vector energético

Desde la era industrial el hidrógeno ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de sistemas de producción de fertilizantes, drogas, plásticos, tinturas, combustibles sintéticos entre otros [11].

El hidrógeno es considerado como un recurso de generación alternativa de energía, promisorio para remplazar los combustibles fósiles de una forma limpia [7].

El principal sistema tecnológico que promueve el desarrollo del uso del hidrógeno como energético, es la celda de combustible, la cual convierte directamente energía química en eléctrica, mediante la combinación del hidrógeno con el oxígeno, produciendo agua y un potencial energético. [11]

El hidrógeno puede almacenar aproximadamente el triple de energía por unidad de masa que los demás combustibles, pero al ser tan ligero (0.0899 Kg/m^3) es el que menor energía almacena por unidad de volumen, aproximadamente la tercera parte del gas natural, como se puede ver en la Tabla 1.2 [12].

Tabla 1.2 Densidades energéticas de algunos combustibles [12]

Combustible	Densidad (Kg/m^3)	Energía Almacenada	
		Volumen	Masa
H_2 líquido (1 bar; -252,8°C)	70.71	2375.00	33.59
H_2 gas (300 bar; 25°C)	20.55	690.00	33.59
H_2 gas (700 bar; 25°C)	47.96	1611.00	33.59
Gas natural (1 bar;25°C)	0.65	9.10	13.93
Butano líquido (25°C)	550.00	7.00	12.73
Gasolina	750.00	9270.00	12.36

Tabla 1.3 Contenido energético de diferentes combustibles [13]

Combustible	Contenido Energético (MJ/Kg)
Hidrógeno	120
Gas Natural Licuado	54.4
Propano	49.6
Gasolina para aviones	46.8
Gasolina para automóviles	46.4
Diesel	45.6
Etanol	29.6
Metanol	19.7
Coque	27
Madera	16.2
Bagazo	9.6

Una de las propiedades de gran importancia para el hidrógeno es la energía específica de combustión; siendo esta de 120 MJ/Kg comparados con los 50 MJ/Kg y 44 MJ/Kg del gas

natural y el petróleo respectivamente [4, 14]. La Tabla 1.3 muestra las diferencias marcadas con otros combustibles.

A pesar de las ventajas que se puedan tener del hidrógeno como combustible, la manipulación del hidrógeno no resulta sencilla por su alta inflamabilidad, lo cual lleva a buscar alternativas y sistemas muy variados que ofrezcan buenas medidas de seguridad ya sea en su producción, almacenamiento y/o uso.

También se debe tener en cuenta que para la utilización del hidrógeno como vector energético, se debe definir una tecnología que sea económica, que se genere a partir de recursos primarios renovables, sistemas apropiados de almacenamiento, y un manejo seguro de las celdas de combustible y recarga de los sistemas. [7]

Tabla 1.4 Sistemas para Energía del Hidrógeno [15]

Indicadores	Importancia
Tecnológico	Factibilidad
	Madurez
	Confiabilidad
	Recursos
	Aplicabilidad
Rendimiento	Eficiencia
	Costo Electricidad
	Costo Total
	Tiempo de vida
Medioambiente	Emisiones de CO_2, NO_x
	Regulación del terreno a usar
Mercado	EURO
	Mundo
Social y Político	Políticas
	Áreas
	Creación de Trabajo

Por otro lado cada uno de los países, empiezan a tener en cuenta indicadores de sostenibilidad como se muestra en la Tabla 1.4 de sistemas de energía con hidrógeno, como lo son los indicadores tecnológicos, de desempeño, medioambientales, de mercado, sociales y políticos; lo que implica procesos de generación de modelos propios, como se muestra en la Tabla 1.5

Tabla 1.5 Diferentes modelos empleados en varios países [7]

País	Modelo	Ref.
Reino Unido	Modelo THESIS	[15]
Dinamarca	Modelo Balmorel y el Sistema de Energía Danes	[16] [17]
Estados Unidos	Proyecto Europeo HySociety	[18]
Italia	Modelo Italy-Marcal	[19]
Taiwan	Modelo de equilibrio general de Taiwan - Energía del hidrógeno	[20]
Suiza	Modelo Suizo Markal	[21]
Austria	Marco Dinámico	[22]
Alemania	Modelo Basado - Escenario	[23]

1.6 BIBLIOGRAFÍA

[1]. US Securities and Exchange Commission (2015) bp - statistical review of world energy 2015 full report.
[2]. UNESCO (2015) Water for a sustainable world; WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2015. The United Nations World Water Development Report 2015
[3]. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI (2010) Hidrógeno y pilas de combustible: estado actual y perspectiva inmediata, Colección: Avances de Ingeniería, Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas, Madrid, España.
[4]. Azwar M., Hussain M., Abdul-Wahab A., (2013) Development of biohydrogen production by photobiological fermentation and electrochemical processes: A review, Faculty of Engineering, University of Malaya, Renewable and Sustainable Energy Reviews 31, pp 158–173
[5]. Asensio P., (2003) Hidrógeno y pilas de combustible, Energías renovables para todos, Energy Management Agency, Intelligent energy, Europe
[6]. Americo H., Visitin A., (2004) Hidrógeno, Combustible Del Futuro: ¿Por Qué, Cómo Y Dónde?, Centro Atómico Bariloche – Comisión Nacional de Energía Atómica y Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas- INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP
[7]. US Securities and Exchange Commission (2004) bp - statistical review of world energy 2004 full report.
[8]. Junyent E., (2011) Hidrógeno, Estudio de sus propiedades y diseño de una planta de licuado, Facultad de Náutica de Barcelona, Universitat Politecnica de Catalunya
[9]. Leardini F., (2007) Efectos isotópicos en los procesos de producción y almacenamiento de hidrógeno, tesis doctoral, Facultad de ciencias, Dpto. de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid
[10]. Dutta S., (2013) A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, pp 1148–1156, India
[11]. Solano J., et al., (2004) Hacia una economía basada en el hidrógeno, Hacia una economía basada en el hidrógeno; Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela
[12]. Sorensen B., et al., (2003) Hydrogen as an energy carrier- scenarios for future use of hydrogen in the Danish energy system, International Journal of Hydrogen Energy 29, pp 23 – 32
[13]. Mulder G., Hetland J., Lenaers G., (2006) Towards a sustainable hydrogen economy- Hydrogen pathways and infrastructure, International Journal of Hydrogen Energy 32, pp 1324 – 1331
[14]. Contaldi M., Gracceva F., Tosato G., (2006) Evaluation of green-certificates policies using the MARKAL-MACRO-Italy model, Energy Policy 35, pp 797–808
[15]. Lee D., et al., (2009) An economy-wide analysis of hydrogen economy in Taiwan, Renewable Energy 34, pp 1947–1954

[16]. Sandvall A., et al., (2014) Modelling environmental and energy system impacts of large-scale excess heat utilization - A regional case study, Energy Systems Technology, Division of Energy Technology, Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology, SE-412 96 Gothenburg, Sweden and Swedish Environmental Research Institute (IVL), SE-400 14 Gothenburg; Energy 79 pp 68-79, Suecia

[17]. Ajanovic A., (2008) On the economics of hydrogen from renewable energy sources as an alternative fuel in transport sector in Austria, Technical University of Vienna, Energy Economics Group, Gusshausstrasse, international journal of hydrogen energy 33, pp 4223–4234, Austria

[18]. Fischedick M., Nitsch J., Ramesohl S., (2004) The role of hydrogen for the long term development of sustainable energy systems - a case study for Germany, Solar Energy 78, pp 678–686

[19]. Salvi B., Subramanian K., (2015) Sustainable development of road transportation sector using hidrogen energy system, Engines and Unconventional Fuels Laboratory, Centre for Energy Studies, Indian Institute of Technology Delhi, Renewable and Sustainable Energy Reviews 51, pp 1132–1155

[20]. Bedoya A., et al., (2007) Producción biológica de hidrógeno - una aproximación al estado del arte, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Dyna, Año 75, Nro. 154, pp. 137-157, ISSN 0012-7353, Medellín

[21]. Comisariado Francés de Energía Atómica (2008) La investigación de energías renovables en francia

[22]. Nong G., Chen Y., Zhou Z., (2015) Generation of hydrogen free radicals from water for fuels by electric field induction, Center for Sugar Engineering and Technology Research, Guangxi University, Nanning, Guangxi, Energy Conversion and Management 105, pp 545–551

[23]. Nie X., et al., (2014) Reaction mechanisms of CO2 electrochemical reduction on Cu(111) determined with density functinal theory, Journal of Catalysis 312, pp 108–122

[24]. Acar C., Dincer I., (2013) Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology, International journal o f hydrogen energy 39 pp 1 – 12

[25]. Sharma S., Ghoshal S., (2013) Hydrogen the future transportation fuel From production to applications 2015 Renewable and Sustainable Energy Reviews 43 pp 1151 - 1158

2. Producción de Hidrógeno

2.1 Generalidades de la producción de hidrógeno

Dado que no se toma directamente de la naturaleza, el hidrógeno, al igual que ocurre con la electricidad, es necesario producirlo. Para ello hay que conseguir su separación de los compuestos de los que forma parte, pero para que este proceso de separación tenga lugar es preciso aportar energía (fundamentalmente en forma de calor o de electricidad) que necesariamente deberá provenir de alguna de las fuentes primarias.

Afortunadamente, el hidrógeno puede obtenerse a partir de múltiples materias primas, siguiendo toda una variedad de procesos de producción química, electrolítica, biológica, fotolítica, termoquímica, con tecnologías que se encuentra en un grado de desarrollo diferente ofreciendo oportunidades únicas, beneficios y desafíos.

El desarrollo de las tecnologías que puedan llevar a la producción de hidrógeno como combustible limpio, demanda el uso de nuevas materias primas. [1] Entre las materias a partir de las que puede producirse el hidrógeno están las siguientes:

Recursos fósiles: Derivados del petróleo, Gas natural, Carbón.
Recursos renovables: Agua, biomasa.
Por otra parte, las técnicas para producción del hidrógeno se clasifican en:
Procesos de conversión química: Reformado, Gasificación y Pirólisis
Procesos termolíticos: Termólisis directa y por Ciclos Termoquímicos.
Procesos electrolíticos: Electrólisis.
Procesos biológicos: Fermentación, Digestión anaerobia
Procesos fotónicos: Foto electrólisis, Fotobiólisis y Fotocatálisis.
Procesos nucleares: radiación gamma

La Fig. 2.1 muestra esquemáticamente las cadenas de producción de hidrógeno a partir de recursos fósiles y renovables, identificando de izquierda a derecha las fuentes de energía primaria, fuentes de energía secundaria y el portador de energía química obtenido al finalizar el proceso.

Los procesos de reformado, gasificación y pirólisis de combustibles fósiles, realizados con un aporte de energía térmica externa al recurso fósil, reciben también el nombre genérico de procesos de descarbonización.

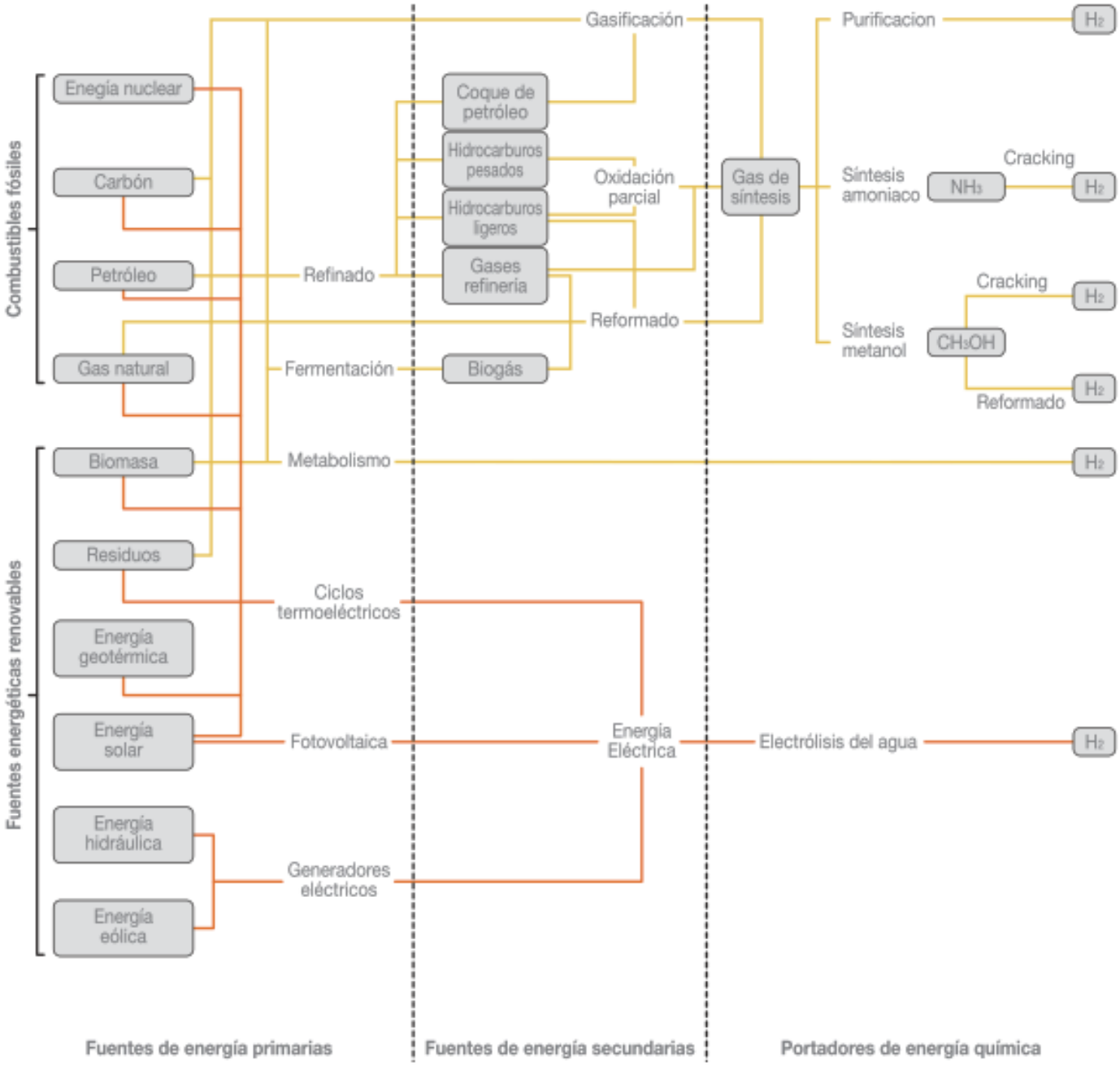

Figura 2.1 - Técnicas para la producción de hidrógeno a partir de distintas fuentes energéticas [2]

2.2 *Procesos de conversión química:*

Casi el 95% de la producción de hidrógeno en la industria se genera por medio de combustibles fósiles tales como gas natural, nafta, petróleo pesado, y carbón vía procesos de reformado de vapor y oxidación parcial [3] [4]

Existen métodos de producción con fines industriales suficientemente probados para la generación de hidrógeno, como por ejemplo el reformado con vapor de agua [5]; sin embargo estos métodos presentan el problema de liberar importantes cantidades de emisiones de gases que producen el efecto invernadero; pero los costos asociados por el contrario, son relativamente bajos y el rendimiento energético de la cadena de producción es relativamente bueno.

Dentro de estos procesos de conversión química, podemos encontrar procesos de gasificación, reformado y pirólisis; pasando inicialmente por la formación de gas de síntesis.

Para el caso de la gasificación se pueden obtener productos con un 40-65 % de producción de CO y 25-37 % de H_2; [6] [7] al día de hoy, este proceso es muy utilizado; no solo para la producción en masa de hidrógeno como combustible, sino para generar la síntesis del amoniaco, conocido como proceso Haber-Bosh.

Buscando mitigar la problemática de los gases de efecto invernadero que aún se puedan generar mediante el uso de estos procesos; se han implementado tecnologías de captura de CO_2; al momento de la Pre-combustión, la Postcombustión (o Secuestro de CO_2) y la Oxi-combustión [6] Estos métodos pasan primero por la obtención de gas de síntesis mediante alguno de los siguientes procesos: Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras, Oxidación de fracciones pesadas de petróleo y (gasificación) de carbón y biomasa.

El contenido de hidrógeno obtenido puede ser de un 67% bajo condiciones catalíticas con Cerio e implementando Níquel/Alúmina a una temperatura de 900 °C por doce horas [8].

Sin embargo el máximo porcentaje encontrado utilizando el reformado por gasificación ha sido de 87.6% utilizando un sistema de reacción de lecho fijo en dos etapas, con catálisis del reformado de vapor con pirolisis rápida de biocombustibles y purificación del gas primario para la obtención de hidrógeno, utilizando a su vez dolomita y Ni/MgO a 900 °C [9].

Desafortunadamente, la catálisis de este tipo usa níquel, cobalto y/o platino, implementado en los procesos de reformado a nivel de laboratorio, presentando problemas de desactivación de la catálisis y la formación de coque de forma inevitable.

Al día de hoy, la fuente principal de producción de hidrógeno industrial es el gas natural que tiene un contenido muy alto de metano, siendo el método más económico el reformado con vapor de agua (SMR – "steam methane reforming"), aunque también existen los procesos de oxidación parcial (POX) y reformado autotérmico (ATR).

2.2.1 *Reformado con vapor de agua:*

Es una conversión endotérmica de metano y vapor de agua en hidrógeno y CO. Donde el calor es a menudo aportado por la combustión de parte de la alimentación de gas metano.

El proceso típico ocurre a 700-850 °C y presiones de 3 a 25 bares. El producto gaseoso contiene un 12% de CO, el cual puede ser convertido más tarde en CO_2 y H_2 a través de la reacción con vapor de agua catalizada habitualmente por níquel soportado sobre un óxido metálico, o Water Shift Reaction (WGS), como se muestra en la Figura 2.2

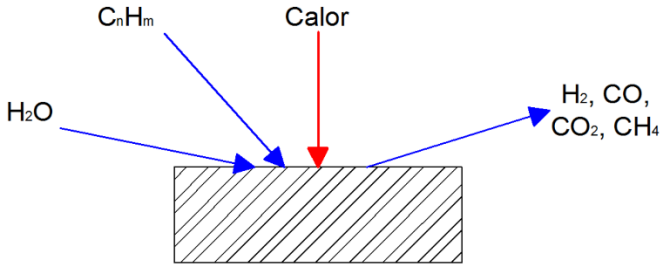

Figura 2.2 Esquema del reformado con vapor de agua de hidrocarburos.

$$CH_4 + H_2O + calor \rightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + calor \quad (2)$$

El calor para la reacción es a menudo aportado por la combustión de parte de la alimentación de gas metano, ocurriendo a 700-850°C y presiones de 3 a 25 bares. Produciendo hasta un 12% de CO.

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (3)$$

Para que los resultados de las reacciones 1 y 2 no se vean afectadas en cuanto al rendimiento en la formación de H_2; se minimiza el proceso de metanación, inhibiendo la formación de metano según el equilibrio de la reacción (3).

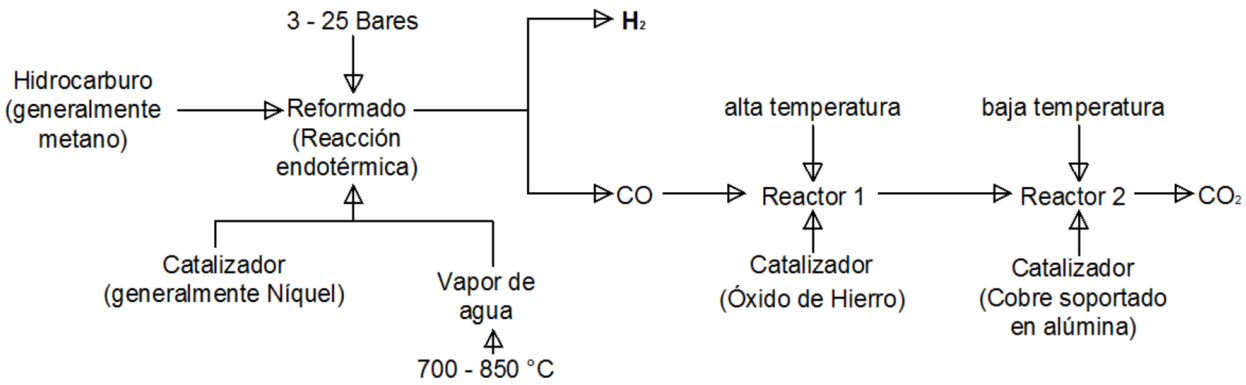

Figura 2.3 Reformado con vapor de agua de hidrocarburos para la producción de hidrógeno; La conversión de CO a CO_2 (WGS) se da en presencia de agua, liberando hidrógeno.

La figura 2.3 esquematiza el proceso de reformado con vapor de agua de hidrocarburos y su posterior transformación de CO en CO_2, optimizando la cantidad de hidrogeno generado

El proceso de metanación se puede inhibir mediante el uso de un exceso de vapor de agua, o modificando las características del catalizador, utilizando materiales que no favorezcan la formación de metano, como por ejemplo la adición de renio sobre catalizadores de níquel. [33]

Para conseguir un rendimiento alto, el segundo reactor tiene dos zonas diferentes. La primera zona, de temperatura alta, aprovecha la mayor velocidad de reacción y la concentración más alta de CO, contando con un catalizador de óxido de hierro y cromo; y la segunda zona, de mayor volumen, se utiliza una temperatura baja, a la cual el equilibrio es más favorable, usando un catalizador de cobre sobre un soporte de alúmina.

Los procesos que emplean naftas, mezclas de hidrocarburos o carbón proceden de manera semejante. Las diferencias entre ellos se deben a las complicaciones que se derivan de su distinta composición y requieren más tratamientos previos y más operaciones de separación cuando se pasa del combustible gaseoso a combustibles líquidos y más aún a combustibles sólidos. [10]

2.2.2 Oxidación parcial:

Es un proceso por el cual se produce hidrógeno por la combustión parcial de metano u etanol con oxígeno para producir CO, carbón e hidrógeno, figura 2.4 [34], liberando a su vez calor, reacción 4

$$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + calor \qquad (4)$$

No es necesario un aporte externo de calor, con lo que el diseño puede ser más compacto. El CO puede convertirse en CO_2 y H_2 como en el reformado.

La oxidación parcial puede contener uno o varios metales (Pt, Pd, Rh, Co, Ni), soportados en óxidos con propiedades redox (CeO_2, ZrO_2). [11]

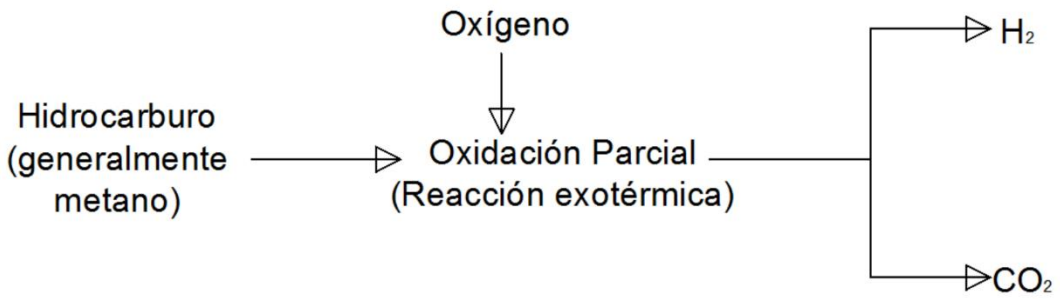

Figura 2.4. Oxidación parcial de hidrocarburos para la producción de hidrógeno.

2.2.3 Reformado autotérmico:

Es una combinación de reformado y oxidación parcial. La reacción total es exotérmica, con lo cual se desprende calor. La temperatura en el reactor es de 950-1100 °C y la presión por encima de los 100 bares. Como antes, se puede producir H_2 a partir del CO producido. La necesidad de purificar los gases supone un costo adicional para la planta reduciendo la eficiencia.

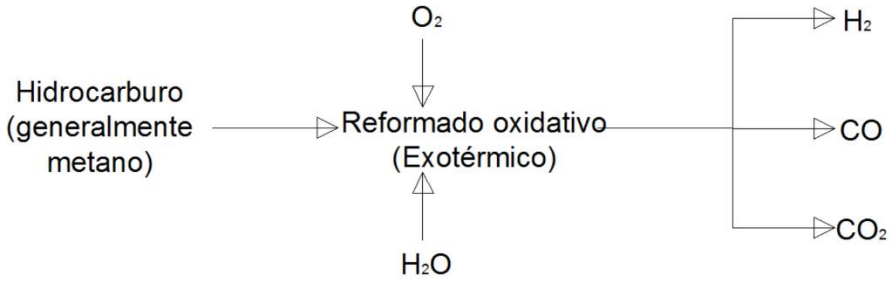

Figura 2.5 Reformado oxidativo de hidrocarburos para la producción de hidrógeno.

La transformación que se le imparte al hidrocarburo en el proceso de reformado autotérmico; mezcla la combustión y la oxidación parcial de metano; siendo necesario agregar en la reacción flujos de oxígeno y agua como se observa en la Figura 2.5

2.2.4 Reformado con CO_2

El reformado con CO_2 es también conocido como reformado seco; este proceso remplaza el vapor de agua, parcial o totalmente, por CO_2. De esta manera se consumen los dos

gases principales del efecto invernadero en una sola reacción, como se define en la reacción 5.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \quad (5)$$

La dificultad de esta alternativa es la disponibilidad de CO_2 en grandes cantidades y de pureza constante

2.3 Producción a partir de carbón

La producción de hidrógeno por gasificación de carbón es una tecnología madura establecida comercialmente. El proceso es más complejo que el reformado de gas natural y, en general, el costo del hidrógeno producido por gasificación de carbón es más alto que el obtenido por SMR, sin embargo, puede convertirse en un procedimiento de producción competitivo conforme los precios del gas natural aumenten.

El fundamento de la gasificación del carbón es su oxidación parcial en presencia de oxígeno y vapor de agua. Reacción 6.

$$C_{(s)} + H_2O + calor \rightarrow CO + H_2 \quad (6)$$

Cuando este proceso se realiza a temperaturas superiores a 1000 °C, se produce fundamentalmente CO y H_2, el CO se desplaza a CO_2 y, por último, la mezcla resultante de H_2, CO_2 e impurezas se separa utilizando procesos de absorción física, con la ventaja de reducir al mínimo la formación de metano y no formarse aceites, ni alquitranes.

En la industria los métodos más utilizados en la separación de CO_2 y H_2 son los siguientes: - Adsorción a cambio de presión (PSA) - Separación Criogénica - Absorción química, donde el más usado es (amine scrubbing) - Absorción física - Y separación por membrana. [6]

2.4 Procesos termolíticos:

Dado que el agua contiene el 11.1% en masa de hidrógeno y cuenta con una abundancia en la tierra de 71%; se considera como un recurso abundante y principal para generar combustible hidrógeno. [12]

El uso directo de energía térmica y alta temperatura para disociar el agua podría tener la ventaja de poder evitar una buena parte del consumo de electricidad; que puede ser implementada para la producción de hidrógeno a partir de agua (electrólisis).

Tabla 2.1 Ciclos de disociación térmica para la obtención de hidrógeno [14]

- **Procesos General Atomic**

a) 1. $2\,HI \rightarrow I_2 + H_2$ (425º C)
2. $I_2 + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HI$ (90º C)
3. $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + 1/2\,O_2$ (860º C)

b) 1. $Fe_2O_3 + H_2O + 2\,SO_2 \rightarrow 2\,FeSO_4 + H_2$ (80º C)
2. $2\,FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + 1/2\,O_2$ (800º C)

- **Departamento de Energía, Estados Unidos**

a) 1. $2\,KI + 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow K_2CO_3 + 2\,NH_4I$
2. $Hg + 2\,NH_4I \rightarrow HgI_2 + 2\,NH_3 + H_2$
3. $K_2CO_3 + HgI_2 \rightarrow Hg + 2\,KI + CO_2 + 1/2\,O_2$

b) 1. $Cr_2O_3 + 2\,SrO + 3\,H_2O \rightarrow 2\,SrCrO_4 + 3\,H_2$
2. $2\,SrCrO_4 \rightarrow Cr_2O_3 + 2\,SrO + 3/2\,O_2$

- **Procesos Hitachi**

1. $H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + H_2$
2. $2\,CuSO_4 \rightarrow 2\,CuO + 2\,SO_3$ (760º C)
3. $2\,CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2\,O_2$ (750º C)
4. $Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow Cu + H_2O + CuSO_4$
5. $2\,SO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4$

- **Procesos Westinghouse**

1. $2\,H_2O + SO_2 \rightarrow H_2 + H_2SO_4$
2. $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + 1/2\,O_2$

Pero se hace un proceso inviable debido a que la descomposición directa de la molécula de agua requiere de temperaturas superiores a 1000 °C y muy cercanas a los 2000°C. [13] [11] Por lo que se recurre a todo un conjunto de técnicas con el objetivo de reducir la temperatura que requiere el proceso.

Entre estos procesos se encuentran los ciclos termoquímicos, basados en la combinación de una serie de reacciones químicas operando en un ciclo cerrado en el que el hidrógeno se obtiene del agua y los reactivos se recuperan y reciclan.

Dentro de todos los procesos termoquímicos; los ciclos más utilizados son Ciclos SI (basados en la familia del azufre y del yodo), ciclos UT-3 (basados en bromuros de calcio y de hierro) y ciclos de óxidos sólidos (reacciones redox metal/óxido entre las que destacan las del zinc y el hierro), los cuales se muestran en la Tabla 2.1. Desafortunadamente los compuestos involucrados pueden llegar a ser tóxicos y corrosivos.

2.5 *Procesos electrolíticos:*

Al buscar disminuir la generación de CO_2 in situ; este proceso es el más adecuado para la generación de hidrógeno en términos medioambientales; sin embargo se hace necesario definir el tipo de fuente de la cual se parte para obtener la energía necesaria para aplicar en el proceso de electrólisis. La energía eléctrica debe ser generada a partir de fuentes de energía no fósiles que además cumplan las elevadas necesidades energéticas, como lo son la energía solar, eólica, hidráulica, o nuclear [6].

Se ha encontrado que la conversión obtenida mediante este proceso es apenas del 72% [15], además si el hidrógeno va a ser utilizado para aplicaciones energéticas, la conversión

energética y la eficiencia del transporte, sumadas a la eficiencia de conversión de la electrólisis del agua, hacen que se aprovechen menos del 30% del contenido energético de la fuente de energía primaria. [6]

El mecanismo de división del agua por medio de la aplicación de potenciales o cargas; genera la disociación de los iones de H^+ y OH^- ; cada H^+ acepta un electrón proveniente del cátodo y se puede convertir en hidrógeno atómico sobre la misma superficie, generando temporalmente M-H; la siguiente reacción entre M-H y M-H ocurre y genera hidrógeno combustible [16] [17], ecuaciones 7 a 11.

$$H_2O \rightarrow H^+ + {}^-OH \quad (7)$$

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+ \quad (8)$$

$$H_3O^+ + e^- + M \rightarrow M - H + H_2O \quad (9)$$

$$M - H + M - H \rightarrow 2M + H_2 \quad (10)$$

$$M - H + H_3O^+ + e^- \rightarrow M - H_2 + H_2O \quad (11)$$

El principal inconveniente que presenta este proceso consiste en que, como la molécula del agua es muy estable, la energía que hay que poner en juego para lograr su separación también es grande (286,45 kJ/mol a 25 °C).

Fomentando el desarrollo de la catálisis y el mejoramiento de los rendimientos de la reacción para la obtención del combustible hidrógeno; muchas investigaciones se han realizado en torno a ello; utilizando elementos como el hierro, el níquel o cobalto.

Así una celda electrolítica, en sus componentes principales puede ser constituida de la siguiente forma: Figura 2.6

Electrodos resistentes a la corrosión, con una buena conductividad eléctrica

- Ánodo: Níquel, Cobalto Y hierro
- Cátodo: Níquel activados con Platino a base de óxidos de Níquel
- Diafragma con resistividad eléctrica baja. [18]

Para mejorar los sistemas electrolíticos se ha encontrado que factores tales como el pH, el contenido de cloruros, la temperatura del baño electrolítico, y el uso de aditivos tales como Molibdeno, Fósforo y algunas tierras raras, pueden ayudar a controlar y mejorar la cantidad de hidrógeno formado.

Como aditivos, los más utilizados para la electrodeposición son los iones citrato, que estabilizan el pH del electrolito, junto a aleaciones de Ni-Mo, Fe-Mo, Co-Mo, Ni-Mo-P, y Fe-Cr- Ni-Mo con buenos resultados. [26] y cloruro de calcio para mejorar la conductividad del electrolito bañado durante la electrodeposición.

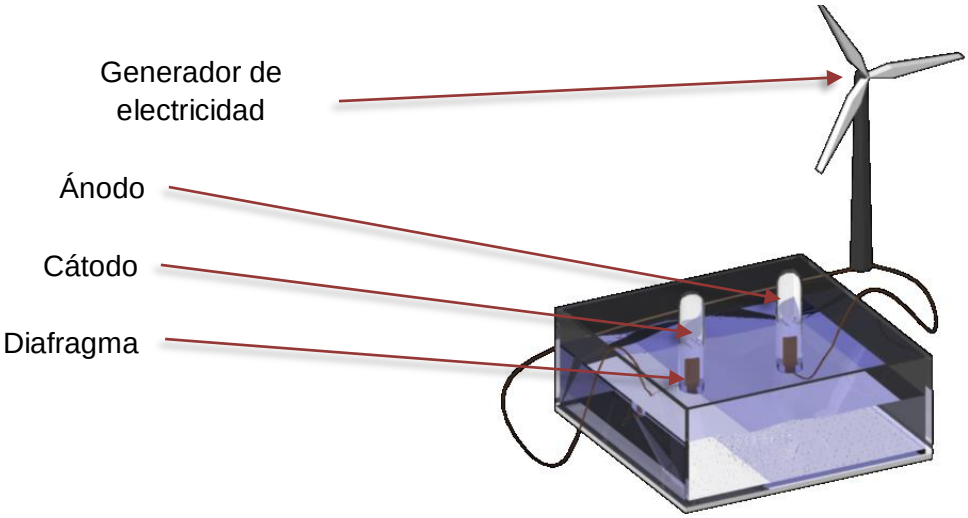

Figura 2.6 – Producción electrolítica de hidrógeno

La reducción del sobre voltaje en el cátodo, también es de gran interés, remplazando el platino con otros materiales que además sean de un menor costo.

2.6 *Procesos biológicos:*

La producción biológica de hidrógeno se puede dar por medio del uso de biomasa rica en carbohidratos; a través de procesos anaeróbicos (Fermentación oscura) y procesos de fotosíntesis (Fotofermentación); [19] que producen como desecho, mezcla de gases (biogás) dentro de los cuales se encuentra el hidrógeno; [20] Figura 2.3

Es importante destacar que el uso de la biomasa con este fin, no debe ser competitiva con la biomasa implementada como recurso primario en el ámbito alimentario [11]; por lo que deben ser seleccionadas las biomasas a utilizarse para el proceso de producción de hidrógeno, ya sean desde fuentes de desecho agrícola [21] o por medio de plantaciones que no afecten la producción normal del recurso.

La biomasa ha sido propuesta como una materia prima para la producción de hidrógeno, no solo porque es renovable sino también porque es un recurso neutro de emisiones de CO_2 [3]

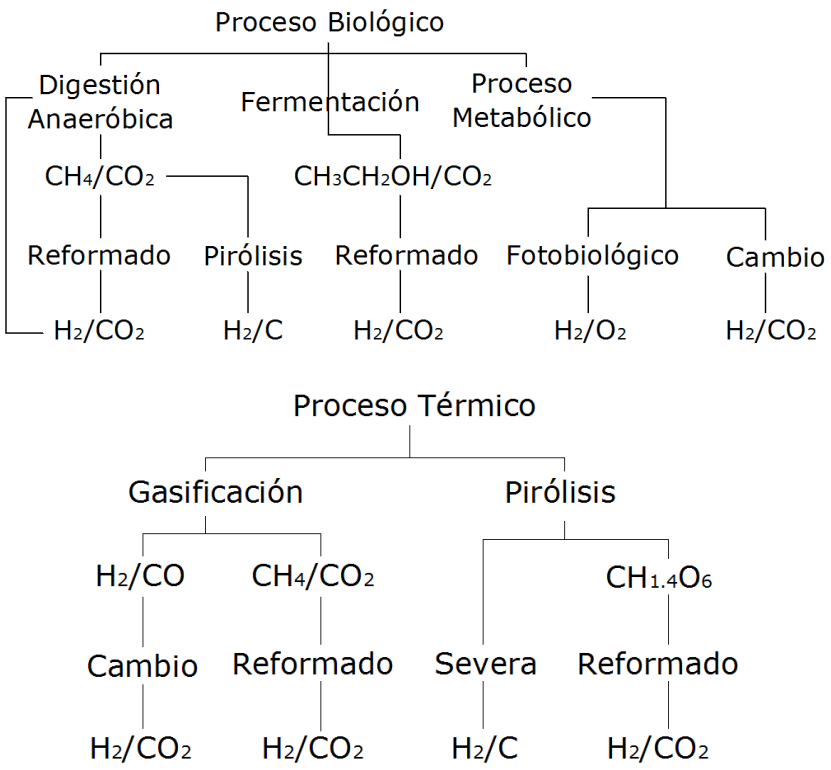

Fig. 2.3 Procesos de obtención de hidrógeno a partir de Biomasa por medio de dos procesos: Biológico y Térmico [22].

La producción biológica de hidrógeno se debe principalmente a la presencia de enzimas en las células; como la hidrogenasa y la nitrogenasa, de gran importancia en los métodos de producción.

La hidrogenasa está distribuida en microorganismos anaeróbicos, produciendo el hidrógeno tanto irreversible como reversiblemente, dependiendo de las condiciones medioambientales en las que se encuentre, siendo reversible sólo en condiciones de anaerobiosis estricta.

La nitrogenasa es una enzima que se encuentra presente en gran cantidad de microorganismos fijadores de nitrógeno, logrando producir hidrógeno en una reacción irreversible de forma continua, incluso si se tiene una saturación del producto tras el metabolismo [19].

La reducción de protones a hidrógeno es catalizada principalmente por dos enzimas: la hidrogenasa y la nitrogenasa que están presentes en las células [22]

Las hidrogenasas son enzimas que están encargadas de combinar los protones (H^+) con electrones para la producción de hidrógeno molecular (H_2) y el proceso contrario. Reacción 12 [23]

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \quad (12)$$

Esta enzima se halla en casi todos los organismos procariotas, en algunos eucariotas anaerobios y en algas verdes unicelulares. Se han identificado tres clases de hidrogenasas hasta el momento: [Fe]-hidrogenasa, [NiFe]-hidrogenasa y [NiFeSe]-hidrogenasa.

En la mayoría de casos, es evidente que la [NiFe]-hidrogenasa es la encargada de la captación de hidrógeno mientras la [Fe] hidrogenasa es la encargada del proceso de producción de H_2 [24]

La nitrogenasa es un sistema compuesto por dos proteínas que cataliza la reducción de nitrógeno molecular N_2 en amonio, junto con la hidrólisis del ATP. Notablemente, después de 35 años de estudio, la reacción estequiométrica global todavía no está determinada de forma definitiva. Existen 3 diferentes tipos de enzimas los cuales convierten nitrógeno en amonio con diferentes estequiometrias: reacciones 13 a 15

Enzimas de molibdeno

$$N_2 + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow 2NH_3 + H_2 \quad (13)$$

Enzimas de vanadio

$$N_2 + 12H^+ + 12e^- \leftrightarrow 2NH_3 + 3H_2 \quad (14)$$

Enzimas de hierro

$$N_2 + 21H^+ + 21e^- \leftrightarrow 2NH_3 + 7.5H_2 \quad (15)$$

Estas reacciones requieren energía, al menos 2 moléculas de ATP por electrón. La nitrogenasa en ausencia de N_2 puede reducir protones a H_2. Debido a lo anterior los procesos de producción de hidrógeno con organismos que contienen esta enzima se hacen bajo la condición de ausencia de N_2.

2.6.1 Biofotólisis directa

Este método de producción de hidrógeno está basado en dos etapas: fotosíntesis y la producción catalizada de hidrógeno por hidrogenasas; reacciones 16 y 17 respectivamente. El microorganismo más común en este método es el alga verde. [22, 24]

Fotosíntesis:

$$2H_2O + hv \leftrightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2 \quad (16)$$

Producción de Hidrógeno:

$$4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2 \quad (17)$$

A pesar de que la fisiología del metabolismo de hidrógeno en las algas es aun materia de investigación básica, el fotoproceso de producción de hidrógeno es de interés ya que utiliza los recursos más abundantes en la tierra: agua y luz. [25]

En este proceso primero hay una etapa para el crecimiento de los microorganismos en estanques abiertos, luego se cosechan y se colocan en fotobiorreactores donde se busca que produzcan hidrógeno y oxígeno pero no crezcan. Para lograr esto hay que adaptar las algas a una atmósfera anaeróbica, inyectando por ejemplo argón en oscuridad [24]

A pesar de que este proceso de producción de hidrógeno parece simple, hay que tener en cuenta que la mezcla de oxígeno e hidrógeno es inflamable, explosiva y peligrosa. Por este motivo la separación y manejo es difícil y costosa.

Además, como se había considerado anteriormente, la hidrogenasa y nitrogenasa son altamente sensibles a la presencia de oxígeno y se ven inhibidas lo cual baja notablemente el rendimiento del proceso ya que en este se produce oxígeno.

2.6.2 Biofotólisis indirecta

Este proceso se lleva a cabo principalmente por cianobacterias y algas verde-azules. A partir del proceso de fotosíntesis, reacción 18, el CO_2 es fijado a sustratos ricos en hidrógeno interno, formando un azúcar, y posteriormente genera hidrógeno molecular cuando estos microorganismos se incuban en condiciones anaerobias, reacción 19 [26] [22]

$$6H_2O + CO_2 \xrightarrow{Luz} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad (18)$$

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 12H_2 + 6CO_2 \quad (19)$$

La biofotólisis indirecta intenta evitar la inhibición de la hidrogenasa debido al oxígeno mediante una separación temporal de las reacciones de producción de hidrógeno de aquellas en las que participa el oxígeno.

Al igual que el proceso anterior en este proceso, primero hay una etapa para el crecimiento de los microorganismos en estanques abiertos, luego se cosechan y se colocan en un reactor anaeróbico donde se induce la hidrogenasa. Después la iluminación oxida los carbohidratos y lípidos almacenados y produce hidrógeno, ya sea directamente o después de la fermentación oscura. [27]

Como idealmente solo se produce hidrógeno y dióxido de carbono mediante este proceso, el gas es más manejable y menos peligroso. Las tasas de producción de hidrógeno utilizando este método son variadas y dependen de las especies de cianobacterias y las condiciones del proceso.

Existen varías desventajas en este proceso como son las bajas tasas de producción encontradas y la sensibilidad al O_2 por parte de la nitrogenasa y la hidrogenasa lo que hace necesario remover el O_2 producido [22].

2.6.3 Fotofermentación

En este proceso se utilizan bacterias púrpuras no sulfurosas que producen hidrógeno, catalizado por la nitrogenasa bajo condiciones de poco N_2, usando luz y compuestos reducidos, como ácidos orgánicos, que muchas veces están contenidos en sustancias de desecho, reacción 20 [23].

$$C_6\,H_{12}\,O_6 + 6H_2O \xrightarrow{Luz} 12H_2 + 6CO_2 \qquad (20)$$

Un factor clave en la fotofermentación es la intensidad de luz, ya que se ha observado que afecta tanto la velocidad de producción y el rendimiento del hidrógeno. En la fotofermentación los organismos más utilizados son del género Rhodobacter en lotes y con menor frecuencia en continuo [22]. Entre los resultados reportados más destacables de tasas de producción de hidrógeno por este microorganismo están 9 ml H_2/L cultivo h.

La ventaja de este método es que se pueden usar diferentes materiales de desecho como sustrato, además estas bacterias pueden usar un amplio espectro de energía lumínica. La desventaja es la baja eficiencia y que el oxígeno es un fuerte inhibidor para la producción de hidrógeno, por lo que el proceso se debe realizar en condiciones anaerobias.

2.6.4 Fermentación oscura

La producción de hidrógeno por este método está dada por bacterias anaeróbicas que crecen en oscuridad y usan sustratos ricos en carbohidratos. Entre los organismos que realizan este proceso se encuentran los del género Clostridium como son C. buytricum, C. thermolactium, C. pasteurianum [28]

Los subproductos de la fermentación son ácidos acético y butírico, con lo que los rendimientos prácticos de hidrógeno en la fermentación oscura están alrededor de 2 mol H_2/mol glucosa, reacciones 21 y 22 [22].

$$C_6\,H_{12}\,O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + 2CO_2 \qquad (21)$$

$$7C_6\,H_{12}\,O_6 + 6H_2 \rightarrow 6CH_3\,CH_2\,CH_2COOH + 24H_2 + 18CO_2 \qquad (22)$$

La ventaja de este método es que se pueden utilizar varias fuentes carbonadas como sustrato. Las desventajas consisten en sus bajos rendimientos y en que a medida que aumenta el rendimiento la fermentación se vuelve termodinámicamente desfavorable.

Sin embargo se ha encontrado mayores beneficios al agregar glucosa o fructosa de forma exógena, puede incrementar la producción de hidrógeno, en condiciones anaeróbicas [29], o generando estrés con condiciones aeróbicas [30].

2.6.5 Producción integrada

El metabolismo y las propiedades de los microorganismos mencionados anteriormente para la producción de H_2 apuntan a un diseño de un sistema integrado. En este proceso se busca que el hidrógeno puede ser recolectado a través de un ciclo de luz-oscuridad. [31]

Así mismo, la biomasa extraída de este proceso se puede convertir, mediante enzimas, en material celulolítico compuesto por hidrolizados de proteínas y poliglucosa, con el que se puede alimentar directamente a las bacterias anaeróbicas que se utilizan en la fermentación oscura.

Alternativamente bacterias fermentativas que contienen celulosomas pueden ser utilizadas. Por otra parte, existen estudios que han demostrado que en la producción de hidrógeno mediante fermentación oscura se puede utilizar biomasa de algas.

2.7 Procesos fotónicos:

Los procesos de disociación del agua se pueden mejorar por medio de métodos fotocatalíticos implementando la luz solar como se muestra en la figura 2.4 [12], demostrándose una eficiencia de hasta el 10% con flujos de generación de hidrógeno de hasta 1.57 μl/s/cm^2 [32]

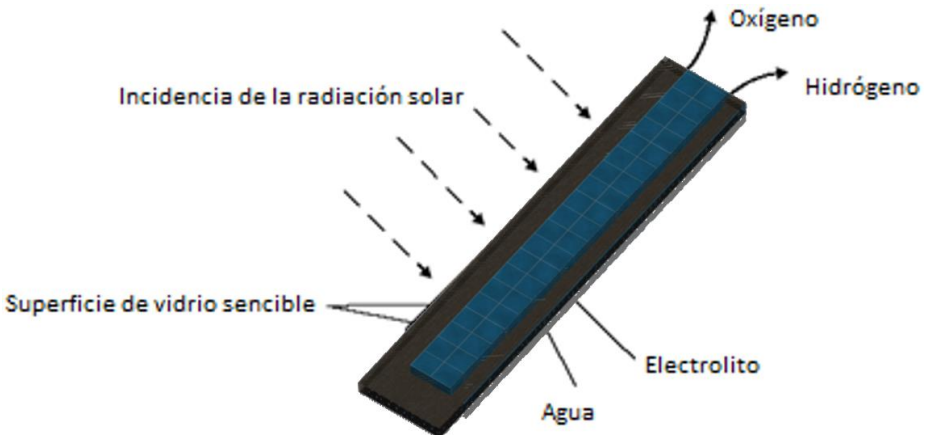

Figura 2.4 Esquema del mecanismo de fotoelectrólisis

El proceso de fotocatálisis se puede mostrar de la siguiente manera: reacciones 22 a 25

$$H_2O \rightarrow H^+ + {}^-OH \quad (22)$$
$$hv + Catalizador \rightarrow e^- + h^+ \quad (23)$$
$$4\,{}^-OH + 4\,h^+ \rightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow \quad (24)$$
$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\,H_2 \uparrow \quad (25)$$

La generación del hidrógeno combustible inicia por medio de la disociación inicial del agua [12].

2.8 Procesos nucleares:

Se han implementado radiaciones gamma sobre suspensiones acuosas de nano circonio con buenos resultados comparados con la radiólisis del agua pura. Estas radiaciones gamma son uno de los más seguros y fáciles métodos para la generación de hidrógeno a mediana escala [13], siendo similar a la utilización de residuos nucleares para la desalinización de agua de mar para obtener agua potable. Por lo tanto, la energía de rayos γ, de otro modo peligroso para la salud puede ser utilizada de forma beneficiosa para la producción de H_2.

Se ha encontrado que con la irradiación de rayos Gamma implementando zirconio (ZrO_2) cargado con vapor de agua da un mayor rendimiento de producción de H_2 debido a la transferencia de energía eficaz hacia la molécula de H_2O absorbida sobre la superficie del óxido.

Tras la interacción de los rayos γ con el zirconio se libera energía en forma de fotones excitado (excitón), y se utiliza para la ruptura de enlaces en moléculas de agua absorbidas en la superficie de óxido de circonio produciendo H_2. Además cabe destacar que el dopaje con Li^+ puede duplicar el rendimiento de H_2 [13].

2.9 BIBLIOGRAFÍA

[1]. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G., (2014) Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - A review, international journal of hydrogen energy pp 1-19

[2]. Comisariado Francés de Energía Atómica (2008) La investigación de energías renovables en francia

[3]. Heracleous E., (2011) Well-to-Wheels analysis of hydrogen production from bio-oil reforming for use in internal combustion engines, Chemical Process Engineering Research Institute (CPERI), Centre for Research and Technology Hellas (CERTH), 6th klm Charilaou Thermi, international journal of hydrogen energy 36, pp 11501-11511

[4]. Vizcaino M., (2007) Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados, Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Departamento De Tecnología Química Y Ambiental, Tesis Doctoral

[5]. Morlanés N., (2007) Obtencion de hidrógeno mediante reformado catalitico de nafta con vapor de agua, Instituto de Tecnología Química, Departamento de Química, Universidad politécnica de Valencia, Tesis Doctoral

[6]. Morales H., Torres C., (2008) Tecnologías de captura y secuestro de CO2, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Catolica De Chile.

[7]. Trop P., Goricanec D., (2015) Comparisons between energy carriers´ prodcutions for exploiting renewable energy sources, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Energy pp 1 – 7

[8]. Peng F., (2013) Investigation on hydrogen production by catalytic steam reforming of maize stalk fast pyrolysis bio-oil, School of Agricultural and Food Engineering and School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, international journal of hydrogen energy 39, pp 13962-13971

[9]. Wu C., et al., (2008) Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two stage fixed bed reactor system, Research Center for Biomass Energy, State Key Laboratory of Bioreactor Engineering, Fuel Processing Technology 89, pp 1306–1316

[10]. Gutierrez L., (2005) El hidrógeno, combustible del futuro, Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp), Vol. 99, Nº. 1, pp 49-67, 2005, V Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica, pp 49-67

[11]. Olivera F. R., (2012) Actividad y estabilidad de catalizadores para obtención de hidrógeno por oxidación parcial y reformado de etanol, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, Tesis Doctoral

[12]. Nong G., Chen Y., Zhou Z., (2015) Generation of hydrogen free radicals from water for fuels by electric field induction, Center for Sugar Engineering and Technology Research,

Guangxi University, Nanning, Guangxi, Energy Conversion and Management 105, pp 545–551

[13]. Mulder G., Hetland J., Lenaers G., (2006) Towards a sustainable hydrogen economy- Hydrogen pathways and infrastructure, International Journal of Hydrogen Energy 32, pp 1324 – 1331

[14]. Gutierrez L., (2005) El hidrógeno, combustible del futuro, V Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica; R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. Vol. 99, Nº. 1, pp 49-67, España

[15]. Lee D., et al., (2009) An economy-wide analysis of hydrogen economy in Taiwan, Renewable Energy 34, pp 1947–1954

[16]. Nie X., et al., (2014) Reaction mechanisms of CO2 electrochemical reduction on Cu(111) determined with density functinal theory, Journal of Catalysis 312, pp 108–122

[17]. Graves C., et al., (2010) Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO2 and H2O with renewable or nuclear energy, Lenfest Center for Sustainable Energy, and Department of Earth and Environmental Engineering and Fuel Cells and Solid State Chemistry Division, Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15, pp 1–23

[18]. Rosa M. F., (2003) Estudio teórico y experimental sobre la producción de hidrógeno electrolítico a partir de energía solar fotovoltaica: diseño, operación y evaluación de una planta piloto de producción de hidrógeno electrolítico de 1,2 NM3 H2/h, Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, Tesis Doctoral

[19]. Azwar M., Hussain M., Abdul-Wahab A., (2013) Development of biohydrogen production by photobiological fermentation and electrochemical processes: A review, Faculty of Engineering, University of Malaya, Renewable and Sustainable Energy Reviews 31, pp 158–173

[20]. Bedoya A., et al., (2007) Producción biológica de hidrógeno - una aproximación al estado del arte, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Dyna, Año 75, Nro. 154, pp. 137-157, ISSN 0012-7353, Medellín

[21]. Escamilla C (2011) Producción de hidrógeno y metano como biocombustibles bajo el esquema de biorrefinería, ISBN 978-607-8164-02-8, pp 526-539

[22]. Zabala M., et al., (2007) Biological Production Of Hydrogen: A Literature Survey, Universidad Nacional de Colombia, Dyna, Año 75, Nro. 154, pp. 137-157, ISSN 0012-7353

[23]. Contreras J. B., (2008) Potencial de algas verdes para la producción fotobiológica de hidrógeno, Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal, Sistema de Información Científica, Instituto Tecnológico de Santo Domingo, ISSN: 0378-7680, pp. 307-326

[24]. Allakhverdiev S., et al., (2010) Photosynthetic hydrogen production, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 11, pp 101–113

[25]. Dávila G., (2007) Producción biológica de hidrógeno por vía fermentativa - Fundamentos y perspectivas, División de Ciencias Ambientales. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, BioTecnología, Año 2007 Vol. 11 No. 3

[26]. Dutta S., (2013) A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, pp 1148–1156, India

[27]. Narasu M., Urbaniec K., (2013) International conference on advances in biological hydrogen production and applications ICABHPA 2012, Centre for Biotechnology, Institute of Science and Technology, Jawaharlal Nehru Technological University Hyderabad, Journal of Cleaner Production 52, pp 11-13

[28]. Gioannis G., et.al., (2012) A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions, Waste Management 33, pp 1345–1361

[29]. Chongsuksantikul A., et al., (2014) Hydrogen production by anaerobic dark metabolism in Synechocystis sp. strain PCC6803-GT- effect of monosaccharide in nitrate free solution, J Biochem Tech, 5(3):735-742, ISSN: 0974-2328

[30]. Bai L., Wu X., Jiang L., Liu J., and Long M., (2011) Hydrogen production by over-expression of hydrogenase subunit in oxygen-tolerant Klebsiella oxytoca HP1, International journal of hydrogen energy 37, pp 13227-13233

[31]. Singh L., Wahid Z., (2015) Methods for enhancing bio-hydrogen production from biological process: A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21, pp 70–80

[32]. Jacobsson T., et al., (2014) CIGS based devices for solar hydrogen production spanning from PEC-cells to PV-electrolyzers- A comparison of efficienciy, stability and device topology, Ångström Laboratory and Solid State Electronics Division, Uppsala University, Solar Energy Materials & Solar Cells 134, pp 185–193

[33]. Liu A., (2006) Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming, Department of Chemical Engineering, Worcester polytechnic institute, Master Thesis

Dincer I., Acar C., (2015) Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, international Journal of Hydrogen Energy 40 pp 11094 – 11111.

3. Almacenamiento de Hidrógeno

3.1 Generalidades del almacenamiento de hidrógeno

Entre los métodos de almacenar hidrógeno más seguros y económicos están: el almacenamiento subterráneo en acuíferos y el almacenamiento como hidruros metálicos. Para el almacenamiento de grandes cantidades pueden utilizarse espacios vacíos provenientes de haber guardado las reservas de petróleo, del gas natural o las cavidades resultantes de las actividades de la minería, por tanto el almacenamiento subterráneo es aconsejable a gran escala. Sin embargo el almacenamiento como hidruros metálicos es más aconsejable a pequeña escala, como por ejemplo en vehículos y en casas rurales donde se produzca el hidrógeno de forma individual a partir del sol o del viento [1].

Tabla 3.1 Eficiencias volumétricas y másicas de diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno [4]

	Densidad energética vol. Teórica [kWh/l][1]	Densidad energética vol. del contenedor [kWh/l] [2]	Fracción másica útil de hidrógeno. [%][3]	Proyección de la fracción másica útil de H_2 [%][4]
H_2 líquido (1 bar, 20 K)	2,4	1,2	6	12
H_2 comprimido (700 bar, 300 K)	1,3	1,1	4	9
Carbón activado (100 bar, 300 K)	0,6	0,2	1	2
Carbón activado (100 bar, 77 K)	1,0	0,5	4	6
Hidruros metálicos complejos	4,2	0,7	5	7
Hidruros químicos ($NaBH_4$)	3,7	1,4	6	9

1 Poder calorífico del hidrógeno respecto a su volumen (líquido comprimido) o al volumen del material de almacenaje (carbón activado e hidruros)
2 Poder calorífico del hidrógeno respecto a su volumen del sistema de almacenamiento.
3 Masa de hidrógeno contenida en el sistema respecto a la masa del sistema lleno.
4 Masa de hidrógeno contenida en el sistema respecto a la masa del sistema lleno. Proyección a 2015

Los métodos para el almacenamiento del hidrógeno usando cilindros contenedores de gas comprimido, que ha sido siempre lo más extendido, tienen baja carga útil y son caros, por lo que el progreso requiere otros métodos de almacenaje, tales como los nanotubos de carbono que están en desarrollo [2]

En la Tabla 3.1 se presenta las eficiencias volumétricas y másicas para distintas tecnologías de almacenamiento [3]. Los sistemas de mejores prestaciones desde el punto de vista del hidrógeno almacenado por unidad de peso son el hidrógeno líquido y el comprimido. Los hidruros resultan sistemas de elevada densidad energética por unidad de volumen, pero de poca masa de hidrógeno almacenada por unidad de peso, a excepción de los hidruros químicos.

3.2 Clasificación de las técnicas de almacenamiento de hidrógeno

Podemos clasificar las técnicas de almacenamiento de hidrógeno conforme a dos aspectos, el uso que del hidrógeno almacenado se va a hacer y el período de tiempo de almacenamiento:

- **De acuerdo a su uso:** Los sistemas de almacenamiento pueden ser estacionarios de tamaño variable para uso industrial y energético y sistemas de almacenamiento móvil para transporte, distribución o como combustible de reserva para máquinas motrices.

- **De acuerdo al tiempo de almacenamiento:** Los sistemas de almacenamiento pueden ser a corto, medio y largo plazo. A corto plazo para pequeñas aplicaciones se satisface usando baterías o hidruros metálicos. A medio plazo o estacional es para aplicaciones mayores y requiere cilindros a presión que contienen hidrógeno gaseoso tanto para sistemas móviles como estacionarios. A gran escala el hidrógeno líquido se ha propuesto como una manera adecuada de almacenamiento [2].

3.3 Materiales utilizados para sistemas de almacenamiento de hidrógeno

3.3.1 Almacenamiento de gas comprimido

Los cilindros contenedores a alta presión (3.000 a 10.000psi) son usados para el almacenamiento de gas comprimido, sin embargo son muy costosos. Los materiales comunes de las bombonas de almacenamiento suelen ser de acero ligero, aluminio y sus compuestos como se observa en la Tabla 3.2.

La desventaja del almacenamiento del hidrógeno como gas comprimido a alta presión es el gran volumen. Un tanque de hidrógeno a 5000psi (35MPa, 345bar) ocupa tres o cuatro veces el volumen que ocuparía un tanque de gasolina en las mismas condiciones. Esto se

debe a que el hidrógeno tiene una energía muy baja por unidad de volumen, no sólo como gas sino también como líquido [5]

Tabla 3.2. Características de los materiales de almacenamiento como gas comprimido [6]

Uso	Tipo de Material	
	2L acero, 200 bar	**147L composite, 300 bar**
	Laboratorio	Autobús
Masa de cilindro vacío, kg	3	100
Eficiencia de almacenamiento, % masa H_2	1,2	3,1
Energía específica, kWh/kg	0,47	1,2
Volumen del tanque, L	2,2	220
Masa de H_2 (kg) /L	0,016	0,014

3.3.2 Almacenamiento en Hidruros Metálicos

Representa la forma más segura de almacenar el hidrógeno, es fiable pero puede ser muy cara. La base del método consiste en que ciertos metales y aleaciones metálicas (de titanio, hierro, manganeso, níquel, cromo, y otros) tienen la propiedad de formar enlaces covalentes reversibles cuando reaccionan con el hidrógeno, formando lo que se conoce como hidruros metálicos a través de una reacción reversible fácilmente controlable. La ecuación general es la siguiente: reacción 1.

$$M + H_2 \rightarrow MH_2 \qquad (1)$$

Los hidruros de metal se descomponen cuando se calientan liberando el hidrógeno. El hidruro se forma sometiendo un determinado metal a una presión elevada de hidrógeno, lo que ocasiona que el metal, como si fuera una esponja, atrape átomos de hidrógeno en su estructura cristalina. Basta luego disminuir la presión exterior para que el metal libere el hidrógeno.

Los hidruros tienen la importante propiedad de que pueden utilizarse para almacenar hidrógeno durante muchos ciclos de asociación-disociación, sin que disminuya su capacidad de almacenamiento. Los tanques de metal-hidruro, por tanto tienen en su interior una aleación capaz de absorber hidrógeno, el cual más tarde se recupera aportando calor. Los hidruros metálicos llevan una proporción del 1-7% en peso de hidrógeno [6].

La Tabla 3.3 recoge los principales tipos de hidruros que se pueden emplear para almacenar hidrógeno. El elemento A normalmente es una tierra rara o un metal alcalino y

tiende a formar un hidruro estable. El elemento B suele ser un metal de transición y sólo forma hidruros inestables.

Tabla 3.2 Principales familias de hidruros metálicos para almacenar hidrógeno [7]

Compuesto intermediario	Hidruros
AB_5	$LaNi_5H_6$
AB_2	$ZrV_2H_{5,5}$
AB_3	$CeNi_3H_4$
A_2B_7	Y_2Ni_3
A_6B_{23}	$Ho_6Fe_{23}H_{32}$
AB	$TiFeH_2$
A_2B	Mg_2NiH_4

El uso de este seguro y eficiente sistema de almacenamiento depende de identificar un metal con suficiente capacidad de adsorción operando en el rango apropiado de temperatura. Más de 200 aleaciones diferentes se han estudiado siendo las más adecuadas las del grupo V de los metales de transición, tanto por su capacidad de almacenamiento como por su precio, su no decrepitación y la baja temperatura que se necesita para disociar el hidruro. Otros compuestos orgánicos que pueden liberar hidrógeno por reacciones de reformado pueden ser considerados también como hidruros, tal es el caso del metano, el metanol y el metilciclohexano.

La alta capacidad de los hidruros metálicos requiere altas temperaturas (300-350 °C) para liberar hidrógeno. Así el hidrógeno puede almacenarse en forma de hidruro a altas densidades por simple compresión, se almacena generalmente a presiones entre 3 y 6 MPa. Ciertos metales apropiados permiten espacios donde los átomos de hidrógeno pueden situarse. El calentamiento del hidrógeno libre, cuando ocurre la adsorción del hidrógeno, tiene que eliminar el hidruro almacenado para evitar producir daño sobre los contenedores de almacenamiento.

El problema de los tanques de metal-hidruro es doble: además de necesitar el aporte de energía para recuperar el hidrógeno, como se ha dicho, el rendimiento de los mismos no es del 100%, es decir, no es recuperable todo el hidrógeno que se introduce en los mismos.

3.3.3 Almacenamiento en estructuras nanocarbonadas de gran área superficial

El hidrógeno puede almacenarse bajo presión en una superficie de grafito superactivado altamente poroso, donde las moléculas de gas son adsorbidas por las microfibras en proporción de un gramo de hidrógeno por cada dos de carbono. Los adsorbentes mejores

para almacenar hidrógeno son los nanocarbonos, incluyendo los nanotubos, nanofibras y carbones superactivados o fibras de carbones superactivados.

Las nanofibras de carbono podrían proporcionar la tecnología necesaria, puesto que pueden almacenar de forma segura altos volúmenes de hidrógeno y liberarlo cuando exista demanda. El sistema de nanotubos de carbono (CNT's) consiste en introducir en una cámara a presión nanotubos de carbono donde posteriormente se introduce hidrógeno, cuando se deja salir el hidrógeno se aprecia una disminución del mismo de la que se deduce que la diferencia es la cantidad que ha quedado en los nanotubos [5].

Otros materiales que presentan gran área superficial son:

- Zeolitas: aluminosilicatos complejos de gran área superficial. La ciencia para capturar gases que contienen H_2 es bien conocida.
- MOFs: estructuras de óxidos de cinc con anillos bencénicos. Esto materiales tienen un área superficial extremadamente grande, son muy versátiles y permiten modificaciones estructurales.

Este sistema de almacenamiento es ligero, poroso y tiene alta resistencia mecánica, por tanto en términos de su capacidad de almacenamiento, las nanoestructuras de carbono, gracias a su baja masa y su alta capacidad de adsorción, se presentan como las más eficientes en comparación con el grafito de gran área superficial (25% extra a temperaturas bajas). Este sistema puede permitir almacenar densidades dobles que las que actualmente se obtienen con tanques de hidrógeno líquido.

3.3.4 Almacenamiento en microesferas de vidrio

Es posible almacenar hidrógeno a alta presión en esferas de vidrio huecas con un diámetro que oscila entre 25 a 500 micrones, conocidas como microesferas de vidrio. Figura 3.1

Las microesferas se llenan con hidrógeno a temperaturas entre 200 a 400 °C, la alta temperatura hace permeables las paredes y el gas llena las esferas. Al ser enfriadas hasta temperatura ambiente, el hidrógeno es atrapado y puede ser liberado por medio del calentamiento de las esferas, o siendo aplastadas, sin embargo esta opción imposibilita su reciclado [8].

El proceso de carga del hidrógeno se realiza aprovechando la permeabilidad del hidrógeno a alta presión (350-700 bar). Los principales problemas que presenta esta técnica son la baja densidad volumétrica y las altas presiones de llenado (Agencia Internacional de la Energía, 2010).

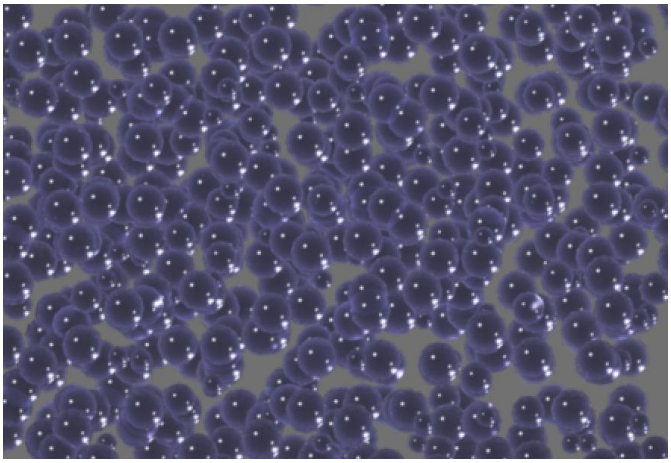

Figura 3.1 Representación de microesferas de vidrio para almacenar hidrógeno

Las microesferas de cristal dejan escapar lentamente el hidrógeno a la temperatura ambiente. Sin embargo, existen algunas ventajas claras. Las microesferas de cristal tienen el potencial de ser intrínsecamente seguras y almacenan H_2 a una presión relativamente baja. Esto permite costos bajos del envase. La ventaja técnica significativa es la densidad demostrada del almacenaje de 5,4 % peso H_2.

3.3.5 Almacenamiento en Hidruros líquidos

Estos compuestos químicamente tienen la capacidad de unir hidrógeno, tales como el metilciclohexano, el amoníaco, el metanol, etc. La ventaja de este método es su almacenamiento durante largos períodos en condiciones más o menos estables.

Sin embargo, podría ser posible almacenar hidrógeno en forma estacional, en volúmenes comparativamente pequeños y sólo con hidrogenación o deshidrogenación pero sin pérdidas de almacenaje.

La desventaja en aplicaciones de automóviles es la necesidad de deshidrogenación que requeriría una unidad de deshidrogenación a bordo del vehículo causando un peso muerto adicional. También la sustancia del portador del hidrógeno (tolueno en el caso del metil-ciclohexano) tiene que ser recogida y reciclada para la hidrogenación, representando más peso adicional.

3.3.6 Almacenamiento en Esponja de hierro

Durante el proceso de carga se produce la reducción de Fe_3O_4 por hidrógeno o monóxido de carbono, liberando vapor de agua o dióxido de carbono y dando Fe como producto.

Cuando ocurre la descarga del almacenamiento, el vapor de agua se introduce y limpia el gas hidrógeno húmedo obtenido de la reacción de oxidación.

La ventaja de este proceso es que los gases ricos en hidrógeno obtenidos de hidrocarburos y usados para almacenar no necesitan una reacción de rotación (cambio) u oxidación selectiva. Otra ventaja es su bajo y su aceptable peso (mitad que el de hidruros, doble que el del H_2 almacenado presurizado) a los niveles de operación de presión atmosférica [5].

3.3.7 Almacenamiento como hidrógeno líquido

Comúnmente llamado LH_2, es el único método utilizado actualmente de manera regular para almacenar grandes cantidades de hidrógeno. El gas es enfriado hasta convertirse en líquido, por ello es denominado líquido criogénico.

Hay diversas etapas implicadas en el proceso. El gas primero se comprime, y después se enfría hasta 20.38 K (252.77°C) utilizando nitrógeno líquido obtenido de una planta auxiliar [9], luego la alta presión se utiliza para un posterior enfriamiento expandiéndolo a través de una turbina.

El contenedor de hidrógeno es un gran termo, fuertemente reforzado; donde el hidrógeno líquido se evaporará lentamente, y la presión en el contenedor normalmente se mantiene por debajo de los 3 bares, aunque algunos contenedores más grandes pueden soportar presiones más altas [6].

Los tanques que almacenan hidrógeno líquido, tienen un aislamiento al vacío entre la pared interna y externa del tanque; los de gran volumen tienen generalmente aislante de perlite, los de tamaño medio y pequeño, y los tanques móviles tienen un vacío súper aislado que consiste en 30 capas de aluminio separadas por una especie de hojas o esteras plásticas [5].

Como principal ventaja, el hidrógeno líquido ofrece su densidad energética por unidad de volumen (muy superior a la del hidrógeno gaseoso) incluso a relativamente bajas presiones.

Todo el tiempo son necesarios procedimientos especiales para controlar las proporciones de los dos tipos de moléculas de hidrógeno, conocidas como orto-hidrógeno (con spin paralelo) y para-hidrógeno (con spin antiparalelo).

Al no hacerse de esta manera; en los tanques de distribución y almacenamiento el orto-hidrógeno espontáneamente podría convertirse en para-hidrógeno en un período de días o semanas (el hidrógeno normal está compuesto de tres cuartas partes de ortohidrógeno y una cuarta parte de para-hidrógeno), liberándose suficiente calor para vaporizar la mayoría del líquido. Por lo que para este almacenamiento son necesarios unos tanques súper aislados a baja presión, con objeto de evitar que el hidrógeno pase a vapor, lo que puede ocurrir si se aumenta demasiado la presión dentro de los recipientes.

Esta forma de almacenarlo, presenta los inconvenientes de ser un procedimiento caro que requiere mucha energía y unos equipos especiales de aislamiento.

Por un lado los tanques criogénicos de almacenamiento que hay que usar son eficientes pero caros, y por otro además hay un costo significativo asociado con la licuefacción del hidrógeno, porque la obtención del hidrógeno es un proceso altamente consumidor de energía.

El hidrógeno almacenado como líquido es más caro que como gas, sin embargo los tanques de almacenamiento son mucho menos costosos que los usados para almacenarlo como gas y la reducción de espacio que requiere el LH_2 comparado con el hidrógeno gaseoso hace que su uso sea su opción atractiva en muchos casos.

Otro inconveniente del hidrógeno líquido es que tiene una energía muy baja por unidad de volumen, aproximadamente una tercera parte de la que tiene el gas natural o la gasolina y una cuarta parte del equivalente en volumen del metano, por tanto el hidrógeno ocupa más espacio que el equivalente en energía de otros combustibles. También ocurre así con el hidrógeno como gas, pero el hidrógeno almacenado líquido ocupa menos espacio que como gas [5]

3.4 BIBLIOGRAFÍA

[1]. Hwang H., and Varma A., (2014) Hydrogen storage for fuel cell vehicles, Current Opinion in Chemical Engineering 2014, 5:42–48

[2]. Guervós M., (2013) Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno, [Documento en Línea] Disponible: http://estherguervos.galeon.com/4alm.pdf [Consulta: 2015, Junio 26]

[3]. HFP (2005) European Hydrogen & Fuel Cell technology platform, Strategic research agenda

[4]. Linares J., Moratilla B., (2007) El hidrógeno y la energía, Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas, Colección- Avances de ingeniería

[5]. Zabala M., et al., (2007) Biological Production Of Hydrogen: A Literature Survey, Universidad Nacional de Colombia, Dyna, Año 75, Nro. 154, pp. 137-157, ISSN 0012-7353

[6]. ETSI. (2009). Aprovechamiento de recursos energéticos renovables no integrables en la red eléctrica: El caso de la producción de Hidrógeno.

[7]. Jain I., Jain P., and Jain A., (2010) Novel hydrogen storage materials - A review of lightweight complex hydrides, Centre for Non-Conventional Energy Resources, University of Rajasthan, Journal of Alloys and Compounds 503, pp 303–339

[8]. Riis, T., Hagen, E. F., Vie, P. J., & Ulleberg, Ø. (2006). Hydrogen production R&D: Priorities and Gaps. International Energy Agency (IEA)

[9]. Guervós M., (2013) Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno, [Documento en Línea] Disponible: http://estherguervos.galeon.com/4alm.pdf

4. Capítulo Modelamiento y Simulación de Algunos Procesos de Producción de Hidrógeno

4.1 Introducción

Las facilidades que puede brindar el uso de software especializado y encaminado a la simulación de procesos; enfocados tanto para la producción como para el almacenamiento de hidrógeno, es una herramienta muy útil y de gran acogida entre los investigadores; ya que genera una disminución de los costos y la mano de obra necesaria para representar un modelo específico, y poder analizar de una forma más rápida los datos obtenidos.

Un ahorro en el tiempo, y en el costo de los materiales se hace muy ventajoso a la hora de investigar acerca de procesos en desarrollo y en los cuales se implementan materiales y elementos como el paladio, que pueden llegar a tener un gran costo.

4.2 Simulación de Generación de Hidrógeno por electrólisis del agua a alta temperatura

Por este método se logra una conversión entre el 45 y el 50%. El electrolizador se encuentra a una presión de 4 MPa y dentro de él se lleva a cabo la reacción de electrólisis. Los productos de la reacción salen mezclados con vapor de agua como se muestra en la ecuación 1 [1].

$$2H_2O + electricidad \rightarrow H_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \qquad (1)$$

4.2.1 Modelado matemático del electrolizador

El modelado matemático del electrolizador se realiza a partir del balance de masas de agua e hidrógeno: Ecuaciones 2 y 3

Para el vapor de agua

$$\frac{dM_{va}}{dt} = F_{vae} - \left(F_{Hg} + F_{Og}\right) - F_{vas} \qquad (2)$$

Para el hidrógeno

$$\frac{dM_H}{dt} = F_{He} + F_{Hg} - F_{Hs} \quad (3)$$

Donde:

F_{vae} = flujo de vapor de agua que entra al electrolizador
F_{Hg} = flujo de hidrógeno generado por la electrólisis
F_{Og} = flujo de oxígeno generado por la electrólisis
F vas = flujo de vapor de agua que sale del electrolizador
F_{He} = flujo de hidrógeno que entra al electrolizador
F_{Hs} = flujo de hidrógeno que sale del electrolizador

Para poder determinar cuánto hidrógeno se puede generar a partir de la electrolisis de 1 kg de vapor de agua, se calcula la fracción en peso de cada uno de los elementos del agua: Ecuaciones 4 y 5

Para el hidrógeno

$$X_{H2} = \frac{m\,(H_2)}{m\,(H_2)+m\,(0{,}5\,H_2)} = \frac{2}{2+16} = \frac{1}{9} \quad (4)$$

Para el oxígeno

$$X_{O2} = \frac{m\,(0{,}5\,O_2)}{m\,(H_2)+m\,(0{,}5\,O_2)} = \frac{16}{2+16} = \frac{8}{9} \quad (5)$$

La cantidad de hidrógeno que se produce en el proceso de electrólisis depende de la cantidad de energía eléctrica suministrada y de la temperatura con que entra el vapor de agua al electrolizador.

La Figura 4.1, muestra la relación entre la temperatura del vapor de agua y la cantidad de energía requerida para producir 1 kg de hidrógeno [2]. A partir de esta, podemos determinar la relación entre la temperatura del vapor de agua y la cantidad de energía requerida para producir un kilogramo de hidrógeno.

La ecuación 6 y 7 para aproximar esta relación se muestran a continuación:

Para fase líquida

$$\dot{Q}(T) = -0.008T + 13{,}5\ \left[\frac{MW\,.s}{kg}\right] \quad (6)$$

Para la fase vapor

$$\dot{Q}(T) = -0.003T + 12{,}8\ \left[\frac{MW\,.s}{kg}\right] \quad (7)$$

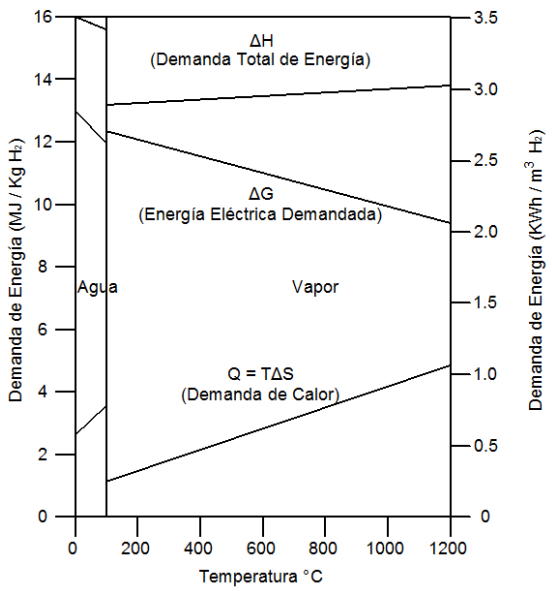

Fig. 4.1. Demanda de energía eléctrica por Kg de H_2 producido en función de la temperatura [2]

4.2.2 Cálculo de los flujos de entrada y salida del electrolizador

La cantidad de vapor de agua e hidrógeno que entran al electrolizador determina la producción de hidrógeno y oxígeno que salen de éste. La proporción de 50-50% de hidrógeno y agua que entran al sistema producen una razón de salida agua-hidrógeno de 25-75%.

El balance de masas en el electrolizador, ecuaciones 2 y 3, en estado estacionario puede escribirse en términos de fracciones de peso, como sigue:

$$X_{vas} = X_{vae} - (X_{Hg} + X_{Og}) \quad (8)$$

$$X_{vas} = X_{He} + X_{Hg} \quad (9)$$

Donde X_{vas} y X_{Hs} son las fracciones en peso de vapor de agua e hidrógeno que salen del electrolizador, X_{vae} y X_{He} son las fracciones en peso del vapor de agua e hidrógeno que entran al electrolizador. X_{Hg} y X_{Og} son las fracciones en peso de hidrógeno y oxígeno generados a partir de la electrólisis.

De las ecuaciones 4 y 5 tenemos que una fracción de oxígeno equivale en peso a ocho fracciones de hidrógeno, por lo que la ecuación 8 puede escribirse como:

$$X_{vas} = X_{vae} - \left(X_{Hg} + 8X_{Hg}\right) = X_{vae} - 9X_{Hg} \quad (10)$$

Además de que la proporción en peso de vapor de agua a hidrógeno, a la entrada y salida del electrolizador, es:

$$X_{vas} = 3X_{Hs} \quad (11)$$
$$X_{vae} = 9X_{He} \quad (12)$$

Sustituyendo 10 y 11 en la ecuación 12, y despejando la fracción de vapor de agua a la salida del electrolizador, tenemos:

$$X_{vas} = 3\left(\frac{1}{9X_{vae}} + X_{Hg}\right) = \frac{X_{vae} + 9X_{Hg}}{3} \quad (13)$$

Igualando esta fracción de vapor de agua a la salida del electrolizador con la ecuación 10:

$$\frac{X_{vae} + 9X_{Hg}}{3} = X_{vae} - 9X_{Hg} \quad (14)$$

Realizando las operaciones, obtenemos:

$$X_{vae} + 9X_{Hg} = 3X_{vae} - 27X_{Hg} \quad (15)$$
$$9X_{Hg} + 27X_{Hg} = 3X_{vae} - X_{vae} \quad (16)$$
$$36X_{Hg} = 2X_{vae} \quad (17)$$
$$X_{Hg} = \frac{1}{18X_{vae}} \quad (18)$$

Para generar 1 Kg/s de hidrógeno se requieren suministrar 18 Kg/s de agua al electrolizador.

4.2.3 Transferencia de calor

La mezcla de vapor de agua e hidrógeno que entra al electrolizador debe tener una temperatura de 827 °C, por lo que se introduce a un intercambiador de calor donde recibe energía de una fracción de flujo de helio.

El calor necesario para aumentar la temperatura de la mezcla es:

$$Q_{cal} = \frac{1}{\eta}[F_{mezcla}\, CP_{mrz}\,(T_{me} - T_{mrz2})] = \frac{1}{0{,}98}\left[\left(\frac{133{,}33\ kg}{s}\right) * (3{,}516)(827 - 520{,}1\right] = 146807{,}3\ KW \quad (19)$$

Por lo que la cantidad de helio que se debe emplear para calentar la mezcla es:

$$F_{He} = \frac{Q_{cal}}{h_{hex} - h_{hee}} \quad (20)$$

Donde las entalpías de entrada y salida del helio al intercambiador son las correspondientes a las temperaturas de salida y entrada, 900 °C y 486 °C, respectivamente. Por lo tanto se requieren:

$$F_{He} = \frac{1468807{,}3\ KW}{(6118{,}9-3970{,}6)\frac{KJ}{kg}} = 68{,}37\frac{Kg}{sec}\ de\ Helio \tag{21}$$

4.1.4 Potencia eléctrica consumida en la electrólisis

En condiciones nominales se produce 301 MW térmicos con una eficiencia del 48 % (144.4 MW eléctricos). La potencia eléctrica generada corresponde a:

$$W_{elec} = 0{,}48\ \frac{\frac{70Kg}{s}}{\frac{140Kg}{s}} = (301MW) = 72MWe \tag{22}$$

Además a esta cantidad de potencia eléctrica hay que restarle la consumida en la compresión, por lo que la electricidad disponible para la electrolisis es:

$$PE_{electrolisis} = W_{elec} - W_{e-comp} = 72MW - 3{,}43MW = 68{,}57MW \tag{23}$$

4.1.5 Flujo Hidrógeno Total Producido

De la ecuación 7 tenemos que para una temperatura de vapor de agua de 827 °C se requieren:

$$\dot{Q}(T) = -0{,}003(827) + 12{,}8 = 10{,}319MW\ por\ \frac{Kg}{seg} de\ H_2\ generado \tag{24}$$

Por lo que a partir de la energía disponible se pueden producir:

$$F_{H2g} = \frac{W_{elec}-W_{e-comp}}{\dot{Q}} = \frac{68{,}57}{10{,}319} = 6{,}64\frac{Kg}{seg} \tag{25}$$

4.1.6 Resultados de la simulación

El análisis realizado anteriormente nos permite conocer si el proceso de producción de hidrógeno a modelar, a partir de las ecuaciones y metodología propuesta, cumple con las características de diseño, lo cual es importante ya que requerimos que el simulador se comporte lo más acorde con la realidad.

El valor obtenido de hidrógeno producido es prácticamente el mismo que se propuso al inicio del análisis por lo que cuantitativamente y cualitativamente éste es correcto. Además debido a que los perfiles de temperatura y por consiguiente los valores de las entalpías obtenidas son coherentes con la realidad, podemos considerar que el desarrollo propuesto

para el módulo de simulación para la producción de hidrógeno por medio de electrolisis de alta temperatura es aceptable [3]

El flujo de hidrógeno producido, a partir del simulador, es de 6.64 Kg/seg a una temperatura de 230 ° C y a 4 MPa de presión.

4.3 Simulación de la descomposición de H_2SO_4 en el ciclo sulfuro-yodo en la producción de hidrógeno

El ciclo originalmente propuesto por General Atomics (SI o IS) es superior a otros ciclos en términos de eficiencia y operatividad térmica; éste ciclo comprende tres pasos: la generación de la reacción bunsen, descomposición del ácido sulfúrico, y descomposición del yoduro; como se observa en la Figura 4.2.

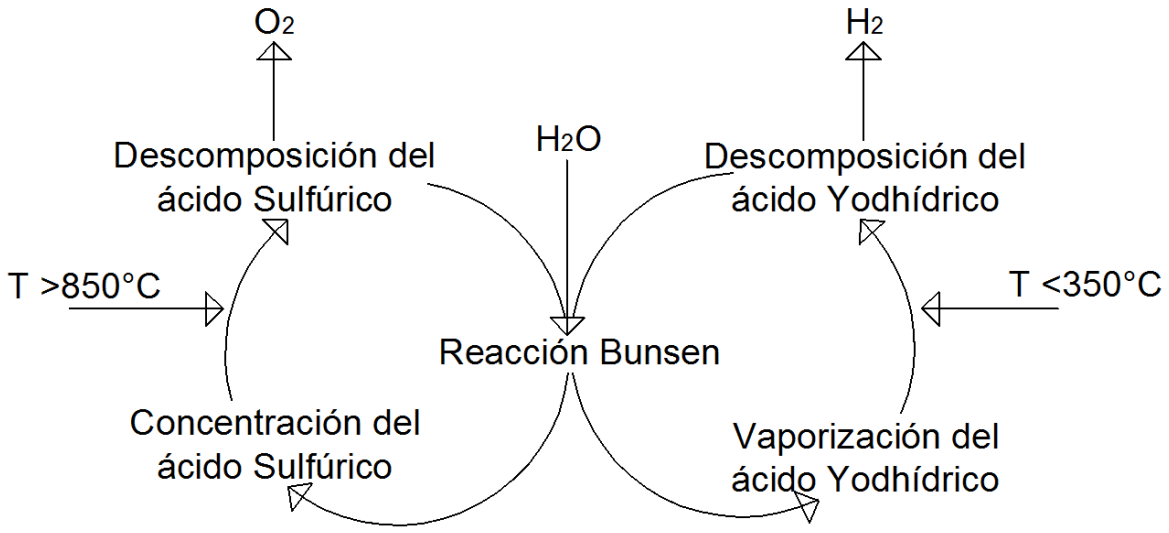

Fig. 4.2. Representación Ciclo Sulfuro-Yodo

La tasa de disociación de SO_3 es muy baja a temperaturas menores a 1100 K

La disociación del trióxido de azufre a partir del ácido sulfúrico se puede realizar por medio de electrólisis conduciendo a un máximo de temperatura de operación que puede oscilar entre 773 K y 823 K; para poder adquirir esta temperatura se usa energía nuclear como el más promisorio de los métodos.

De acuerdo a la composición elemental y la estructura; la catálisis puede ser realizada por medio del uso de metales nobles como el platino, óxidos de metales de transición, óxidos complejos metálicos y aleaciones intermetálicas.

4.3.1 Descripción del modelo

El módulo de equilibrio es la minimización de la energía de Gibbs. Éste módulo calcula la concentración de especies químicas donde específicos elementos o compuestos reaccionan parcialmente para alcanzar el equilibrio químico.

El reactor de agitación perfecta (PSR) puede asumir una cámara aislada con flujo de alimentación y un flujo de producto. Después de formar los productos en el reactor, la alimentación es infinitamente mezclada instantáneamente. Las paredes de la cámara no son catalíticas, y el flujo a través del reactor es caracterizado por un tiempo de residencia.

El balance de masa y energía es el siguiente:

Balance de masa:

$$\dot{m}(Y_k - Y_k^*) - \acute{\omega}_k V W_k = 0 \qquad (k = 1,2,\dots,K) \qquad (26)$$

Balance de energía:

$$\dot{m} \sum_{k=1}^{K} (Y_k h_k - Y_k^* h_k^*) + Q = 0 \qquad (27)$$

Donde $\dot{m}$ es la tasa o flujo de masa; Y_k y Y_k^* son las fracciones de las especies en la entrada y salida del reactor, respectivamente; $\acute{\omega}_k$ es la tasa de generación molar de productos; W_k es el peso molecular de las especies; V es el volumen de la cámara; h_k y h_k^* son las entalpías de las especies en el entrada y la salida del reactor respectivamente; Q es la tasa de calentamiento o enfriamiento del reactor y K es el número de reactantes. [4]

4.3.2 Mecanismo de reacción

Un mecanismo cinético puede envolver 11 reactantes y 27 reacciones por medio de CHEMKIN describiendo la disociación de una mezcla gaseosa SO_3 – H_2O usando la expresión modificada de Arrhenius, en el modelo, implementando los coeficientes entre 100 y 1400 K, dados en Kinetics Database of the National Institute of Standard and Technology (http://kinetics.nist.gov/).

4.3.3 Resultados y discusión

La descomposición homogénea de H_2SO_4-SO_3 en fase vapor fue realizada en un reactor de flujo pistón (PFR), mezclados homogéneamente en una dirección radial y no axial; el rango de concentración de ácido sulfúrico se encuentra en el rango de 57% a 92.5%.

La tasa inicial entre H_2O/SO_3 promueve moderadamente la conversión de SO_3. Éste fenómeno no solo es verdadero para procesos en estado de equilibrio sino también para las reacciones de descomposición

A temperaturas menores a los 1000K la tasa de conversión de SO_3 fue cercana a 0 y alcanza un valor cerrado de 100% a 1450K; la tasa de conversión de SO_3 incrementa rápidamente como incrementa la temperatura. Además, una excesiva baja concentración de ácido sulfúrico promueve una baja eficiencia del ciclo de SI.

Se considera el tiempo de residencia como un factor importante en los procesos de descomposición cinética; además un decremento significativo de SO_3, con incremento de la temperatura.

Al mantener una temperatura fija, la tasa de conversión de SO_3 incrementa con la reducción de la presión.

Finalmente los modelos muestran que los óxidos complejos metálicos son los más promisorios para la catálisis de la descomposición de SO_3 [4]

4.4 Modelo cinético del reformado de etanol con vapor

La simulación del comportamiento de un reactor químico mediante el uso de un modelo cinético de reacción permite predecir el desempeño a diferentes condiciones de operación con anterioridad a su construcción y montaje, lo cual se constituye en una ventaja durante la toma de decisiones de diseño. Bajo esta consideración se hace importante elaborar un modelo capaz de predecir el desempeño del reformado de etanol con vapor facilitado con un catalizador Co/ZrO_2.

En base al mecanismo de reacción, se constituye un modelo cinético que represente los resultados experimentales obtenidos; con las siguientes reacciones: Tabla 4.1

Tabla 4.1 Identificadores para las reacciones a usar en la elaboración del modelo cinético.

Reacción	Identificador
$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$	Reacción 1
$2CH_3CHO \leftrightarrow CH_3COCH_3 + CO + H_2$	Reacción 2
$CH_3COCH_3 + H_2O \leftrightarrow 2CH_4 + CO_2$	Reacción 3
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Reacción 4
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Reacción 5

Para cada reacción se elaboró un modelo cinético siguiendo un mecanismo LHHW [5], para cada reacción se obtuvo una expresión: ecuaciones 30 a 34

$$r_1 = \frac{k_{ST1}k_A\left(y_A - \frac{y_C y_H}{k_1}\right)}{(1+k_A y_A + k_C y_C + k_H y_H)^2} \quad (28)$$

$$r_2 = \frac{k_{2r2}k_C\left(y_C - \frac{y_O y_P y_H}{k_2}\right)}{(1+k_C y_C + k_D y_D + k_F y_P + k_H y_H)^2} \quad (29)$$

$$r_3 = \frac{k_{Sr3}k_D k_B\left(y_D y_B - \frac{y_E y_G}{k_3}\right)}{(1+k_D y_D + k_B y_B + k_E y_E + k_G y_G)^2} \quad (30)$$

$$r_4 = \frac{k_{ST4}k_E k_B\left(y_E y_B - \frac{y_F y_H}{k_4}\right)}{(1+k_E y_E + k_B y_B + k_F y_F + k_H y_H)^2} \quad (31)$$

$$r_5 = \frac{k_{gT5}k_F k_B\left(y_F y_B - \frac{y_G y_H}{k_5}\right)}{(1+k_F y_F + k_B y_B + k_G y_G + k_H y_H)^2} \quad (32)$$

Dónde:
R_i es la velocidad de reacción i (mol/kg cat. h) con i=1, 2, 3, 4,5
K_{sri} es la constante cinética para la reacción i (mol/kg cat. h) con i=1, 2, 3, 4,5
K_i es la constante de equilibrio para la reacción i con i=1, 2, 3, 4,5
y_j es la fracción molar de cada especie, con j= A (etanol), B (agua), C (acetaldehido), D (acetona), E (metano), F (CO), G (CO_2), H (H_2).
K_j es la constante de adsorción de cada especie, con j= A (etanol), B (agua), C (acetaldehido), D (acetona), E (metano), F (CO), G (CO_2), H (H_2).

Complementariamente, los balances molares para cada una de las especies presentes (necesarios para la estimación de los parámetros contenidos en las ecuaciones de velocidad) son: ecuaciones 33 a 40

$$\frac{dy_A}{d\theta} = r_1 \quad (33)$$

$$\frac{dy_B}{d\theta} = r_3 - r_4 - r_5 \quad (34)$$

$$\frac{dy_C}{d\theta} = r_1 - 2r_2 \quad (35)$$

$$\frac{dy_D}{d\theta} = r_2 - r_3 \quad (36)$$

$$\frac{dy_E}{d\theta} = 2r_3 - r_4 \quad (37)$$

$$\frac{dy_F}{d\theta} = r_2 + r_4 - r_5 \quad (38)$$

$$\frac{dy_G}{d\theta} = r_3 + r_5 \quad (39)$$

$$\frac{dy_H}{d\theta} = r_1 + r_2 + 3r_4 + r_5 \quad (40)$$

Dónde:
Θ es el tiempo espacial total W/F (kg cat. h/kmol alimento)

Los valores de las constantes de equilibrio para cada reacción se calcularon con ayuda del software Aspen-HYSYS 7.1 usando un reactor de equilibrio. Las constantes cinéticas y de

adsorción se estimaron mediante un algoritmo de ajuste de parámetros usando la técnica de mínimos cuadrados. Este se programó con el software GAMS® empleando optimización no lineal y utilizando el solver conopt para cada una de las temperaturas evaluadas: 700, 675 y 650 C.

El problema de optimización se describe por medio de las siguientes ecuaciones, 41 a 45:

$$min \sum k \left(R_{j(Exp)} - R_{j(Cal)}\right)^2 \quad (41)$$

$$s.a.: \frac{dy_i}{d\theta} = R_j = \sum jajrj \quad (42)$$

$$R_j = \frac{k_{sri} \Pi k_{j(reactivos)} (\Pi y_{j(reactivos)} - \Pi y_{j(productos)} / k_i)}{(1 \sum kjyj)^2} \quad (43)$$

$$k_{sri} > 0 \quad (44)$$

$$k_j > 0 \quad (45)$$

Dónde:

R_j (exp) y (cal) son las velocidades de reacción experimentales y calculadas para cada una de las sustancias involucradas j.
d_j es el coeficiente estequiométrico de la especie j en la reacción i.

Tabla 4.2 Parámetros calculados para el modelo cinético desarrollado de reformado de etanol con vapor.

Constante	Parámetros Arrhenius	
	Factor pre-exponencial	Energía de activación (J/mol)
K_1	3,4439 X 10^6	-7,5305 X 10^4
K_2	5,8947 X 10^5	-1,2653 X 10^4
K_3	4,6594 X 10^5	-7,5802 X 10^4
K_4	5,8812 X 10^{12}	-2,1822 X 10^5
K_5	1,8173 X 10^{-2}	-3,6389 X 10^4

Cada una de las constantes cinéticas, de adsorción y equilibrio se descompusieron en función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Los valores de los parámetros encontrados se muestran en la tabla 4.2 y 4.3.

Los valores obtenidos de energía de activación para las reacciones del sistema bajo estudio están en concordancia, en cuanto a orden de magnitud, con los reportados en la literatura por algunos autores como el caso de [6] que obtuvieron un valor de 149 kJ/mol para la reacción global de reformado de etanol con vapor evaluada en un rango de temperatura de 220 a 280°C sobre un catalizador de Raney niquel recubierto de cobre; [7] que encontraron valores de 2,07x105 J/mol y 1,44x105 J/mol para el reformado de etanol con vapor mediante reacciones globales de reformado con una y tres moléculas de agua

probadas a temperatura entre 550 y 650°C sobre un catalizador Ni(II)-Al(III) LDH o [8] quienes determinaron valores de 5,58x105 J/mol, 4x105 J/mol para el reformado de etanol con vapor, reformado de metano y desplazamiento de agua, respectivamente, llevadas a cabo a temperaturas entre 375 y 660°C sobre un catalizador Rh/CeO_2 utilizando un reactor de microcanales.

Tabla 4.3. Parámetros estimados para el modelo cinético desarrollado de reformado de etanol con vapor.

Parámetros Arrhenius			
Constante	**Factor pre-exponencial**	**Energía de activación**	Desviación
K_{sr1}	3,4826 X 10^{12}(mol/kg cat. h)	-2,0454 X 10^5	1,18%
K_{sr2}	2,1414 X 10^9(mol/kg cat. h)	-6,6628 X 10^4	4,80%
K_{sr3}	1,4584 X10^{15}(mol/kg cat. h)	-1,4015 X 10^5	0,93%
K_{sr4}	5,6494 X 10^{29}(mol/kg cat. h)	-5,5161 X 10^5	4,50%
K_{sr5}	2,257 X10^{29}(mol/kg cat. h)	-6,9079 X 10^5	3,98%
K_A	8,0462 X 10^5	-1,2699 X 10^5	4,51%
K_B	1,0407 X 10^{10}	-2,2222 X 10^5	4,25%
K_C	1,7541 X 10^{29}	-8,5832 X 10^5	2,89%
K_D	8,2065 X10^{29}	5,8505 X 10^5	4,34%
K_E	1,5011 X 10^{29}	-1,6044 X 10^6	4,95%
K_F	1,3796 X 10^{10}	-1,852 X 10^5	3,59%
K_G	1,9747 X 10^{26}	-4,0942 X 10^5	1,06%
K_H	2,0685 X10^5	-1,172 X 10^5	0,82%

4.4.1 Validación

El modelo cinético se compara con datos experimentales obtenidos a 700°C para una relación molar de alimento agua: etanol de 4. Estos datos se comparan con los resultados de la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, el cual representa el balance molar del proceso, usando la función ode45 del software MATLAB R2010a. Las condiciones iniciales ingresadas fueron las mismas usadas durante la experimentación destinada para fines de validación: composición agua-etanol en fracción molar: 0,8 y 0,2.

Según la Figura 4.3 se observa un buen grado de concordancia entre los valores predichos por el modelo y los medidos experimentalmente. Los porcentajes de error para cada variable se encuentran en la Figura 4.4, donde puede verse que todos se encuentran por debajo del 10% indicando que los valores calculados con el modelo representan apropiadamente a los datos experimentales obtenidos para el sistema.

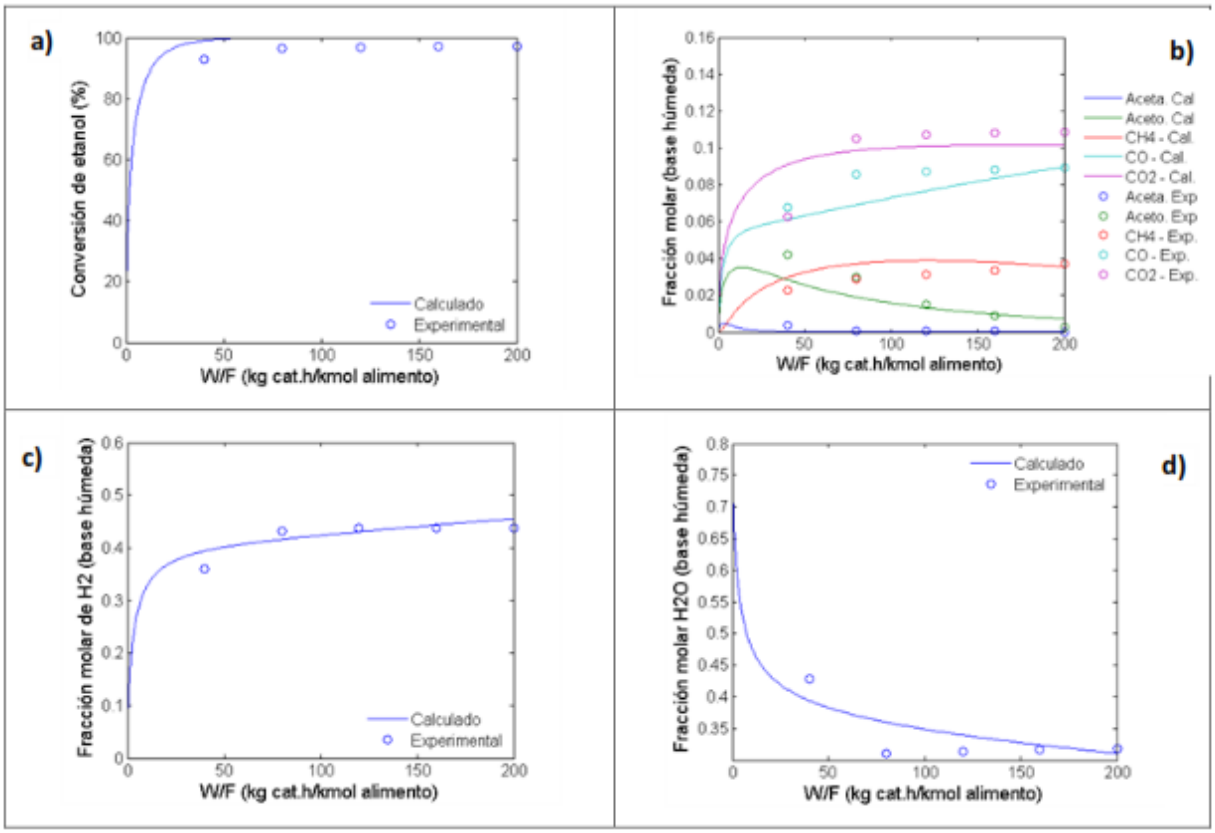

Figura 4.3. Validación del modelo cinético para R=4 y T=700°C. a) Conversión de etanol, b) Composición de productos de reacción, c) Concentración de H@ en productos, d) Composición de agua en productos

En el caso de intermedios estables: acetaldehído y acetona, cuya concentración aumenta con la reducción del tiempo espacial, es de esperar que las curvas muestren forma de campana. Las ecuaciones que representan el modelo cinético desarrollado permiten que al resolverse el balance molar se refleje el comportamiento esperado en la solución encontrada, como se observa en la figura 4.3c.

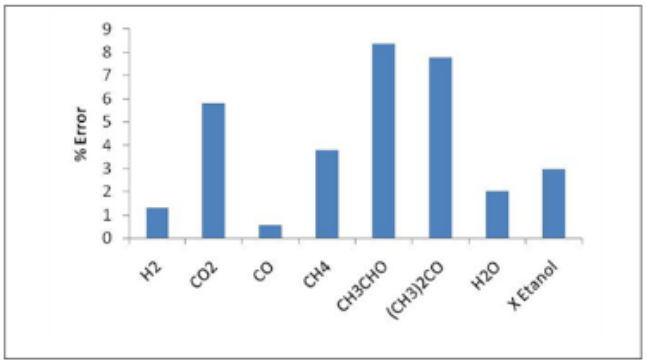

Figura 4.4. Porcentajes de error para las variables predichas por el modelo cinético durante su validación a 700°C y R=4

Por lo tanto el modelo cinético de tipo LHHW considerando como etapa controlante la reacción superficial, representa apropiadamente el comportamiento del sistema reaccionante de reformado de etanol con vapor describiendo matemáticamente la evolución de los productos intermedios de reacción y prediciendo la distribución de los finales. Porcentajes de error no superiores al 10% para la composición predicha y la forma observada en las curvas de respuesta soportan la información [9].

4.5 BIBLIOGRAFÍA

[1]. Valencia, E. O., Lacouture, J. L., & Roo, Q. (2007). Producción de hidrógeno mediante energía nuclear, un escenario sostenible en México. XVIII Congreso Anual de la SNM Cancún

[2]. Montes, M. J., A.Abánades, & J.M.Martínez-Val. (2007). Producción de Hidrógeno a partir de Energía Solar. Grupo de Termotecnia, ETSII-UPM.

[3]. UNAM. (2007). Modelado y Simulación Dinámica de un Reactor PBMR Optimizado con Módulos de Generación de Hidrógeno y Desalinización de Agua de Mar. (U. N. México, Ed.)

[4]. Zhang Y., et al., (2014) Detailed kinetic modeling of homogeneous H2SO4 decomposition in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production, State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Applied Energy 130, pp 396–402

[5]. Froment, G., & Bischoff, K. (2011). Chemical reactor analysis and desing. 3rd Edition, John Wiley & Sons

[6]. Morgenstern, D., & Fornango, J. (2005). Low-temperatura reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: A new route to sustainable hydrogen for transportation. Energy & Fuels, 19 , 2005 1708-1716.

[7]. Mas, V. B., & Amadeo, G. (2008). Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor. Kinetic Study - Chemical Engineering Journal , 138 , 602-607.

[8]. Gorke, O., & Pfeifer, P. (2009). Kinetic study of etanol reforming in a microreactor. Applies Catalysis A: General , 360, 232-242.

[9]. Hernández, L. (2012). Modelamiento del sistema reformado de bioetanol a hidrógeno – pila de combustible para la generación de energía eléctrica.

5. Modelamiento y Simulación del Proceso de Almacenamiento de Hidrógeno

5.1 Simulación del proceso de generación Eoloeléctrica de hidrógeno y Almacenamiento en un tanque a presión

Los componentes principales (aerogenerador, celda de combustible, un electrolizador y un tanque de almacenamiento) y la simulación de los subsistemas en el software Simulink, se utilizan para realizar la evaluación integral del sistema. Además, se determina la configuración óptima de los componentes para satisfacer una carga eléctrica y una producción determinada de hidrógeno.

5.1.1 Parámetros de operación del sistema

La fuente primaria de energía será la energía eólica que es transformada en electricidad mediante el generador eoloeléctrico. La energía eléctrica generada por el aerogenerador se suministrará de manera directa a la carga, cuando ésta así la requiera.

Cuando exista un superávit de producción eléctrica del aerogenerador con respecto a la carga, debido a las condiciones de la velocidad del viento, el aerogenerador proveerá dicho superávit hacia el electrolizador para generar hidrógeno.

Cuando exista un déficit de producción eléctrica del generador eoloeléctrico con respecto a la carga, debido a las condiciones de la velocidad del viento, dicho déficit de energía eléctrica será provisto por la celda de combustible, la cual tomará el hidrógeno previamente producido por el electrolizador.

En la simulación, el intervalo de tiempo en que se realiza la comparación entre la energía generada por el aerogenerador y la demandada por la carga será cada10 minutos.

En la Figura 5.1, se muestra la configuración general para la modelación del sistema híbrido. Se observa que los datos de velocidad del viento son incluidos en el módulo del aerogenerador para estimar la energía. Dicha energía es comparada con el módulo que contiene los datos de la carga eléctrica a ser suministrada mediante el módulo del sistema de control. Cuando el sistema de control determina que existe un superávit de producción

en relación con la carga, en ruta este superávit al electrolizador, en cambio, si se presenta un déficit de energía eléctrica se envía una señal a la celda de combustible para generar energía suficiente que permita satisfacer a la carga [1].

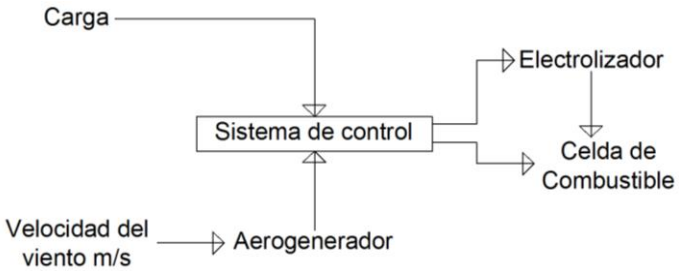

Fig. 5.1. Diagrama general del sistema en Simulink.

5.1.2 Generador Eoloeléctrico

El aerogenerador es la fuente de energía primaria del sistema. La curva de potencia de un aerogenerador representa la relación de la generación de potencia eléctrica con respecto a la velocidad del viento. En este trabajo se modeló la curva de potencia de aerogeneradores de diferentes potencias nominales obteniéndose la siguiente ecuación:

$$Pw(v) = \left\{ W \left[C + \frac{A}{B\sqrt{2\pi}} \left\{ e^{-0,5z^2} \left(1 + \frac{a^3}{3} y(y^2 - 3) + \frac{a^4}{4}(y^4 - 6y^3 + 3) + \frac{10a_3^2}{4}(y^6 - 14y^4 + 15) \right) \right\} \right], v_I \leq V < v_O \right\} \quad (1)$$

Dónde:

$$y = \frac{v - X_c}{B} \quad (2)$$

P_W (v) es la potencia del aerogenerador como función de la velocidad del viento; A, B, C, a^3, a^4, x_c [m/s] son parámetros de ajuste, v [m/s] es la velocidad del viento y W es la potencia nominal.

5.1.3 Electrolizador

La electroproducción de hidrógeno y oxígeno en moles es función del tiempo y puede expresarse de acuerdo a la ley de Faraday como:
m=It/nF

Donde I [A] es la corriente aplicada, t[s] es el tiempo, n [-] es el número de electrones y F [96485 C/mol] es la constante de Faraday. Al sustituir los valores, las expresiones teóricas para evaluar la producción de hidrógeno y oxígeno respectivamente son: [2]

$$m_{H2} = \frac{I}{2F} = 5{,}18 \times 10^{-6} I \quad (3)$$

$$m_{O2} = \frac{I}{4F} = 2{,}59 \times 10^{-6} I \quad (4)$$

Combinando estas ecuaciones con la de los gases ideales, se obtiene la expresión que permite evaluar el volumen de hidrógeno y oxígeno generado como una función de la carga aplicada al electrolizador: [3]

$$V_{H2} = \frac{I\,RT}{2PF} \quad (5)$$

$$V_{O2} = \frac{IRT}{4PF} \quad (6)$$

Donde R [0.08205 l.atm/mol.K] es la constante universal de los gases, T [K] es la temperatura, y P [atm] es la presión.

5.1.4 Celda de combustible

Para la implementación en Simulink del subsistema de celda de combustible se considera la siguiente expresión:

$$C_{carga} = I = 2F \times H_{2usado} \quad (7)$$

Para obtener el hidrógeno que demanda la celda combustible para generar la corriente que se suministra a la carga, se tiene la siguiente relación:

$$H_{2usado} = \frac{P_c}{2V_C F} \quad (8)$$

Donde H_{2usado} [moles.s-1] es el hidrógeno utilizado por la celda de combustible, P_c [-] es el número de celdas que conforman el apilamiento de la celda de combustible.

5.1.5 Depósito de almacenamiento de hidrógeno

Para el sistema que se va a estudiar se van a emplear depósitos de almacenamiento a alta presión, más concretamente a 200 bar. Con esta presión de almacenamiento, se tendrán las siguientes equivalencias:

$$1m^3 geométrico\ almacenamiento\ a\ 200\ bar \leftrightarrow 200\ Nm^3\ de\ H_2$$

$$Densidad\ del\ H_2 gas = 0{,}0899 \frac{Kg}{Nm^3}\ Nm^3\ de\ H_2$$

$$1m^3\ geométrico\ almacenamiento\ \leftrightarrow 18kg\ de\ H_2$$

La naturaleza del proceso productivo del H_2 gaseoso se caracteriza por su baja presión, por lo tanto será necesario instalar un compresor con la finalidad de elevar la presión. Para su modelación se implementa la instalación en HOMER donde se especifica en tamaño del equipo, que es considerado por kg de almacenamiento de hidrógeno. También es necesario indicar el nivel de llenado del tanque, en porcentaje sobre su tamaño total [4].

Los datos necesarios que hay que introducirle a la herramienta de simulación HOMER son:

- Nivel inicial de llenado del tanque: 0% del tamaño total.
- Coste de adquisición: 500 €/Nm^3 de H_2 almacenado.
- Costos de operación y mantenimiento: 300 €/año.

Conocidos estos datos, la única variable sensible de ser optimizada es el tamaño del depósito de almacenamiento, expresado en kg de H_2.

5.1.6 Resultados

En la simulación se garantiza que el nivel de hidrógeno almacenado nunca sea cero, ya que tal situación implicaría no contar con hidrógeno disponible para operar la celda, lo que daría como resultado no satisfacer la demanda de la carga. El tanque de almacenamiento tiene una capacidad óptima de 700 litros; encontrando que el hidrógeno acumulado sobrepasa las necesidades del sistema, para satisfacer la carga.

Para el almacenamiento adecuado de hidrógeno se propone aprovechar la construcción de grandes plantas de energía eólica a gran escala para almacenar hidrógeno dentro de las torres de los aerogeneradores, las cuales son normalmente huecas y sólo se tendrían que considerar algunos materiales adecuados y arreglos al diseño para utilizarlas para el almacenamiento de hidrógeno a gran escala, mediante el análisis de esta posibilidad para una aerogenerador de 1.5MW(84m de alto) se obtiene un costo de $88/kg de hidrógeno almacenado, este costo es el 30% del costo de almacenar hidrógeno en recipientes presurizados convencionales como se muestra en la Figura 7 [5].

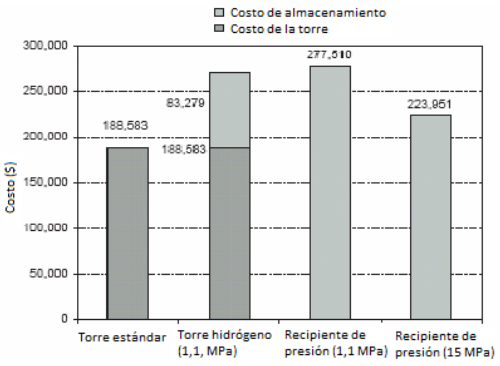

Fig. 5.2. Comparación de costo de capital para opciones de almacenamiento de 941 kg de hidrógeno

5.2 Hidruros metálicos: Modelado de materiales de almacenamiento de Hidrógeno - Un Campo Reactivo de Trabajo para NaH

La parametrización de un campo de fuerza reactiva de NaH se realiza utilizando datos derivados ab initio [6]. El campo de fuerza parametrizado (ReaxFFNaH) se utiliza para estudiar la dinámica que rige la desorción de hidrógeno en NaH. Durante el proceso de abstracción de la superficie de transferencia de carga de hidrógeno molecular se encuentra para ser bien descrito por el campo de fuerza parametrizada. Para obtener más información sobre el mecanismo que rige la transformación estructural de NaH durante la descomposición térmica de un sistema de calefacción se hace correr en una simulación de dinámica molecular. El resultado muestra que la desorción de hidrógeno genera una caída en la energía potencial de la superficie durante el calentamiento [7].

La desorción convencional se produce de la siguiente manera:

$$NaAIH_4 \leftrightarrow \frac{1}{3}Na_3AIH_6 + \frac{2}{3}AI + H_2 \ \ (3{,}7wt\%) \tag{9}$$

$$Na_3AIH_6 \leftrightarrow 3NaH + AI + \frac{2}{3}H_2 \ \ (1{,}9wt\%) \tag{10}$$

Se desarrolla un campo de fuerza reactiva (ReaxFFNaAlH$_4$) para estudiar los detalles estructurales y dinámicos de hidrógeno en los procesos de absorción en el sistema NaAlH$_4$. Se parametriza un campo de fuerza, ReaxFF, para simular moléculas que contienen NaH, NasAlHg, NaAlH$_4$ y Al [8].

Se examinan los detalles de las parametrizaciones de ReaxFFNaH, el mecanismo de difusión de átomos de hidrógeno y moléculas de hidrógeno en NaH y el proceso de abstracción de la superficie H$_2$ molecular en NaH. Se ve que la disociación H$_2$ es la caída de energía potencial de la superficie durante el proceso de calentamiento en una simulación de dinámica molecular de ejecución.

La expresión total de energía en ReaxFF se divide en varias contribuciones de la siguiente manera:

$$E_{SYS} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{NaH} + E_{váWaals} + E_{Coulomb} \tag{11}$$

5.2.1 Disociación de enlace

Ensayos adicionales para el potencial reactivo se llevaron a cabo teniendo en cuenta la densidad de la teoría funcional de valores (DFT) de perfiles de disociación de enlaces de pequeños grupos NaH. La Figura 8(a) muestra la curva de disociación de enlace de NaH. ReaxFF da una longitud de enlace de equilibrio de 1,911 A, que se encuentra de acuerdo

con el valor de DFT de 1.929 A. Figura 8(b) muestra la curva de disociación de enlace NaN-NaH en que Na_2H_2 se fragmenta en dos NaH. DFT da una longitud de enlace de equilibrio NaH-NaH de 2.076A mientras ReaxFF da 2.108 A.

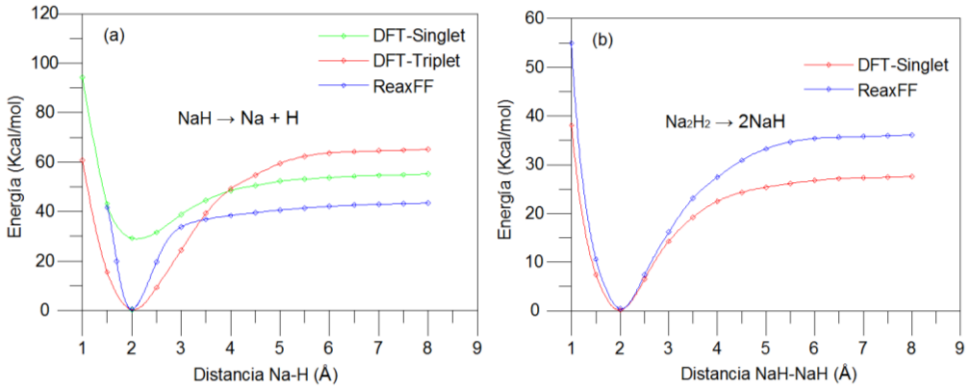

Fig. 5.3. Curvas de disociación de enlace de pequeños grupos de NaH según los cálculos de DFT y ReaxFF. ReaxFF capta correctamente tanto en el comportamiento a corto y largo alcance de Na-H.

5.2.2 Ecuación de estado

Para Na y NaH, la capacidad de ReaxFF para capturar la estabilidad de la fase relativa se ensayó frente a una serie de Na y NaH modificaciones cristalinas; como se muestra en la figura 9.

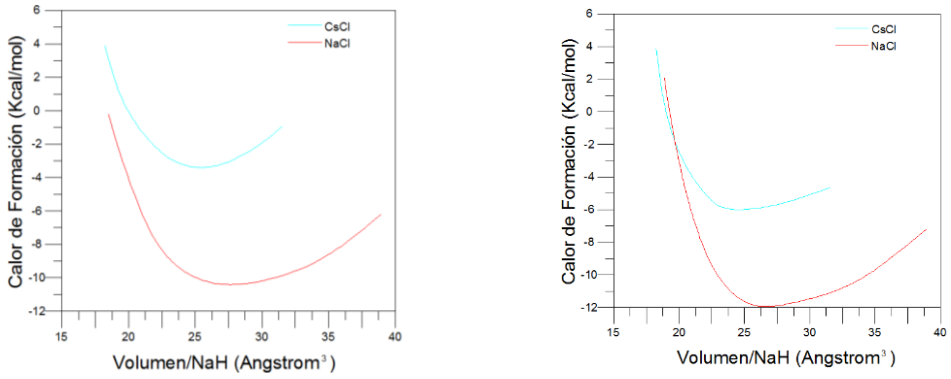

Fig. 5.4. Ecuaciones de estado de NaH computadas desde DFT y ReaxFF respectivamente.

Para cada fase de Na y NaH, las energías cuánticas se calcularon para el rango de la expansión de volumen y la compresión.

5.2.3 Abstracción de hidrógeno

Con el fin de obtener una mejor comprensión de la transformación del cristal durante la desorción de hidrógeno, se simula sucesiva abstracción de la superficie de hidrógeno molecular del $Na_{48}H_{48}$. El proceso de abstracción está dado por:

$$Na_{18}\,E_{n+2} \rightarrow Na_{18}\,Na_n + H_2 \qquad (12)$$

Donde n= 46

En el proceso de abstracción, primero se minimiza para encontrar la conformación metaestable y luego se equilibra a 300 K para 50.000 pasos (paso de tiempo se fijó en 0,25 fs). Las moléculas son luego llevadas a 0 K antes de la abstracción de la molécula de H_2. Esto se hace de forma iterativa hasta que se eliminan todos los átomos de H_2.

En la figura 10(a), se muestra que hay una tendencia no-lineal en la estabilidad de las partículas con respecto a la abstracción de hidrógeno molecular.

Durante el proceso de abstracción, los átomos de hidrógeno de superficie se eliminan primero. Como resultado de esto, algunos de los átomos de Na llegan a la superficie para reemplazar los átomos de hidrógeno agotados. En la estructura de partida, los átomos de hidrógeno de superficie en su mayoría ocupan los dos sitios menos estables.

Con el aumento de agotamiento de los átomos de hidrógeno, los átomos de sodio los reemplazan. Por lo tanto, los átomos de hidrógeno están más fuertemente ligados en el sistema. Esto explica la tendencia de la gráfica de la fig. 10(a).

La figura 10 (a) muestra que más de la mitad de los átomos de hidrógeno han sido abstraídos del sistema. La razón para este cambio es que la metalización domina sobre la ionización. La Figura 10(b) muestra la energía total como una función del número de moléculas de H_2.

El aumento de la abstracción de moléculas de H_2 del sistema hace que este se vuelva menos estable.

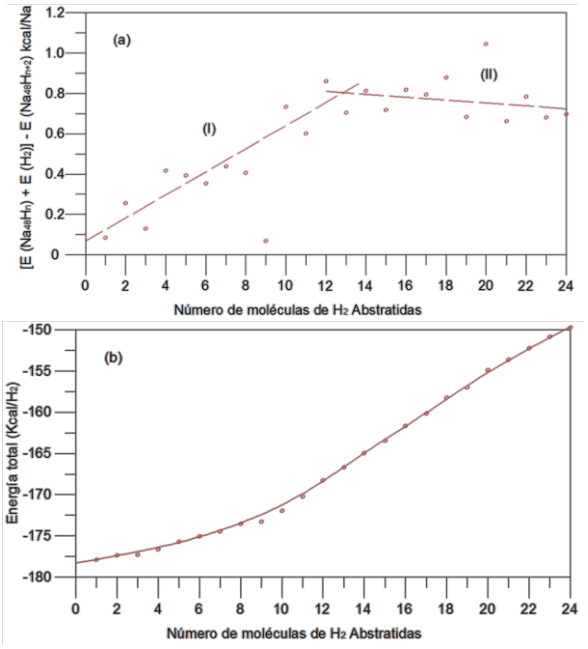

Fig. 5.5 Abstracción de energía, (a) $\Delta E = E\ (Na_{48}Hn) + E\ (H_2) - E\ (Na_{48}H_{n+2})$ kcal/Na, (b) energía total en función del número de moléculas de H_2 abstraídas del sistema.

5.2.4 Simulación dinámica molecular

Se realiza una simulación de moléculas de NaH ($Na_{24}H_{24}$) con calentamiento de 300 K a 1800 K. La velocidad de calentamiento se fijó en 0,025 K/ps (2,5 K/s). La temperatura del sistema se aumenta linealmente como:

$$T(t) = T_{300K} + \lambda t \qquad (13)$$

Donde A es la velocidad de calentamiento.

Se define la evolución temporal del potencial de energía (PSE) durante una simulación de calentamiento de NaH de 300 K a 1800 K [9]; notando que en 10.275 ps y 15.75 ps hay gotas en PES, que se atribuye a la liberación de H_2. Por lo tanto la conformación inmediatamente antes de la liberación de H_2 era entálpicamente inestable con respecto a la liberación de H_2. Esta inestabilidad está ligada al rompimiento del enlace químico, con lo que los dos átomos de hidrógeno se separan del grupo de NaH.

Cuando un enlace se rompe, su energía potencial química se convierte en energía cinética que conduce a aumento de la temperatura. Este aumento de la temperatura conduce a un aumento del movimiento atómico. La molécula de hidrógeno desorbido utiliza esta energía para moverse lejos de la superficie del clúster.

5.3 Estudio de modelado molecular de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono

Cálculos de mecánica molecular y simulaciones dinámicas moleculares se llevan a cabo para los sistemas consistentes de silla (5,5), en zigzag, en nanotubos quirales, y por el haz de los nanotubos construidos, con la finalidad de analizar la posibilidad de uso de nanotubos como contenedores de hidrógeno. El análisis es llevado acabo asumiendo que son esferas, sin tener las limitaciones de la rigidez de los nanotubos.

Los campos de fuerza CVFF y ESFF utilizados no implican estas limitaciones. Los resultados de los cálculos indican que los altos contenidos de hidrógeno en los nanotubos no se pueden lograr por medio de la fisisorción. [10]

5.3.1 Método

Los cálculos se han realizado para la silla (5,5), zigzag (9,0) y quiral (7,3) nanotubos con diferentes cantidades de moléculas de hidrógeno. Cálculos de Mecánica molecular (MM) y Dinámica molecular (MD) se llevaron a cabo utilizando el paquete de programa INSIGHT (versión 98.0) con parametrizaciones CVFF y ESFF. Al no ser tratados como estructura rígida, se incluye la energía asociados con la longitud de enlace y deformaciones angulares de enlaces, así como las relativas a las distorsiones de torsión e interacciones electrostáticas.

La energía de estabilización de un complejo se calcula como la diferencia entre la energía total del complejo y la suma de las energías de sus partes constituyentes. Todas las simulaciones MD se llevan a cabo a volumen constante en un paso de tiempo (1 fs). La energía de los sistemas se reduce al mínimo, entonces la simulación de MD principal se lleva a cabo después del equilibrio. MD se lleva a cabo para la totalidad de los sistemas a los 10, 50 y 100 K.

5.3.2 Mecánica molecular

Todos los cálculos se inician con las moléculas de hidrógeno situados fuera del nanotubo cerca de su extremo abierto. Durante la minimización MM pocas moléculas de hidrógeno fueron absorbidos por el nanotubo. Como se muestra en la figura 28, el resto de las moléculas de H_2 están en anillos concéntricos fuera del nanotubo.

La comparación de los cálculos para nanotubos silla, zigzag y quiral muestran prácticamente un comportamiento similar, un número muy pequeño de moléculas de hidrógeno reside en el interior de estos nanotubos (12, 11 y 11 moléculas de H_2, respectivamente en los cálculos con CVFF, mientras que por el método ESFF se reportan 12 moléculas de H_2 en todos los nanotubos. Los cálculos de mecánica molecular en

nanotubos silla (5,5) sobre 655 moléculas de H_2 revelan que el sistema se estabiliza. La energía de estabilización se define como la diferencia entre la energía estérica del sistema de nanotubos con moléculas de hidrógeno y la suma de las energías de sus partes constituyentes. Los valores de energía estérica total y los de energía de estabilización dependen del campo de fuerza aplicada, ambos (CVFF y ESFF) presentan las mismas tendencias.

5.3.3 Estudio dinámico

Las moléculas de H_2 absorbidas al interior de los nanotubos durante la estancia de minimización MM permanecen dentro, incluso a temperatura ambiente. Sin embargo, los anillos concéntricos que forman son estables durante la simulación sólo hasta 10 K. A temperaturas más altas los anillos son destruidos, la energía atractiva de las interacciones no enlazantes son demasiado pequeñas para contrarrestar la destrucción causada por vibraciones térmicas. Curiosamente, el sistema nanotubos silla (5,5) y con 655 moléculas de hidrógeno es más estable al menos hasta 50K.

5.3.4 Resultados

Los cálculos presentados indican que:
- No existe una diferencia esencial entre nanotubos silla, zigzag y quirales al referirse a su capacidad para albergar moléculas de hidrógeno en su interior [11].

- La cantidad total de hidrógeno dentro de los nanotubos es muy pequeño y las moléculas de H_2 fuera de los nanotubos no se absorben a ellos a temperaturas más altas. Por lo tanto, la ingesta muy alta de hidrógeno en nanotubos de carbono, densidades gravimétricas (6.2wt%) y volumétrica (65 kg / m^3) para el almacenamiento y transporte no puede ser obtenido por proceso de fisisorción. [12]

5.4 BIBLIOGRAFÍA

[1]. Fuentes, A. (2007). Generación Eoloeléctrica con Almacenamiento de Hidrógeno. Centro De Investigación En Energía, Temixco Morelos, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis Maestría

[2]. Sapru, K., Stetson, N., & Ovshinsky, S. (1997). Development of a small scale hydrogen production storage system for hydrogen applications. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference

[3]. Sandoval, A. (2006). Desarrollo de un Modelo Fenomenológico Para Electrogenerar Hidrógeno, Por Medio De La Electrólisis Del Agua. .

[4]. Mengíba, R. (2011). Optimización económica y energética de un sistema integrado de producción de hidrógeno a partir de energía eólica. Universidad de Sevilla.

[5]. Kottenstette, & Cotrell, J. (2004). Hydrogen storage in wind turbine towers. International Journal of Hydrogen Energy 29, 1277-1288.

[6]. Craig M., Satoshi T., (1997). Catalytically Enchanced Systems for Hydrogen Storage, Department of Chemistry, University of Hawaii, Proceedings of the 2000 Hydrogen program Review

[7]. Ojwang, J., & Santen, R. v. (2008). Modeling of Hydrogen Storage Materials: A Reactive Force Field for NaH. American Institute of Physics, Schuit Institute of Catalysis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, and Material Research Center, California Institute of Technology(Caltech), California

[8]. Strachan, A., Van Duin, A. C., & D., C. (2003). AEA Energy and Environment, U K Energy Research Centre, Phys. Rev. Lett. 91(9):098301.

[9]. Berendsen, H., & Postma, J. (2004) Molecular dynamics with coupling to an external bath, The Journal of Chemical Physics, 81:3684-3690.

[10]. Simha, M., et al., (2013). Molecular Modeling of Hydrogen and Selected Types of CNT's Interactions, Nanotechnology Centre, VŠB – Technical University of Ostrava, Ostrava, Czech Republic

[11]. Simonyan, V.; Johnson, J. (n.d.). Chem. Phys. 111 (1999) 9778.

[12]. Ye, Y., Ahn, C., & Witham, C. (1999). Appl. Phys. Lett. 74 2307.

6. Investigaciones Realizadas

6.1 Procesos de producción

6.1.1 Modelación matemática de la reacción de evolución del Hidrógeno en electrodos de Pt/C considerando efectos de Difusión

En los estudios cinéticos de diversas reacciones electroquímicas llevados a cabo mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), el enfoque clásico es la utilización de circuitos eléctricos equivalentes para modelar y ajustar los diferentes parámetros involucrados en dichas reacciones. Este enfoque presenta una serie de problemas como la pérdida del significado físico de los distintos elementos pasivos (resistencias, capacitores e inductores) presentes en los circuitos, así como su conexión con los fenómenos involucrados en el proceso bajo estudio.

Este trabajo propone la modelación matemática de la reacción de evolución del hidrógeno (HER) considerando los procesos difusivos de las especies H^+ y H_2, utilizando una metodología de prueba y error para el ajuste del modelo a datos reales, obtenidos a partir de la experimentación llevada a cabo en un electrodo de Pt/C depositado en carbón vítreo y sujeto a un disco rotatorio. El modelo toma en cuenta aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción, permitiendo la obtención de las constantes de velocidad para cada paso de la reacción HER, así como la manipulación de cada uno de los parámetros involucrados en dicha reacción. Con este método es posible observar las variaciones que dicha manipulación induce, dando la posibilidad de hacer predicciones con respecto al comportamiento esperado de sistemas distintos al considerado en este trabajo, sometidos a pruebas semejantes [1]

6.1.2 La producción de hidrógeno por medio de vapor-gasificación de coque de petróleo mediante energía solar concentrada-II. Diseño de reactores, pruebas y modelado

Se presenta la tecnología de reactor químico solar para el vapor de la gasificación del coque de petróleo. El reactor cuenta con un flujo de vórtice continuo de vapor cargado con

partículas de coque de petróleo confinado a un receptor de cavidad y expuestas directamente a la radiación solar concentrada.

Un prototipo de reactor 5 kW probado en un horno solar de alto flujo en el rango de 1300 a 1800 K produjo hasta 87% de conversión de coque de petróleo en una sola pasada de 1 s tiempo de residencia. La eficiencia de conversión de energía solar a química alcanzó 9% sin tener en cuenta el calor sensible del producto, y 20% cuando se recupera el calor sensible para la generación de vapor y precalentamiento.

Un modelo de proceso de estado estacionario donde la transferencia de calor radiante y la cinética de reacción son validadas con datos experimentales, utilizados para la optimización y ampliación del diseño del reactor [2]

6.1.3 Estimación de los parámetros cinéticos de un modelo matemático para simular el comportamiento de los reactores de reformación catalítica de LPG

En la modelación y simulación de procesos un paso determinante lo constituye la estimación de parámetros y los resultados obtenidos dependen en gran medida del rigor con que sean estimados los parámetros esenciales del modelo matemático. Sobre la base de un modelo matemático bidimensional y un software basado en él, concebidos para simular el funcionamiento de los reactores utilizados en la producción de hidrógeno mediante la reformación catalítica de LPG con vapor de agua y de un análisis de sensibilidad paramétrica reportado anteriormente, en el cual se determinó que entre los parámetros esenciales del modelo se encuentran los de transporte efectivo de calor y masa: conductividad térmica efectiva (TE) y difusividad efectiva (DE) y los factores pre exponenciales de las reacciones de reformación del butano y de metanización, que se producen en el sistema, se ha desarrollado una metodología para la estimación rigurosa de estos parámetros, usando como fuente de información los datos de la operación industrial [3]

6.1.4 Cinética, estudios experimentales y modelado de reformado de metano sobre un nuevo catalizador Ni/CeO_2-ZrO en un reactor de lecho catalítico empacado

La cinética, los estudios experimentales y el modelado de reformado de metano (CDRM) se realizaron en un reactor de lecho empacado catalítico sobre un nuevo catalizador Ni/CeO_2-ZrO. El modelado del reactor se realizó con un modelo numérico integral que consta de material acoplado de dos dimensiones y ecuaciones de balance de energía. El modelo cinético que mejor predice las tasas experimentales fue desarrollado en base a la

formulación de Eley - Rideal (ER, asumiendo la adsorción disociativa del metano como el paso determinante de la velocidad.

El mejor mecanismo del modelo cinético desarrollado fue incorporado en el modelo de reactor que contenía el término dispersión axial y se resuelve utilizando el método de los elementos finitos. La validez del modelo de reactor se prueba según los datos experimentales y se obtuvo un acuerdo satisfactorio entre la predicción del modelo y los resultados medidos.

Además, los perfiles de concentración y temperatura previstas para nuestro proceso en la dirección radial indican que la suposición del comportamiento isotérmica de flujo de tapón se justifica dentro de ciertas condiciones de funcionamiento cinéticos. Sin embargo, aun cuando se hayan cumplido los criterios bien conocidos para dejar de lado el término dispersión axial, existen diferencias en los valores de conversión obtenida con y sin término dispersión axial [4].

6.1.5 Modelado y Diseño de Control de Procesos de Producción de hidrógeno mediante el uso de un gráfico de orden Causal para un Sistema de Conversión de Energía eólica

Este documento da un modelado orientado al control de un electrolizador, así como del sistema auxiliar para el proceso de producción de hidrógeno. Un Gráfico de Orden Causal de todas las ecuaciones necesarias se ha utilizado para ilustrar el esquema global para. El modelo es capaz de caracterizar las relaciones entre las diferentes cantidades físicas y se puede utilizar para determinar el sistema de control que garantiza un funcionamiento eficiente y fiable del electrolizador. El método de control propuesto puede gestionar el flujo de potencia y el flujo de hidrógeno. El modelo también ha sido probado experimentalmente en tiempo real con un Hardware-In-the-Loop simulación antes de ser integrado en el banco de pruebas del sistema de conversión de energía eólica activo [5]

6.1.6 Análisis de sistemas integrados de producción de hidrógeno a partir de energía eólica. Aportaciones al modelado dinámico de sistemas

El modelo matemático para la descripción del comportamiento del electrolizador se basa en la curva de polarización de stack (voltaje en bornas de una celda electrolítica frente a la intensidad que circula a través de esta). Esta curva característica depende de la temperatura del electrolito. La respuesta del voltaje en bornas del stack del electrolizador frente a una variación de intensidad es inmediata. Por lo tanto, el modelo planteado se puede emplear para realizar estudios de dimensionamiento y comportamiento energético anual de instalaciones que integren energías renovables e hidrogeno en los que el tiempo

empleado es el orden de minutos y horas, así como estudios más detallados sobre su sistema de control, en los que el tiempo de simulación es del orden de segundos.

Par describir la curva característica del electrolizador previamente es necesario realizar un desarrollo termodinámico de la electrolisis del agua, en la que se definen las variables y su dependencia.

En el modelo matemático el módulo eléctrico, implementa la curva característica intensidad voltaje del electrolizador. A partir de la potencia eléctrica y de la temperatura del stack, se puede calcular en qué punto de la curva está trabajando el electrolizador.

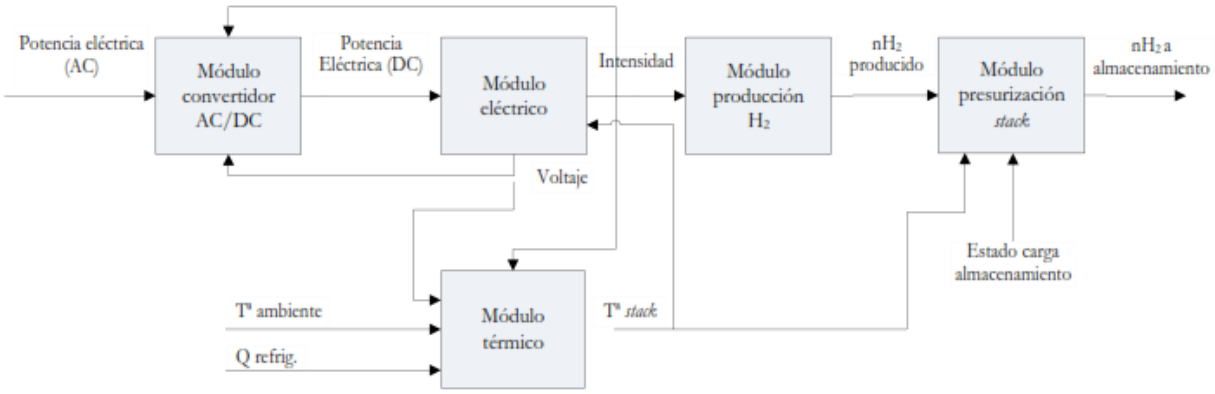

Figura 6.1. Acoplamiento de los modelos matemáticos que definen un electrolizador.

La intensidad a la salida del módulo electrico se emplea para el cálculo de la producción de hidrógeno. Para este cálculo es necesaria la eficiencia de Faraday y el número de celdas (y su área) que tiene el electrolizador. Ver Figura 6.1

El valor del voltaje y la intensidad, se emplean para el cálculo del calor generado en el stack. Considerando el coeficiente global de pérdidas y el valor de la temperatura ambiente, se puede calcular el calor de pérdidas térmicas al ambiente. Así, teniendo en cuenta esos calores y la inercia térmica del electrolizador, se puede calcular su temperatura.

La temperatura obtenida en el módulo térmico se destina al módulo eléctrico, para cumplir la función descrita anteriormente, y al módulo de presurización, ya que el hidrógeno producido se encuentra en forma gaseosa, y la presión en el stack dependerá del volumen del stack y los separadores de gases y de la temperatura.

El hidrógeno del electrolizador de descargará cuando se alcance la presión de descarga. El caudal de hidrógeno que se envia a almacenamiento depende del estado de carga del almacenamiento. A medida que la diferencia de presiones entre electrolizador y almacenamiento es mayor, el caudal de descarga se incrementa [6]

6.1.7 Producción biológica: Fermentación

Tabla 5.1 Rendimientos de la producción de biohidrógeno mediante fotofermentación y fermentación oscura

Organismo	Sustrato	Proceso	Yp/s ($molH_2$/mol sustrato)	PVH (ml H_2/l.H)	Referencia
R.palustris	Acetato 22m/m batch	Fotofermentación 50 ml	2.8	1.6	(Oh & Seol, 2004)
R. capsulatus	Acetato 4g/L	Fotofermentación 1.5 L	1.1	0.88	(Shi & Yu, 2006)
R. capsulatus	Butirato 1g/batch	Fotofermentación	2.8	1.28	(Shi & Yu, 2006)
R. sphaeroides OU 001	20% ácido málico + efluente de refinería de azúcar	Fotofermentación	0.419	5	(Yetis & Eroglu, 2000)
Enterobacter aerogenes	Melaza 2% 60% H_2	Fermentación oscura 300 ml	1.5	138	(Tanisho & Ishiwata, 1994)
Klebsielle oxytoca HP1	Glucosa 50 mM	Fermentación oscura 50 ml	1	87.5	(Minnan, Jinli, & Xiaobin, 2005)
C. pasteurium	Almidón 24 g/L	Fermentación oscura	4.8	11.25	(Lin & Whang, 2007)
Klebsielle oxytoca	Sacarosa 50mM P. continuo	Fermentación oscura	3.6	350	(Minnan, Jinli, & Xiaobin, 2005)
Cultivo mixto	Arroz (vino) (36 g/L)	Fermentación oscura	2.14	159	(Yu & Zhu, 2002)
C. butytricum E. aerogenes Rhobacter sp. M19	Residuo de almidón de camote	Fermentación oscura y fotofermentación secuencial	7	31.5	(Yokoi & Saitsu, 2001)
C. buytricum, Rhodobactersp. M-19	Almidón de camote	Fermentación oscura y fotofermentación combinada	6.6	22.1	(Yokoi & Saitsu, 2001)

Varios estudios se han realizado con los diferentes métodos para la producción biológica de hidrógeno. En la Tabla 5.1 se muestran algunos de los estudios de foto fermentación, fermentación oscura y producción integrada. Los sustratos son de diferente naturaleza ya sea carbohidratos puros o residuos industriales.

6.1.8 Producción biológica de hidrógeno del género Clostridium: Estudio metabólico y la simulación modelo matemático

Las pruebas del potencial de hidrógeno bioquímico (BHP) se llevaron a cabo para investigar el metabolismo de la fermentación de la glucosa y el rendimiento de la producción de hidrógeno de cuatro especies clostridiales, incluyendo C. acetobutylicum M121, C. butyricum ATCC19398, C. tyrobutyricum FYa102, y C. beijerinckii L9. Experimentos por lotes mostraron que todas las cepas probadas fermentan la glucosa, la reducción de pH del medio de 7,2 a un valor entre 4,6 y 5,0, y producen butirato de (0,37

a 0,67 mmol / mmol de glucosa) y acetato de (0,34 a 0,42 mmol / mmol de glucosa) metabolitos solubles como primarios. Mientras tanto, se produjo una cantidad significativa de gas hidrógeno acompañado de degradación de la glucosa y la producción de ácido. Entre las cepas examinadas, C. beijerinckii L9 tenían el rendimiento de producción de hidrógeno más alta de 2,81 mmol / mmol de glucosa.

Un modelo cinético fue desarrollado para evaluar el metabolismo de fermentación de la glucosa de las especies de Clostridium en los cultivos discontinuos. El modelo, en general, fue capaz de describir con precisión el perfil de degradación de la glucosa, así como la producción de biomasa, butirato, acetato, etanol, hidrógeno y observado en los ensayos por lotes.

En los experimentos de re-alimentación de glucosa, el C. tyrobutyricum FYa102 y C. beijerinckii L9 aislados de glucosa fermentaron adicionalmente glucosa durante las pruebas de re-alimentación produciendo una cantidad sustancial de hidrógeno. En contraste, C. butyricum ATCC19398 fue incapaz de producir más hidrógeno a pesar de la alimentación adicional de la glucosa, presumiblemente debido al cambio de metabolismo de etilo/butirato a la producción de lactato / etanol [7]

6.1.9 Cinética de proceso de fermentación de dos etapas para la generación de hidrógeno

El proceso de dos etapas descrito, es una combinación de una fotofermentación oscura de modo discontinuo secuencial. En el primera etapa, la glucosa es fermentada a acetato, CO_2 y H_2 en una fermentación anaeróbica oscura por *Enterobacter cloacae* DM11. Esto es seguido por una segunda etapa donde el acetato se convierte a CO_2 y H_2 en un fotobiorreactor por bacterias fotosintéticas *Rhodobacter sphaeroides*, O.U 001. El rendimiento de hidrógeno en la primera etapa se acerca a 3; 31 mol H_2 (mol glucosa)$^{-1}$ (Aproximadamente el 82 % del valor teórico), y en la segunda etapa fue de 1.5-1,72 H_2 mol (mol ácido acético) $^{-1}$ (aproximadamente 37 - 43 % del teórico).

El rendimiento global del hidrógeno en el proceso de dos etapas considerando glucosa como sustrato preliminar se encontró que era mayor en comparación con el proceso de una etapa. Modelo de Monod, con la incorporación del término inhibición de sustrato, se ha utilizado para determinados parámetros cinéticos de crecimiento para la primera etapa. Los valores máximos de la tasa de crecimiento específico (μ_{max}) y K_s (constante de saturación) fueron de 0,398 h^{-1} y 5,509 $gl^{-1}h$, respectivamente, utilizando glucosa como sustrato. Los perfiles de sustrato y la concentración de biomasa experimentales tienen buena semejanza con los obtenidos por las predicciones modelo cinético.

Un modelo basado en la ecuación logística se ha desarrollado para describir el crecimiento *de R. sphaeroides OU 001* en la segunda etapa. La ecuación de Gompertz de modificación se aplicó para estimar el potencial de producción de hidrógeno, la tasa y tiempo de retraso

de fase en un proceso por lotes para varias concentraciones iniciales de glucosa, basado en las curvas de producción de hidrógeno acumulativo. Tanto el ajuste de la curva y el análisis estadístico demostraron que la ecuación era adecuado para describir el progreso de la producción de hidrógeno acumulado [8]

6.2 Almacenamiento de hidrógeno

6.2.1 Mecanismos de almacenamiento de hidrogeno en nanotubos de carbono

Se establece un modelo mecánico para el almacenamiento de hidrógeno en simples o múltiples paredes de nanotubos de carbono (CNTs). Este modelo tiene en cuenta la deformación de nanotubos de carbono, e interacciones de van der Waals entre las moléculas de hidrógeno y átomos de carbono. Se obtienen las expresiones analíticas de almacenamiento de hidrógeno (número de moléculas de hidrógeno por unidad de volumen) en la CNT, y se validan mediante simulaciones atómicas. El (CNT) se clasifica como pequeñas, medianas y grandes CNTs. Diminutos nanotubos de carbono no pueden alcanzar los objetivos de almacenamiento de hidrógeno (62 kg / m y 6,5% en peso de hidrógeno) sin fractura; pequeños CNTs son tensos durante el almacenamiento del hidrogeno; medianos CNTs pueden lograr los objetivos anteriores, sin la tensión no auto-colapsan; y CNTs grandes pueden auto-colapsar tras la liberación de hidrógeno [9]

6.2.2 Almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono cerrados: un estudio DFT

Las nanoestructuras de carbono, gracias a su baja masa y su alta capacidad de adsorción, ofrecen un gran potencial en el proceso de almacenamiento de hidrógeno. No obstante, diversos experimentos realizados con nanotubos de carbono han puesto de manifiesto ciertos problemas. Para empezar, el almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono es posible únicamente a temperaturas extremadamente bajas (inferiores a -196 grados centígrados). Además, cuando la muestra se deja a temperatura ambiente, se evapora la mayor parte del hidrógeno.

En este trabajo, presentamos estudios teóricos DFT a través de modelamiento y simulación molecular para explicar cómo podrían usarse los nanotubos semicerrados de carbono o nanoporos para almacenar hidrógeno con más eficacia que en nanotubos simples. Se observa que la interacción entre el hidrógeno y los nanotubos semicerrados de carbono es mucho más intensa que entre aquél y los nanotubos de carbono.

Los estudios indican que el hidrógeno interactúa con mucha más intensidad con tales nanoestructuras carbonosas que con los nanotubos de carbono, lo que indica que los

nanotubos semicerrados y las nanoestructuras similares pueden ofrecer perspectivas mucho mejores como medios ligeros para el almacenamiento de hidrógeno [10]

6.2.3 Modelado tridimensional de adsorción de hidrógenos en hidruros metálico en camas de almacenamiento de hidrogeno

Se realiza un modelado tridimensional (3D) para investigar el proceso de absorción del hidrogeno, transporte de masa y calor asociado en hidruro metálico (LaNi5) del tanque de almacenamiento de hidrogeno. El modelo 3D se implementa numéricamente para la validación e investigación detallada acerca del proceso de absorción.

Los resultados indican que en un punto inicial de absorción en el lecho la temperatura se envuelve uniformemente, mientras que varía mucho especialmente en la última etapa. En los segundos iniciales una mayor cantidad de hidrógeno es absorbido en la región cerca a la pared de enfriamiento debido a la mejor eliminación de calor. La absorción en el núcleo es lenta como en el principio, pero se vuelve importante en la etapa final.

Esto también muestra que el fluido inicial de hidrógenos en el lecho es varias veces más grande en la última etapa y el flujo puede proporcionar un enfriamiento adicional para el proceso de la hidrogenación.

Mediante el análisis del número Peclet, encontramos que el calor de convección por el flujo de hidrogeno puede desempeñar un papel importante en la transferencia de calor local. Este trabajo proporciona una importante plataforma beneficiosa para la comprensión fundamental de los fenómenos de acoplamiento multi-física durante la absorción de hidrógeno y el desarrollo de la tecnología de almacenamiento de hidrógeno [11]

6.2.4 Simulación de un almacenamiento de hidrógeno de hidruro metálico térmicamente acoplado y sistema de celda de combustible

Por primera vez, el comportamiento de la dinámica del almacenamientos de hidrogeno acoplado térmicamente y el sistema de celda de combustible fue estudiada usando modelos de experimentos validados de un sistema de almacenamiento de hidrogeno de hidruro metálico y una membrana de intercambio de protones (PEM) en una pila de células de combustible.

Dos situaciones específicas fueron estudiadas: En el primer escenario la pila de combustible y el hidruro de metal son acoplados térmicamente, en el segundo escenario, eran térmicamente desacoplados. Los resultados de estas simulaciones claramente exponen únicamente y resalta el comportamiento asociado con el sistema de acoplamiento térmico que no puede ser fácilmente obtenida de la simulación de cada dispositivo por sí

sola, según lo revelado por el estudio del caso acoplado. El resultado más importante explica la importancia de proporcionar (exceso) de energía residual de la celda de combustible PEM al lecho de hidruro metálico para facilitar la eliminación de hidrógeno durante un proceso de descarga [12]

6.2.5 Estudio teórico del encapsulamiento de moléculas de Hidrógeno en clatratos de 20, 28 y 36 moléculas de agua.

Los hidratos de clatrato son una clase especial de compuestos que consisten en moléculas de agua y pequeñas moléculas huésped (CH_4, CO_2, H_2) que forman una estructura como de “hielo” con puentes de hidrógeno. Estos compuestos se forman cuando moléculas de agua se arreglan de tal manera que forman como cavidades, dentro de las cuales hay moléculas huésped.

En años recientes los hidratos de clatrato han tenido mucho interés porque se han descubierto grandes yacimientos de hidratos de gas natural en el fondo marino. De hecho, ha llamado la atención que los hidratos de clatrato puedan contener varios cientos de veces su propio volumen en gas. El reciente descubrimiento de hidratos de hidrógeno con potencial para almacenamiento de hidrógeno molecular a una presión moderada es considerado de interés científico.

De importancia crítica para la cantidad de hidrógeno que puede guardarse es el número de moléculas de hidrógeno que ocupan las cajas en la estructura huésped del clatrato. Los datos experimentales de ocupación de la caja son polémicos. Por consiguiente, en este trabajo, con el programa Gaussian 98, se llevaron a cabo cálculos de optimización completa de la geometría usando el método de funcionales de la densidad HF y un conjunto de bases 6-31g(d,p).

Se estudiaron tres hidratos de hidrógeno: de 20, 28 y 36 moléculas de agua. Encontramos que la ocupación máxima más favorecida del número de moléculas de hidrógeno que pueden caber en cada uno de ellos es de 5, 8 y 13, respectivamente [12]

6.3 BIBLIOGRAFÍA

[1]. Chávez, L. O., Herrera-Peraza, E., & Verde-Gómez, Y. (2008). Modelación matemática de la reacción de evolución del Hidrógeno en electrodos de Pt/C considerando efectos de disusión. (I. T. II, Ed.)

[2]. Z'Graggen, A., Haueter, P., & Trommer, D. (2006). Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power—II Reactor design, testing, and modeling. International Journal of Hydrogen Energy 31 , 797 – 811

[3]. Rivera, M., Viera, Á. R., Hernández, C., & Matos, R. (2010). Estimación de los parámetros cinéticos de un modelo matemático para simular el comportamiento de los reactores de reformación catalítica de LPG. Tecnología química.

[4]. Akpan, E., Sun, Y., & Kumar, P. (2007). Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni/CeO2–ZrO2 catalyst in a packed bed tubular reactor. Chemical Engineering Science, 62 , 4012 - 4024.

[5]. Tao Zhou, B. F. (2009). Modeling and Control Design of Hydrogen Production Process by Using a Causal Ordering Graph for Wind Energy Conversion System. nternational journal of hydrogen energy , 34, 21–30.

[6]. Lucena, F. P. (2010). Análisis de sistmas integrados de producción de hidrógeno a partir de energía eólica. Aportaciones al modelado dinámico de sistemas . 95-160.

[7]. Lin, P.-Y., & Whang, L.-M. (2007). Biological hydrogen production of the genus Clostridium: Metabolic study and mathematical model simulation. International Journal of Hydrogen Energy 32 , 1728 – 1735.

[8]. Nath, K., & Muthukumar, M. (2008). Kinetics of two-stage fermentation process for the production of hydrogen . Internationa Journal of Hydrogen Energy 33, 1195– 1203.

[9]. López-Chávez, E., Peña-Castañeda, Y. A., & Castillo, F. d. (2011). Almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono cerrados: un estudio DFT. Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México .

[10]. Wang, Y., & Cordobes, X. (2009). Three-dimensional modeling of hydrogen sorption in metal

[11]. Jiang, Z., & Dougal, R. (2005). Simulation of a thermally coupled metal-hydride hydrogen storage and fuel cell system . Journal of Power Sources 142 , 92–102.

[12]. Cruz-Torres, A., Chávez, E. L., & Alvarado, F. d. (2006). Hidrógeno en claratos de 20,28 y 36 moléculas de agua.

7. Investigaciones Realizadas por el Grupo APRENA

7.1 Introducción

En el grupo de investigación APRENA (Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales) de la facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Colombia, dirigido por el docente Carlos Alberto Guerrero Fajardo, se desarrolla una línea de tecnologías basadas en materiales y energía (Grupo de Investigación de Ciencias Químicas, 2015).

APRENA trabaja interdisciplinariamente con grupos de investigación de la facultad de ingeniería mecánica y mecatrónica. A nivel internacional, el grupo interactúa con la Universidad PUC Minas de Gerais, la Universidad Autónoma de México, la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas y la Ecole Nationale de Chimie de Montpellier. Esto le permite vincularse y desarrollar proyectos acorde a las proyecciones y necesidades globales.

Los proyectos buscan el aprovechamiento de los recursos naturales a través de la articulación de la investigación teórica de los procesos con la experimentación a escala de laboratorio y de planta piloto, utilizando el modelamiento y la simulación de los procesos. La idea es proporcionar y adecuar nuevos mecanismos de desarrollo limpio y renovable de gestión energética, sin necesidad de recurrir a combustibles fósiles.

El reto implica abordar problemas de investigación desde su óptica científica y tecnológica hasta la aplicación industrial para aprovechar energéticamente los recursos naturales y subproductos, revalorando procesos convencionales.

Actualmente, el grupo de investigación cuenta con 47 integrantes que se enfocan en las siguientes líneas de investigación:

- Aprovechamiento energético de subproductos de recursos naturales no renovables
- Biotecnología aplicada a combustibles de segunda, tercera y cuarta generación
- Generación de energía a partir de biomasa (Biorrefinerías)
- Manejo Ambiental de Residuos
- Modelamiento, Simulación y Control de procesos energéticos

- Producción bioquímica de etileno y su transformación en productos de valor agregado.
- Producción y almacenamiento de hidrógeno
- Producción y almacenamiento de hidrógeno

Los resultados obtenidos, dentro de proyectos, han sido objeto de publicaciones en diversas revistas científicas. En la línea de investigación de interés, producción y almacenamiento de hidrógeno, se cuenta con las siguientes producciones realizadas:

- New insights into the mechanism of H2 generation through NaBH4 hydrolysis on Co-based nanocatalysts studied by differential reaction calorimetry [1]
- Modeling of carbonated metabolites production by Clostridium butyricum w5 under anaerobic conditions for optimization of hydrogen metabolic production [2]
- Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts [1]
- Ponencia: Hydrogen production from Albus Ruminococus using pure and sorghum bicolor carbon sources [3]

7.2 Investigaciones Específicas

7.2.1 Modelado de la producción de metabolitos carbonados por Clostridium butyricum W5 en condiciones anaeróbicas para la optimización de la producción metabólica de hidrógeno

La producción de hidrógeno se estudia ya que se necesita nuevas fuentes de energía para uso diario, industrial y en laboratorio. La importancia de esta fuente de energía es que resulta ser limpia, autosustentable y rentable; por eso se estudió uno de los microorganismos productores de hidrógeno más comunes, *Clostridium butyricum*.

Esta especie bacteriana fue elegida porque las vías metabólicas han sido ampliamente estudiadas, y se trata de un microorganismo de fácil obtención que está presente en casi cualquier tipo de ambiente anaeróbico [4]. En este trabajo se desarrolló un proceso de modelado acerca de las vías metabólicas del *C. butyricum* para poder entender el proceso de producción de hidrogeno y revelar los puntos en los que puede ser optimizado.

Principalmente, el modelo podría predecir el comportamiento del proceso en la fase exponencial de crecimiento de las bacterias. Se realiza un análisis estequiométrico con el fin de crear curvas teóricas de la producción de hidrógeno.

Parte del estudio se realizó con base en los resultados experimentales expuestos por otros autores, el modelo fue desarrollado en JMCAD (un software de código abierto para el

complejo modelado de sistemas dinámicos basados en Java). Los resultados previstos son comparables con los experimentales, y se garantiza una estrecha relación con la realidad teniendo una correlación de 0.97 para R ² de todas las curvas.

7.2.2 Método

Selección de las curvas de crecimiento y la cinética: De trabajos anteriormente publicados de la cinética de crecimiento de C. butirycum, se determina que debe describirse en CFU frente al tiempo ó OD_{600} frente al tiempo en minutos y que debe contener las tasas de crecimiento con el fin de ser comparados con los teóricos generados por el modelo. Una vez que se ha seleccionado la curva que fue estandarizada y se obtiene el orden lineal, exponencial o logarítmica se describe su comportamiento

Formación de curvas: De las curvas generadas y analizadas en LibreOffice Calc se calcularon los valores de R^2 y se registraron en ARC v 1.6 con el fin de confirmar la exactitud de los valores obtenidos.

Análisis Estequiométrico: Se realiza basándose en la vía metabólica de la fermentación anaeróbica de la glucosa en Clostridium butyricum. Se calcula y se verifica con proporciones estequiométricas reportados por otros autores.

Producción de la curva de hidrógeno: Fue generada con los datos adquiridos sobre los precios, los tiempos de producción y la densidad celular. En la misma forma que la curva de crecimiento estandarizada se utiliza para crear una lineal, exponencial o logarítmica que describe mejor su comportamiento. La producción del resto de los metabolitos de interés (butirato, acetato y dióxido de carbono) se calculó en base de la línea de tendencia calculada para la curva.

Discriminación de Curvas: Con el fin de garantizar la proximidad máxima a la realidad de todas las curvas calculadas, fueron discriminadas todas las curvas con valores R^2 por debajo de 0,987

Prevención de asíntota*:* fin de lograr esto se ha limitado el tiempo de desarrollo del modelo de manera que los resultados obtenidos son totalmente reproducibles, exclusivamente en la fase exponencial de crecimiento

Modelo de Desarrollo*:* El modelo para describir el comportamiento de todas las variables de acuerdo con el tiempo fue programado en JMCAD (software de código abierto para el modelado de sistemas dinámicos complejos, basado en Java). Los factores en las ecuaciones se consideraron constantes por lo que el comportamiento estándar del sistema no puede ser modificable, la principal variable considerada fue el tiempo, con el fin de ver en tiempo simulado el desarrollo integral de los procesos de interés, tales como la producción y acumulación de hidrógeno, acetato, butirato y dióxido de carbono. Los

valores de sustrato y proporciones estequiométricas también se pueden modificar con el fin de entender y analizar los puntos críticos del modelo, por lo tanto estos son los puntos críticos del proceso de producción. Las simulaciones se corrieron en JMCADRTS y JMCADRTC (JMCAD Tiempo real esquema y JMCAD Control en Tiempo Real).

***Diagrama de Relaciones**:* El diagrama de las relaciones del sistema de producción fue diseñado en Vensim PLE v5.11A. El diagrama ilustra las relaciones dentro de la producción de células y de todos los metabolitos que se producen en función de esto.

7.2.3 Resultados

Curva de crecimiento: Se obtiene la ecuación 1 con el fin de ajustar los puntos de datos a una tendencia lineal (figura 7.1A):

$$f(x) = 71421.0015 \cdot 1.01761.0176^{x} \quad (1)$$

$$f(x) = 71421.0015 \cdot 1.000^{x} \quad (2)$$

***Curva de producción de hidrógeno**:* La curva de producción (figura 7.1B) de hidrógeno se obtuvo a partir de la comparación entre el análisis estequiométrico de producción de acuerdo con el consumo de glucosa y los valores procedentes de la experimentación de otros autores [4], la información recogida se utilizó en función de la glucosa consumida en el sistema regulado por la densidad celular y por el tiempo con el fin de obtener una curva controlada previamente por una variable.

La ecuación 3 representa la curva mencionada anteriormente:

$$f(x) = 0{,}4022788 \cdot 1.6498^{x} \quad (3)$$

La tasa de producción se considera en:

$$dx = 0{,}402788 \cdot 1.6498^{x}(In0{,}402788 \cdot 1.6498) \quad (4)$$

Ambas ecuaciones, 3 y 4 pueden ser modificadas para conveniencia con el fin de ser ajustado a otras unidades de tiempo o las demás unidades de densidad celular.

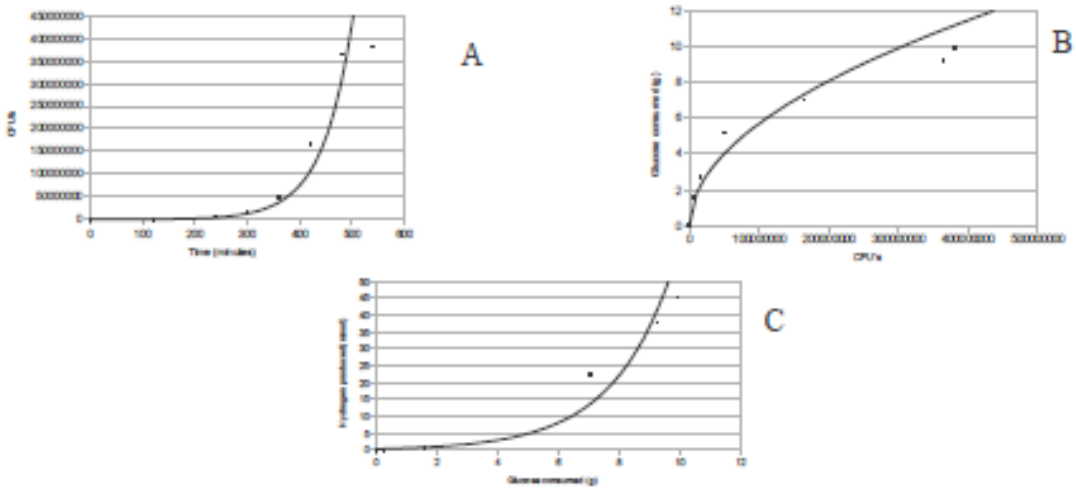

Figura7.1. Gráficos de líneas de tendencia sobre la base de los resultados experimentales de (X. Chen et al 2006.) [4]. A: Curva de crecimiento, B: curva de consumo de glucosa; C: Hidrógeno curva de producción.

Consumo de la Glucosa: Se utiliza una regresión potencial (figura 7.1C), un $R^2 = 0{,}981$ obteniendo la ecuación 5 que genera una forma geométrica curva

$$f(x) = 0{,}000052 \cdot X^{0{,}5049} \qquad (5)$$

Dióxido de carbono, acetato y curvas de butirato: Los valores de producción del dióxido de carbono, acetato y butirato se calcularon utilizando las siguientes proporciones estequiométricas [4]:

Acetato: $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 2H_2 + 4ATP + 2NADH_2$

Butirato: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2 + 3ATP.$

Como las curvas de acetato y dióxido de carbono son casi idénticos a la una para la producción de hidrógeno, las ecuaciones utilizadas son las mismas para la producción de hidrógeno.

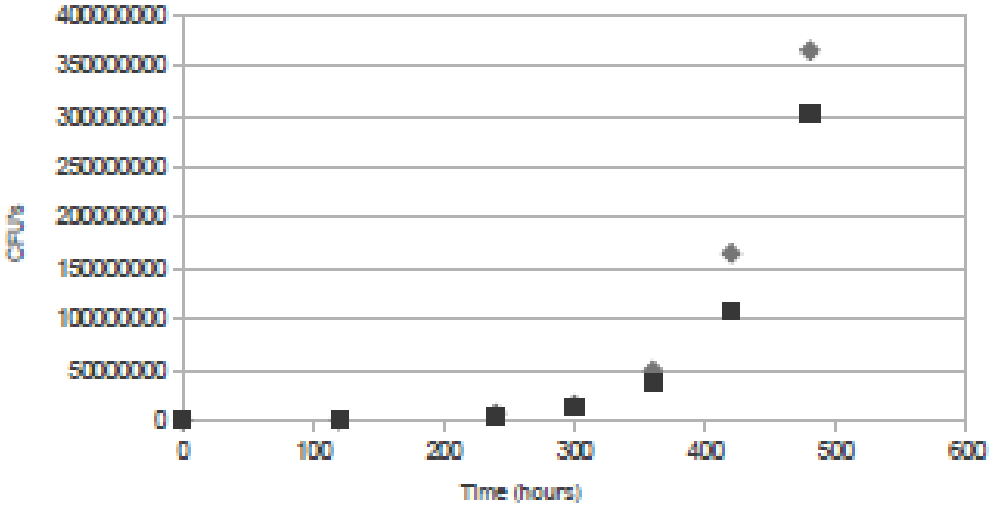

Figura 7.2 Curva de resultado la producción de hidrógeno de la evaluación de X con los valores de la simulación en comparación con el uno con resultados experimentales A: curva ideal; B: curva ajustada experimental. (∆Tiempo simulado, □ tiempo experimental)

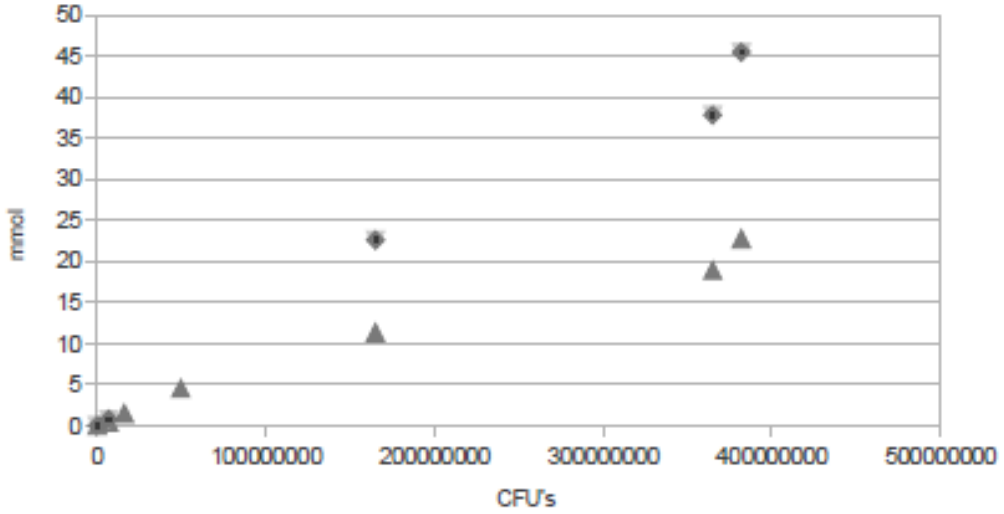

Figura 7.3. Curvas (combinado) para el hidrógeno, acetato, butirato y la producción de dióxido de carbono relacionadas con C. butyricum densidad celular. (□ El hidrógeno, ◊ dióxido de carbono, acetato, ∆ butirato.

7.2.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que el modelado del proceso de producción de hidrógeno con *C. butyricum* es muy útil en la optimización de la producción industrial debido a la posibilidad de analizar cómo cada parte del sistema trabaja y se articula con otras partes, además de que es posible mantener la fase exponencial de la curva de crecimiento

mediante el uso de métodos tales como los flujos de células, los flujos de sustrato en el sistema de laboratorio o el diseño de un nuevo sistema para el proceso industrial.

Es importante recalcar que la conducta de las curvas es cercana a la realidad. La optimización en realidad se debe centrar sobre el tratamiento de metabolitos tales como el acetato y butirato con enzimas bacterianas o consorcios por lo que la producción de hidrógeno se puede tomar para el límite superior, incluso si el rendimiento de *C. butyricum* en la producción de hidrógeno es alto comparado con la producción de otros metabolitos es todavía necesaria una optimización si el objetivo es producir masivamente el metabolito de interés.

Es muy notable que las condiciones óptimas de pH y temperatura se deban mantener con el fin de adquirir los mejores resultados de la producción de hidrógeno. Y los precios también deben tener los mejores resultados con el fin de mantener el mejor rendimiento en la curva de crecimiento.

Los resultados obtenidos son comparables a la producción por otros autores con *C. butyricum WT, C. butyricum W5* o cualquier especie que cumpla en camino metabólico (Andel, Zoutberg, & Crabbendam, 1985) (Pattra & Sangyoka, 2008), ya que las ecuaciones tienen un valor de R^2 cerca de 1,00, lo que nos sugiere que si se vuelven a crear las condiciones pronosticadas, podemos conseguir realmente muy buenos resultados en los procesos experimentales donde también nos sugiere que con la modificación de algunas de las variables que incluyen las concentraciones de sustrato en realidad podemos optimizar el proceso.

7.3 BIBLIOGRAFÍA

[1]. Chen, X., Sun, Y., Xiu, Z., & Li, X. (2006). Stoichiometric analysis of biological hydrogen production by fermentative bacteria. International Journal of Hydrogen Energy 31, 539 – 549.

[2]. Swierczynsky, D. (2009). New insights into the mechanism of H2 generation through NaBH4 hydrolysis on Co-based nanocatalysts studied by differential reaction calorimetry. International Journal Of Hydrogen Energy ISSN: 0360-3199, 34, 1185-1199.

[3]. Guerrero, C., Sierra, F., Diaz, A., & Garzon, G. (2012). Modeling of carbonated metabolites production by Clostridium butyricum w5 under anaerobic conditions for optimization of hydrogen metabolic production. Journal Of Technology Innovations In Renewable Energy ISSN: 1929-6002, 1, 103 – 112

[4]. Guerrero, C., Sierra, F., & Sanabria, D. (2012). Ponencia: Hydrogen production from albus Ruminococus using pure and sorghum bicolor carbon sources. Internacional Evento: XXI International Materials Research Congress.

[5]. Andel, J. G., Zoutberg, G. R., & Crabbendam, P. M. (1985). Glucose fermentation by Clostridium butyricum grown under a self-generated gas atmosphere in chemostat culture. ppl Microbiol Biotechnol 23, 21–26.

[6]. Pattra, S., & Sangyoka, S. (2008). Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by Clostridium butyricum. International Journal of Hydrogen Energy 33, 5256–5265.

[7]. Grupo de Investigación de Ciencias Químicas. (2014). Retrieved from http://www.ciencias.unal.edu.co/unciencias/data-file/user_19/GRUPOS%20DE%20INVESTIGACI%C3%93N-CIENCIAS-QU%C3%8DMICA.pdf

[8]. Universidad Nacional de Colombia. (2010). Grupos de investigación. Retrieved from Aprovechamiento energético de recursos naturales: http://www.ciencias.unal.edu.co/ unciencias/web/ grupoinv/index.php?op_=4&p_=164

8. Conclusiones

- La electrólisis es el proceso de producción de hidrógeno con mejores características, siendo uno de los más investigados en la actualidad y con un gran potencial de desarrollo al acoplarse con técnicas y procesos que implementan como fuente primaria, las energías renovables.

- El uso de energía nuclear también ofrece ventajas, como el poder alcanzar fácilmente temperaturas altas con el fin de disociar la molécula de agua (termólisis) para la obtención de hidrógeno.

- Las facilidades que puede brindar el uso de software especializado y encaminado a la simulación de procesos; enfocados tanto para la producción como para el almacenamiento de hidrógeno es una herramienta muy útil y de gran acogida entre los investigadores; ya que genera una disminución de los costos y la mano de obra necesaria para presentar un modelo específico, y poder analizar de una forma más rápida los datos obtenidos.

- El hidrógeno posee diversas fuentes de producción y alternativas de almacenamiento que pueden mostrar un acople y una versatilidad en el mercado, lo que hace que el hidrógeno sea promisorio en el campo energético.

- Las investigaciones que se realizan en la actualidad, aún se encuentran en fase de desarrollo, sin embargo los avances realizados señalan su gran facilidad para acoplarse con otros procesos energéticos.