



El Hidrógeno y el Litio Actores Fundamentales en la Transición Energética

EDITOR

Teresa Perez y Miguel Laborde

PUBLICADO POR



ANCEFN

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

El Hidrógeno y el Litio Actores Fundamentales en la Transición Energética

Agradecemos la colaboración de:

Y-TEC



EDITORES

Teresa Perez y Miguel Laborde



PUBLICADO POR

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN]

SERIE: PUBLICACIONES CIENTIFICAS N° 18 (2023)

Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

El hidrógeno y el litio : actores fundamentales en la transición energética / editado por Teresa Perez ; Miguel Angel Laborde. - 1a ed adaptada. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : ANCEFN - Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2023.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-4111-26-5

1. Energía. 2. Hidrógeno. I. Perez, Teresa, ed. II. Laborde, Miguel Angel, ed. III. Título.
CDD 333.7911

Fecha de catalogación: octubre 2023

Esta publicación es propiedad de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN ISBN 978-987-4111-26-5

Primera edición, Buenos Aires,

Copyright © by Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Toda la correspondencia referida a esta publicación debe dirigirse a:

All enquires regarding this publication should be addressed to:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Av. Alvear 1711, 4° piso, (1014) Buenos Aires.

E-mail: biblio@ancefn.org.ar

Sitio web: www.ancefn.org.ar

Queda hecho el depósito previsto por la Ley 11.723

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida en cualquier forma o por cualquier medio electrónico o mecánico, incluyendo fotocopiado, grabación o cualquier otro sistema de archivo y recuperación de información, sin el previo permiso por escrito de la Academia.

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

*Guillermina Amica, Gabriel O. Meyer, Fabiana C. Gennari**

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche (CNEA), S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina
gennari@cab.cnea.gov.ar; fabiana.gennari@ib.edu.ar

Resumen

Actualmente el hidrógeno se almacena a escala comercial en forma gaseosa a presiones moderadas o en forma líquida en condiciones criogénicas. Para aplicaciones estacionarias en las que el volumen o peso del sistema no es limitante, se almacena en forma gaseosa en tubos de metal sin o con envoltura de materiales compuestos (tipo I y II). Aunque con mayor costo, los tubos envueltos en compuestos de fibra de carbono con revestimientos de metal o polímero (tipo III y IV) permiten trabajar a mayores presiones. Dado el alto consumo de energía del proceso de licuefacción y la complejidad de la infraestructura asociada, el hidrógeno líquido se limita a aplicaciones que requieren una alta densidad de energía. El almacenamiento basado en materiales sólidos, adsorbentes o hidruros, tiene limitaciones para su implementación a escala: costo de los materiales elevados, condiciones de operación exigentes, procesos complejos de síntesis. Cuando los estudios de seguridad garantizan la no reactividad con las cavidades subterráneas, el almacenamiento geológico constituye una alternativa interesante para almacenar grandes volúmenes durante periodos prolongados. El almacenamiento empleando líquidos orgánicos tiene como ventaja que se transportan como líquidos, pero la capacidad es limitada (4-7%p/p) y la deshidrogenación es energéticamente muy costosa. Finalmente, la opción de almacenarlo como amoníaco renovable es una oportunidad para la descarbonización en el sector químico. Teniendo en cuenta la gran versatilidad del uso del amoníaco, su reconversión a hidrógeno puede no ser necesaria ya que es un compuesto de alta demanda para la industria agrícola y puede ser utilizado directamente en la generación de energía.

Palabras clave: hidrógeno, almacenamiento físico, hidruros, amoníaco

Abstract

Hydrogen storage. Hydrogen is currently stored on a commercial scale in gaseous form at moderate pressures or in liquid form under cryogenic

conditions. For stationary applications in which the volume or weight of the system is not a limitation, it is stored in gaseous form in metal tubes without or with a casing of composite materials (type I and II). Although more expensive, tubes wrapped in carbon fiber composites with metal or polymer coatings (type III and IV) allow to work at higher pressures. Given the high energy consumption of the liquefaction process and the complexity of the associated infrastructure, liquid hydrogen is limited to applications that require high energy density. Storage based on solid materials, adsorbents or hydrides, has limitations for its implementation at scale (high cost of materials, demanding operating conditions, complex synthesis processes). When safety studies guarantee non-reactivity with underground cavities, geological storage is an interesting alternative to store large volumes for long periods. Storage using organic liquids has the advantage that they are transported as liquids, but it has a low storage capacity (4-7% p/p) and dehydrogenation is very expensive energetically. Finally, the option to store hydrogen as renewable ammonia presents an opportunity for decarbonization in the chemical sector. Taking into account the great versatility of the use of ammonia, its reconversion to hydrogen may not be necessary since it is a highly demanded compound for the agricultural industry and can be used directly in power generation.

Keywords: hydrogen, physical storage, hydrides, ammonia

INTRODUCCIÓN

La energía por unidad de masa del hidrógeno (120 MJ/kg) es mayor que la de todos los demás combustibles convencionales (50 MJ/kg para el metano y 44,6 MJ/kg para los hidrocarburos líquidos). Sin embargo, su baja densidad a temperatura ambiente se traduce en una baja energía por unidad de volumen (0,084 frente a 720 kg/m³ de la gasolina a 15°C). Esto demuestra la importancia del desarrollo de tecnologías avanzadas de almacenamiento de hidrógeno que resulten técnicamente eficientes y económicamente competitivas.

En este capítulo se presentarán las diferentes alternativas para el almacenamiento de hidrógeno, dividiéndolas en dos grandes grupos: métodos de almacenamiento físico y empleando compuestos.

En el primer grupo están los métodos de almacenamiento como gas comprimido a media o alta presión, hidrógeno líquido y crio-comprimido, para los cuales se requieren recipientes estructurales para contener el hidrógeno, alterando su densidad a través de variaciones en la presión y/o temperatura. Adicionalmente en este bloque también se considera el almacenamiento geológico. En el segundo grupo se incluyen el almacenamiento por adsorción física de hidrógeno en adsorbentes sólidos o por absorción química en hidruros, amoníaco y líquidos orgánicos. De los diferentes tipos de almacenamiento, se analizan las principales propiedades, grado de madurez tecnológica, ventajas y

desventajas teniendo en cuenta la escala posible de implementación y si la aplicación es móvil o estacionaria a través de un análisis comparativo que proporcione criterios para definir la conveniencia de uno u otro método de acuerdo a la demanda. Se presenta un ejemplo de implementación industrial de almacenamiento empleando hidruros.

1. Almacenamiento físico de hidrógeno

1.1. Almacenamiento como gas comprimido

En condiciones ambientales de 15 °C y 1 bar, el hidrógeno existe como fase gaseosa, con un poder calorífico de 0,01MJ/L y una densidad de 0,084 kg/m³, ya que el hidrógeno es una molécula con una masa molar muy baja. La necesidad de comprimirlo resulta evidente: presurizando el hidrógeno gaseoso a 200 o 700 bar, la densidad aumenta a 15,0 y 40,2 kg/m³ y, por lo tanto, su poder calorífico aumenta a 1,80 y 4,82 MJ/L, respectivamente. La Figura 1 compara la energía específica y la densidad de energía de varios combustibles convencionales y el hidrógeno como gas comprimido y líquido [1].

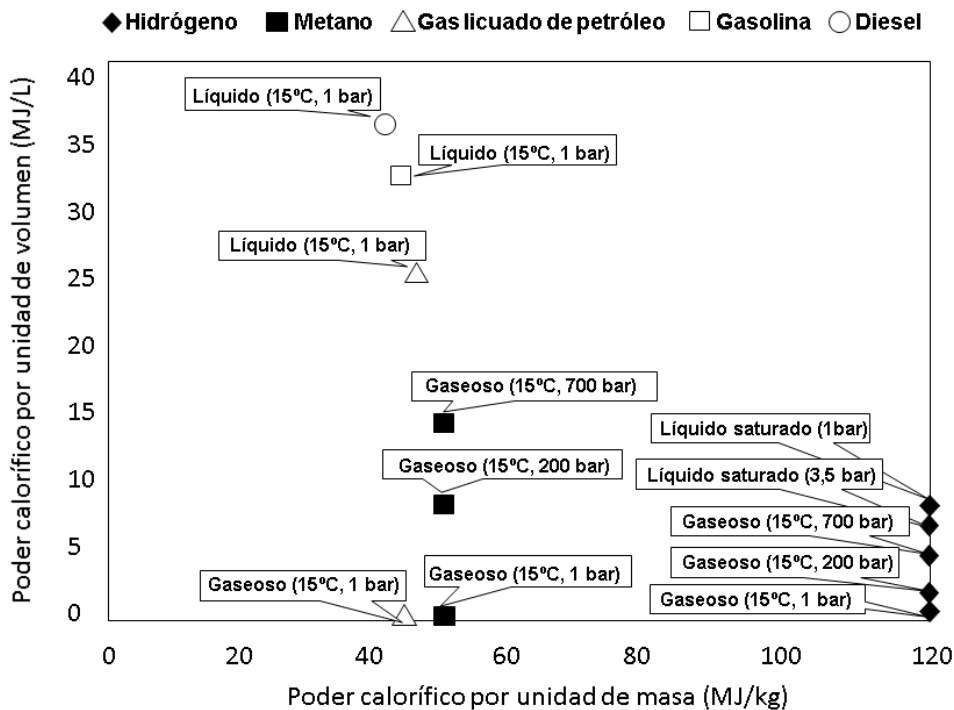
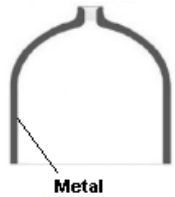
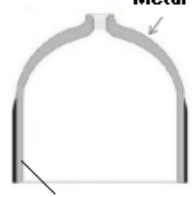
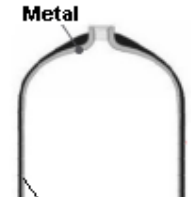
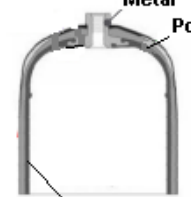


Fig. 1. Poderes caloríficos en masa y en volumen para diversos combustibles

Para una variedad de aplicaciones de transporte, estacionarias y/o de generación de energía, el hidrógeno gaseoso suele ser almacenado en tanques presurizados, generalmente construidos totalmente de metal (aceros inoxidables

austeníticos o aleaciones de aluminio) o de materiales compuestos para ser más livianos. Existen cuatro tipos estándares de recipientes cuyas características se describen en la Tabla 1 [1-6].

Tabla 1: Tipos de tubo para hidrógeno comprimido

	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
				
Materiales	Tanque metálico (acero o aluminio) sin costuras.	Tanque metálico (acero o aluminio) sin costuras reforzado con materiales compuestos de fibra de carbono o vidrio en la dirección del aro en la sección cilíndrica del depósito.	Forro metálico (acero o aluminio) interno con o sin costuras, recubierto por un material compuesto dispuesto en distintas direcciones.	Consta de un forro interno de material plástico (generalmente polietileno de alta densidad) reforzado con fibras de carbono en distintas direcciones.
Distribución de carga mecánica	El metal soporta todas las cargas.	El recipiente metálico y el material compuesto soportan similar carga.	La mayor parte de la carga (95%) es soportada por el material compuesto.	El material compuesto soporta todas las cargas.
Presión max. testeada (bar)	500	700	700	1000
Presión frecuente de uso (bar)	300	300	350 y 700	700
Densidad H₂ (kgH₂/m³) a T_{amb} y P_{frecuente}	12,2	17,2	19,7 y 37,2	37,2
Peso tanque vacío (kg/L)	1,4	0,42-0,56	0,35-0,45	<0,35
Relación de costos	1	1,5	3	>4

La elección del tipo de tubo a utilizar depende fundamentalmente del uso que se le dará al gas. Por un lado, si el hidrógeno se empleará para aplicaciones estacionarias en las cuales el peso del tanque y volumen a ocupar no es un factor crítico, los tanques Tipo I y II son útiles y no se justifica el uso de tecnologías más costosas. En este caso se emplean aceros al Cr-Mo (tal como AISI 4130), aceros austeníticos (serie 300 AISI, entre ellos 304, 310, 316, 321, 347) y aleaciones de aluminio (por ejemplo 6061-T6). Dado que los aceros al carbono pueden experimentar disolución del hidrógeno en su estructura a altas presiones (>300 bar) con un cambio drástico en sus propiedades mecánicas (ver "fragilización", capítulo Transporte de hidrógeno), son en general usados en tanques a bajas presiones. Por otro lado, si se trata de aplicaciones móviles a bordo en las que se requiere minimizar el peso y volumen de los tanques, el empleo de tanques tipo III y IV de costos mayores se ve justificado. En este sentido, la industria automotriz impulsa el desarrollo de estos dos últimos tipos de tanques en la búsqueda de que: 1) sean seguros para soportar altas presiones (350- 700 bar), 2) ocupen el menor volumen posible, 3) su peso esté minimizado, 4) permitan almacenar unos 5-6 kg de hidrógeno para lograr autonomías de ~600 km, 5) se reduzcan los costos de fabricación. Hoy en día, los vehículos livianos con celdas de combustible de hidrógeno (FC) se encuentran en las primeras etapas de comercialización e introducción al mercado, con el lanzamiento de varios modelos desarrollados por diferentes fabricantes a fin de reemplazar los modelos con motor de combustión interna en las próximas décadas. No obstante, el costo de venta de estos vehículos aún no es competitivo y la limitación para la comercialización generalizada de vehículos FC reside en la falta de infraestructura para el reabastecimiento de hidrógeno. Modelos desarrollados por diferentes marcas (por ejemplo, Hyundai Nexa, Toyota Mirai, BMW iX5) buscan reemplazar a los modelos con motor de combustión interna en las próximas décadas, empleando FC alimentadas por H₂ almacenado a 700 bar (~5,5-7kg H₂ de capacidad total) con una potencia máxima de 160-180 hp (120-130 KW), logrando autonomías de hasta 660 km.

1.2. Almacenamiento líquido

La densidad del hidrógeno líquido a 1 bar (70 kgH₂/m³) es mucho mayor que aquella para el H₂ gaseoso comprimido a 1000 bar (6,8 kgH₂/m³) y, por eso para ciertas aplicaciones resulta más conveniente [1].

El hidrógeno existe como líquido saturado a 1 bar a una temperatura criogénica tan baja como -253 °C. La licuefacción de hidrógeno es un proceso energéticamente costoso y su almacenamiento / manipulación en estado líquido requiere sistemas complejos de tanques e infraestructura con tecnología avanzada. El mayor consumo de energía en la cadena de valor se encuentra en la etapa de licuefacción ya que para lograr estas bajas temperaturas, se necesitan múltiples ciclos de refrigeración. Si bien al suponer un proceso termodinámicamente ideal con una presión de alimentación de 20 bar se calcula

un consumo cercano al 8% de la energía contenida en el hidrógeno, debido a las pérdidas de presión, calor y energía, este consumo se encuentra en el orden del ~30-36% [7]. Una vez licuado, debe asegurarse que todo el sistema se mantenga a baja temperatura. Durante el llenado de los tanques, la línea de transferencia debe enfriarse empleando una purga de helio.

El almacenamiento de hidrógeno líquido se hace en tanques esféricos ya que una baja relación superficie-volumen permite minimizar el flujo de calor (Fig. 2). Se requiere de recipientes bien aislados para evitar la ebullición y maximizar la latencia, es decir, el tiempo que el H_2 se puede almacenar sin pérdida a través de la ventilación. Los tanques consisten en un tanque interno y un contenedor externo con una capa de vacío aislante entre ambos, la cual se encuentra llena de múltiples capas de super-aislamiento, conocido como aislamiento de capas múltiples (MLI, del inglés *multi-layer insulation*). En una instalación típica se alternan 15 o más capas metálicas de aluminio y/o películas poliméricas o de fibra de vidrio [1-4]. A pesar de que la capa de vacío minimiza el flujo de calor por conducción y convección hacia el interior del tanque, la evaporación gradual de hidrógeno líquido es inevitable y por ello, a medida que la presión interna del tanque aumenta por encima de 4 bar, se ventila el vapor a través de válvulas de alivio.



Fig. 2. Tanque esférico para almacenar hidrógeno líquido

La capacidad de licuefacción global es de casi 600 t/d (toneladas por día) y el ~80% está en América del Norte, complementada por Europa y Japón [7]. La mayor planta de licuefacción se encuentra en Estados Unidos y tiene una capacidad de 30 t/d, lo cual muestra que el proceso se realiza comercialmente en una escala pequeña (6- 30 t/d) [8]. La mayor infraestructura de almacenamiento de hidrógeno líquido está relacionada con la industria aeroespacial. La esfera de

almacenamiento más grande en funcionamiento es utilizada por la NASA con un volumen de 3200 m³ (227 tH₂) y está en construcción una nueva esfera de 4700 m³ (334 tH₂). En Guyana Francesa, como parte del programa espacial de la European Space Agency (ESA) del lanzador Ariane, se cuenta con un reservorio de almacenamiento de hidrógeno líquido. Existen nuevos proyectos como el de Kawasaki Heavy Industries para la construcción de un tanque esférico de 11200 m³ (796 tH₂) [7].

El hidrógeno líquido tiene la ventaja de mitigar el problema de la baja densidad energética del hidrógeno incluso a presión ambiente. Además, hoy en día la licuefacción de hidrógeno es una tecnología madura y probada. Sin embargo, la complejidad del sistema y los altos costos hacen que solo sea económicamente viable para determinadas aplicaciones. Los principales consumidores de hidrógeno líquido son las agencias aeroespaciales que lo emplean como propulsor o bien, dada la pureza y menor riesgo de contaminación que en su forma gaseosa, el sector electrónico y metalúrgico para procesos de producción específicos.

1.3. Almacenamiento como gas crio-comprimido

Esta estrategia combina el almacenamiento criogénico y la compresión de hidrógeno para aumentar las capacidades gravimétricas y volumétricas aprovechando que, a presiones más altas que la atmosférica y temperaturas criogénicas, se observa un significativo aumento de la densidad del hidrógeno. La obtención de hidrógeno crio-comprimido sobre el hidrógeno líquido es menos demandante en energía: la compresión teórica a 20 MPa y el trabajo de enfriamiento a 80 K es de aproximadamente 10 MJ/kg, que es similar al trabajo requerido para comprimir hidrógeno a aproximadamente 50 MPa y resulta ser el 20-30% del trabajo de licuefacción [1].

La ventaja más importante del enfoque crio-comprimido reside en la minimización de la pérdida por evaporación del almacenamiento en estado licuado y en la flexibilidad del sistema de almacenamiento. Respecto al primer punto, el hecho de que el tanque sea capaz de soportar altas presiones permite mayores aumentos de presión antes de que el hidrógeno hierva. Entonces, los recipientes a presión criogénicos prolongan significativamente el tiempo antes de que comiencen las pérdidas por evaporación cuando están en funcionamiento, aumentando la autonomía de almacenamiento. Respecto al segundo punto, dado que el recipiente está diseñado para operar a temperaturas criogénicas y presiones moderadas, el recipiente a presión se podría alimentar con hidrógeno en cualquier estado entre H₂ líquido a -253 °C (20 K) e H₂ gaseoso a temperatura ambiente, ofreciendo versatilidad en el reabastecimiento de combustible [1, 5].

Esta tecnología ha sido testeada y validada en aplicaciones móviles por diversas compañías (BMW, Ford y Toyota). Los prototipos de

almacenamiento constan en un tanque que contiene un recipiente interno Tipo III o Tipo IV, rodeado por un espacio de vacío lleno de numerosas capas de MLI y luego una camisa metálica. Debido a los amplios rangos operativos se requiere de pruebas exhaustivas para evaluar tensiones mecánicas y térmicas. Existen tres generaciones de recipientes a presión con capacidad criogénica [1]. Los tanques denominados Gen-1 pueden almacenar hasta 9,6 kg H₂ con una presión máxima de 248 bar en un volumen de 135 litros. Los tanques Gen-2 tienen mayor capacidad ya que permiten acomodar 10,7 kg H₂ a 345 bar (151 litros) (ver esquema en Figura 3). Los denominados Gen-3 son un diseño mejorado del Gen-2 con una reducción de peso y volumen del sistema del 23 %.

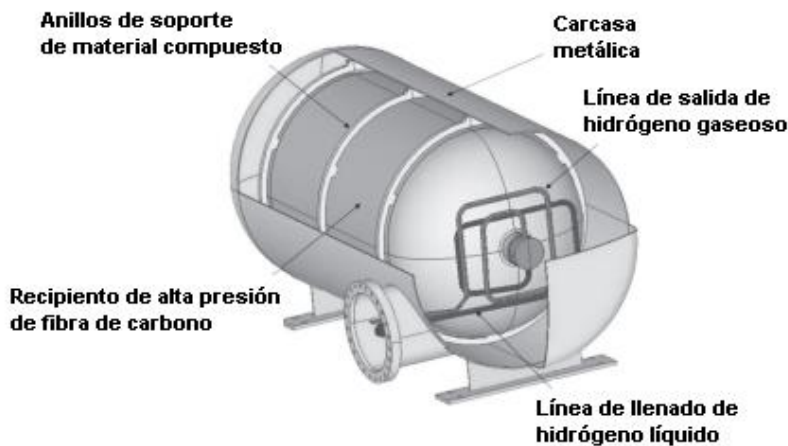


Fig. 3. Esquema de un recipiente de almacenamiento de hidrógeno criocomprimido Gen 2

Esta tecnología no se usa para almacenamiento de hidrógeno en escala, sino que se orienta a su implementación en automóviles. Dado que el almacenamiento crio-comprimido tiene el potencial para cumplir con los objetivos buscados para aplicaciones a bordo en cuanto a la capacidad gravimétrica / volumétrica con una baja tasa de pérdida de hidrógeno por evaporación, los desarrollos se dirigen al estudio de diseños avanzados abordando aspectos como super-aislamiento, fatiga cíclica, pruebas de estallido y optimización del volumen del recipiente.

1.4. Almacenamiento geológico

El empleo de hidrógeno como portador de energía renovable requiere disponer de sistemas de almacenamiento a gran escala y por tiempos prolongados, que puedan ser seguros y rentables. Entre las alternativas para almacenar hidrógeno subterráneo están las cavernas salinas y los medios porosos, tales como reservorios de gas o petróleo agotados y los acuíferos. La experiencia adquirida por décadas en el almacenamiento de gas natural en

cavidades subterráneas, se puede transferir al almacenamiento de hidrógeno, considerando las diferencias del caso.

Una instalación de almacenamiento subterráneo de gas es una acumulación de gas creada en forma artificial en un entorno natural a una profundidad significativa en el subsuelo. Está formada por el gas de trabajo, en este caso hidrógeno, y el gas colchón. El gas de trabajo es la cantidad total de gas inyectado, que luego se extrae para su posterior empleo. Esta cantidad es una de las especificaciones de operación más importantes del sistema de almacenamiento junto con la tasa de inyección y extracción del gas. Por otro lado, el gas colchón representa el volumen de gas no extraído que sirve como amortiguador para fines de gestión y mantenimiento de la presión durante los ciclos de inyección y retiro del gas.

El almacenamiento de hidrógeno en cavernas de sal es una tecnología probada, de bajo costo de inversión, alto potencial de sellado y bajo requerimiento de gas colchón. Es la mejor solución técnica al almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno por eficiencia, seguridad y costo. Además, debido a la ausencia de otros gases nativos residuales en la cavidad, el hidrógeno no se mezcla o contamina. La principal desventaja es la distancia entre estas formaciones salinas y los sitios de producción de hidrógeno. En el mundo hay cuatro instalaciones de almacenamiento de hidrógeno puro en cavernas de sal operativas, que han demostrado la factibilidad de almacenar hidrógeno de forma segura durante largos períodos de tiempo (ver Tabla 2) [9]. A la fecha, hay varias iniciativas en todo el mundo para investigar el almacenamiento en cavernas salinas: HyStock (Países Bajos), HYBRIT (Suecia), Rudersdorf (Alemania), HyPster y HyGe (Francia).

El almacenamiento de hidrógeno en pozos agotados de gas y petróleo tiene la ventaja de reducir los esfuerzos de exploración geológica resultantes del uso anterior de tales sitios para la producción de petróleo y gas. Sin embargo, en estos casos el requisito de gas colchón para prevenir la ruptura de la roca del yacimiento es de aproximadamente 50%. Además, como resultado de la contaminación causada por la extracción de hidrocarburos anterior, es posible que se requieran unidades de control de contaminación y purificación del hidrógeno. Por esta razón, los proyectos demostración desarrollados a la fecha, uno en Austria y otro en Argentina, involucran el almacenamiento de mezclas hidrógeno y metano en lugar de hidrógeno puro (ver Tabla 2). En estos sistemas, parte del hidrógeno no es recuperable debido a la difusión, disolución en agua de formación y conversión a metano. Si bien la capacidad de almacenamiento de estos reservorios es muy superior a los volúmenes de almacenamiento de gas en cavernas salinas, la experiencia alcanzada hasta la fecha es limitada y solo asociada a mezclas de gases [10].

Tabla 2: Facilidades de almacenamiento subterráneo de hidrógeno y mezclas existentes

Proyecto/ País/inicio	Tipo	H ₂ (%)	Condición de operación	Profundidad (m)	Volumen (m ³)	Status
Teeside UK, 1972	Caverna salina	95	45 bar	365	210.000	en operación
Clemens Dome US, 1983	Caverna salina	95	70-137 bar	1000	580.000	en operación
Moss Bluff US, 2007	Caverna salina	No informado	55-150 bar	1200	566.000	en operación
Spindletop, Texas/ US, 2016	Caverna salina	95	68-202 bar	1340	906.000	en operación
Kiel/ Alemania, 1974	Caverna salina	60	80-100 bar	1305-1400	32000	cerrada
HyChico Argentina, 2016	Reservorio de gas	10	10 bar/50 °C	600	No informado	en operación
Underground Sun Storage/ Austria, 2016	Reservorio de gas	10	78 bar/40 °C	1000	No informado	en operación
Beynes Francia	Acuífero	50	No informado	430	3.3,10 ⁸	en operación
Lobodice Rep. Checa	Acuífero	50	90 bar/34 °C	430	No informado	en operación

Por último, el almacenamiento de hidrógeno en acuíferos es la tecnología menos madura de las tres opciones. Varios factores tienen un impacto en la operación en estos sistemas de almacenamiento en rocas porosas, incluidos la fuga no detectada (migración) a lo largo de las fallas, los procesos biológicos y la reactividad del hidrógeno con los minerales en la roca. Los requisitos de gas colchón para los acuíferos pueden exceder los necesarios para los pozos de petróleo y gas agotados y los riesgos de fuga de gas son mayores. Hasta la fecha, no se ha logrado con éxito el almacenamiento de hidrógeno puro en acuíferos. Sin embargo, se han informado algunos proyectos de almacenamiento de gas ciudad (mezclas de hidrógeno, metano y otros componentes) en acuíferos. Entre estos proyectos está el de Lobodice en la República Checa y el de Beynes en Francia (ver Tabla 2).

2. Almacenamiento de hidrógeno empleando compuestos

2.1. Adsorción física

La adsorción física de hidrógeno es un mecanismo mediante el cual el hidrógeno es almacenado en su forma molecular, sin disociación, en la superficie de un material sólido. Esta unión es posible mediante fuerzas de dispersión entre las moléculas de gas y los átomos de la superficie del sólido (fuerzas de van der Waals) debido a una interacción entre dipolos temporales formados por las fluctuaciones en la distribución de carga en moléculas y átomos. Debido a la baja polarizabilidad de la molécula de H_2 , estas interacciones son muy débiles con baja entalpía de adsorción (entre 1 y 10 kJ/mol). Comparado con la quimisorción en la que hay cambios en la naturaleza química de la molécula de H_2 , para la fisisorción el calor de adsorción es 10 veces menor. El bajo calor de liberado durante la adsorción constituye una ventaja para aplicaciones móviles que requieran recarga a bordo al evitar problemas de transferencia de calor. Por otro lado, dada la debilidad de las interacciones, es muy poca la cantidad de hidrógeno que puede almacenarse sobre la superficie del sólido a temperatura ambiente. Esta cantidad puede aumentar considerablemente al reducir la temperatura, típicamente hasta 77K, que es la temperatura de nitrógeno líquido. La fisisorción es un proceso reversible, lo cual permite realizar sucesivos ciclos de absorción y desorción sin pérdidas y como no hay una energía de activación asociada, las cinéticas son rápidas [2, 4].

Dado que el hidrógeno molecular solo es fisisorbido en la superficie de los sólidos y no en su interior, solo resultan interesantes materiales muy porosos con alta área superficial. Las familias de materiales con características que resultan de interés son: zeolitas (materiales microporosos cristalinos, alumosilicatos o aluminofosfatos), carbones de alta área superficial (carbón activado, grafito, nanotubos de pared simple, nanotubos de pared múltiple y nanofibras de carbono), estructuras metal-orgánicas conocidas como MOFs (compuestos que consisten en iones o grupos metálicos coordinados con ligandos orgánicos), polímeros orgánicos como polímeros hypercrosslinked (HCPs) y los polímeros de porosidad intrínseca (PIMs) [2, 4]. En la Tabla 3 se presentan las capacidades de almacenamiento de H_2 de estos materiales en distintas condiciones.

Aunque la reversibilidad y la cinética rápida hacen que estos materiales sean opciones atractivas, el principal limitante es el peso de los materiales portadores, el requisito de baja temperatura y alta presión y la baja capacidad gravimétrica y volumétrica de hidrógeno [11]. Al día de hoy, las tecnologías de adsorción física están lejos de ser ampliamente utilizadas ya que todos los experimentos se han realizado a pequeña escala y los criterios de rendimiento no son lo suficientemente satisfactorios para justificar el salto en el escalado.

Tabla 3: Adsorción de H₂ en distintos materiales

	Temperatura ambiente		77 K	
	Capacidad (%p/p)	Presión (bar)	Capacidad (%p/p)	Presión (bar)
Zeolitas	0,1-0,4	10-60	2,2-2,6	1-40
Materiales carbonosos				
Carbón activado	0,5-5,5	1-100	0,5-8	1-60
Grafito	4,5	100		
Nanotubos de pared simple	1-5	10-100	2,5-8	1-100
Nanotubos de pared múltiple	1-6,3	1-150	5-8	100
Nanofibras de grafito	6,5-10	80-120		
MOF	0,4-2,3	10-100	1,8-2,9 5,0-7,9	1 40-100
HCPs	0,2	90	0,6-3,7 5,4	1-15 80
PIMs	0,2	90	1,4-4,4 1,5-3,2	1 10-100

2.2. Absorción química

2.2.1. Hidruros

Algunos metales y aleaciones tienen la capacidad de absorber y liberar hidrógeno gaseoso de manera reversible en determinadas condiciones de temperatura y presión. La formación de hidruros metálicos (MH) implica la disociación de la molécula de hidrógeno en átomos sobre la superficie del metal, la difusión de los átomos de H dentro de la estructura cristalina para integrarse con la estructura química del material a través de un proceso exotérmico que puede describirse mediante la reacción global $M + H \leftrightarrow MH$. La reacción inversa es endotérmica bajo las condiciones termodinámicas apropiadas. En la Figura 4 se muestra la capacidad de almacenamiento de H₂ en función de la temperatura para diferentes materiales [1-4].

Los hidruros metálicos son importantes materiales almacenadores de energía y pueden clasificarse en tres categorías principales: hidruros metálicos clásicos, hidruros complejos o hidruros químicos. El caso particular del amoníaco, que puede considerarse un hidruro químico será tratado de forma

especial en la sección siguiente. Dentro de los hidruros metálicos clásicos se encuentran compuestos intermetálicos tipo AB_5 ($LaNi_5$), AB_2 ($ZrFe_2$) y AB ($FeTi$), y los hidruros elementales (MgH_2 , VH_3 , VH_5).

Los compuestos intermetálicos se caracterizan por tener temperaturas de operación cercanas a la ambiental, pero con baja capacidad de almacenamiento de hidrógeno (<3,6 %p/p). Esto indica que no son atractivos para aplicaciones móviles. Sin embargo, encuentran nicho de aplicación en ciertas facilidades estacionarias relacionadas con la compresión, purificación y almacenamiento de hidrógeno, entre otras (ver caso de estudio presentado en la sección siguiente).

En cuanto a los hidruros elementales, el MgH_2 es uno de los hidruros que más ha sido estudiado como almacenador de hidrógeno y, en general, las investigaciones se orientaron a su potencial uso en dispositivos móviles. En este sentido, para considerarse buenos almacenadores, las matrices sólidas deben cumplir ciertos requisitos: 1) alta capacidad gravimétrica y volumétrica de almacenamiento de hidrógeno, 2) termodinámica de deshidrogenación adecuada (entalpía y temperatura de liberación de hidrógeno), 3) cinéticas de absorción y desorción de hidrógeno rápidas, 4) estabilidad al ciclado en hidrógeno, 5) costos competitivos. Si bien el MgH_2 es atractivo por ser liviano, con alta capacidad de almacenamiento de H_2 (7,7%p/p), bajo costo del metal y tiene estructura simple, sus cinéticas de hidruración y deshidruración inadecuadas y, sobre todo, su alto calor de formación (aproximadamente -75 kJ/mol H_2) que se traduce en una alta temperatura de operación ($>300^\circ C$), limitan su aplicación. Las estrategias empleadas para vencer estas limitaciones han incluido: 1) uso de molienda mecánica para reducir los tamaños de partícula, aumentar el área superficial y los sitios de nucleación, reducir los caminos de difusión para la liberación de hidrógeno, generar defectos; 2) incorporación de pequeñas cantidades de catalizadores (metales Pd, Ni, Co, Ti., Fe, V, Nb, Ge), aleaciones metálicas ($LaNi_5$, $FeTi$, Mg_2Ni , $PdFe$) y óxidos metálicos (ScO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , CoO , AlO_3 , SiO_2); y 3) nanoconfinamiento. Esta última estrategia consiste en alojar la fase hidruro en cavidades de tamaño nanométrico de la matriz (generalmente carbonosa), las que favorecen la movilidad de hidrógeno y acortan los caminos de difusión [12]. Si bien la molienda y el dopaje han permitido lograr mejoras muy importantes en la velocidad de captura y liberación de hidrógeno, el agregado de aditivos ocasiona grandes pérdidas en la capacidad de almacenamiento y la termodinámica del MgH_2 sigue siendo un problema. En el caso del nanoconfinamiento, la matriz carbonosa también reduce la capacidad de almacenamiento, con la ventaja adicional que mejora la conductividad térmica de la matriz sólida.

Los hidruros complejos comenzaron a ser estudiados fuertemente en la últimas dos décadas cuando hidruros típicamente no reversibles, como el $NaAlH_4$, lograron serlo con el agregado de catalizadores metálicos. Dentro de este grupo se encuentran los alanatos ($LiAlH_4$, $NaAlH_4$, $KAlH_4$, $Mg(AlH_4)_2$,

$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, borohidruros (LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4 , RbBH_4 , CsBH_4 , $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Al}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$) y amiduros (LiN_3 , LiNH_2 , $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$). Estos compuestos resultan interesantes fundamentalmente por sus altas capacidades de almacenamiento, pero son muy estables termodinámicamente y presentan temperaturas de desorción elevadas.

En muchos casos, la combinación de distintos hidruros permite que la termodinámica del sistema mixto sea más favorable que la de los hidruros independientes. De esta manera surge el concepto de desestabilización termodinámica dando lugar al estudio de diversos sistemas binarios o ternarios: $\text{MgH}_2\text{-LiBH}_4$, $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$, $\text{MgH}_2\text{-LiNH}_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$, $\text{MgH}_2\text{-LiNH}_2\text{-MgH}_2$, entre otros [13, 14].

Algunos sistemas multicomponente que contienen hidruros complejos (ej. $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$) o ciertos hidruros complejos (ej. NaAlH_4) dopados con aditivos son aquellos que, en la actualidad, tienen mayor potencial para cumplir con los requerimientos demandados para un material almacenador de hidrógeno a emplearse en aplicaciones móviles. A grandes rasgos, un tanque contenedor del sistema hidruro para una aplicación móvil puede ser pensado como un reactor tubular compuesto por una coraza, tubos que contienen el material formador de hidruro y un tubo metálico poroso [15, 16]. Durante la carga, el hidrógeno fluye a través de un tubo metálico sinterizado, el cual es permeable al gas, pero no al sólido, hacia la cama donde se aloja el hidruro. El tubo poroso distribuye el hidrógeno dentro del reactor y trabaja como un filtro que previene la salida del material fuera del tanque. El material absorbe el hidrógeno a través de una reacción química exotérmica y la energía liberada se transmite desde la pared del tubo a un líquido (fluido orgánico) para la transferencia de calor. Cuando el H_2 quiere ser recuperado, el reactor tubular lleno de hidruro es calentado por este fluido ya que el proceso de desorción es endotérmico. El hidrógeno liberado fluye desde el material y sale del tubo sinterizado hacia el destino siguiente. El material con el que más se ha avanzado en prototipos a escala reducida es el alano de sodio. Se han desarrollado prototipos de tanques almacenadores de 8 kg NaAlH_4 con capacidad para almacenar 0,5 kg de H_2 (*Proyecto STORHY: Hydrogen Storage for Automotive Applications*). También se ha estudiado el diseño del tanque y los dispositivos asociados a escala real con un completo análisis de costos de dos tanques con NaAlH_4 para almacenar un total de 5,6 kg de H_2 (*PNNL para el proyecto "Development and Analysis of MaterialBased Hydrogen Storage Systems for the Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence"*).

Aun no se cuenta con dispositivos comerciales con tanques que contengan sólidos almacenadores en automóviles a escala real. Además de las prestaciones buscadas (baja temperatura de operación, alta capacidad, buena reversibilidad y capacidad cíclica, cinéticas de carga y descarga rápidas sin formación de gases no deseados), para que pueda ser una opción competitiva con los tanques de H_2 a presiones de 700 bar, un desafío importante reside en

reducir el costo que representan las matrices sólidas almacenadoras, optimizando las rutas de síntesis de los materiales en grandes volúmenes.

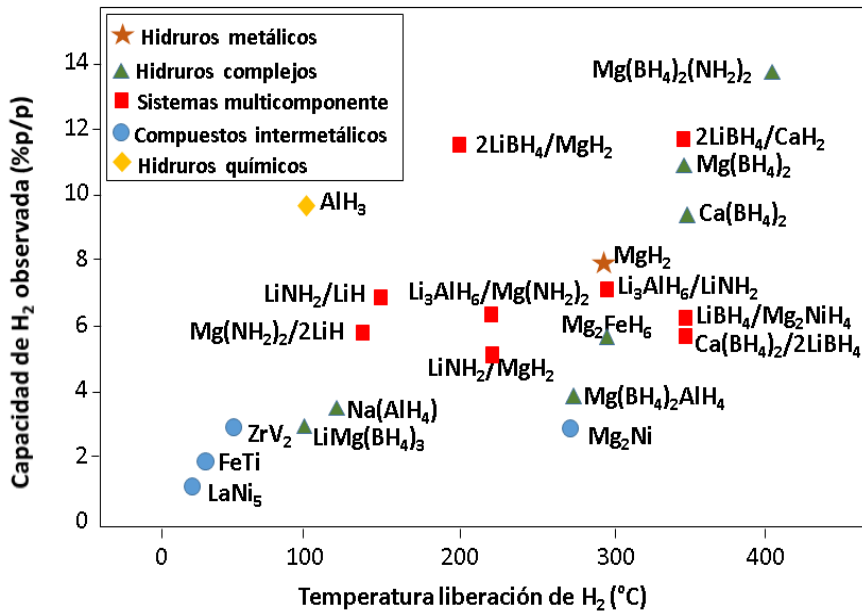


Fig. 4. Capacidad de almacenamiento observada para distintos materiales

Los análisis de costos indican que, actualmente, el almacenamiento en matrices sólidas es al menos dos veces más caro que la opción de H₂ comprimido [16].

2.2.2. Amoníaco

El amoníaco es un producto esencial con una demanda de ~183 Mt (capacidad de producción global de ~243 Mt) empleado fundamentalmente en la industria de los fertilizantes (85%), aunque también en otras aplicaciones como refrigeración, minería, productos farmacéuticos, tratamiento de agua, plásticos y fibras, etc. [17]. En la actualidad se produce comercialmente por el proceso Haber-Bosch mediante la combinación de hidrógeno y nitrógeno a alta temperatura (400-650°C) y presión (200-400 bar). La vía dominante de producción es a través del gas natural (72%), empleando hidrógeno de bajo costo a partir del reformado con vapor, con captura de carbono que puede emplearse parcialmente en la producción de urea. Hoy en día, la producción de amoníaco de origen fósil provoca emisiones globales de 0,5 Gt de CO₂ al año, lo que equivale al 1 % de las emisiones totales de gases de efecto invernadero [17].

La sustitución del amoníaco convencional por amoníaco renovable producido a partir de hidrógeno renovable presenta una oportunidad para la descarbonización en el sector químico. Si bien el amoníaco renovable se ha

producido a escala comercial desde 1921, menos del 1% es producido hoy por esta vía. El amoníaco renovable es químicamente idéntico al producido a partir de combustibles fósiles sin posibilidad de identificar su origen. Las perspectivas para el amoníaco renovable están ligadas al sistema energético, dirigidas a nuevos mercados de energías con bajas emisiones de carbono donde el amoníaco renovable podría usarse como portador de hidrógeno o como combustible (ver Figura 5). Las ventajas de pensarlo como portador de energía residen en:

- El amoníaco es un *commodity* ampliamente usado a nivel mundial. Esto implica que los métodos de almacenamiento y transporte no constituyen desafíos tecnológicos nuevos.
- En comparación con el hidrógeno, el amoníaco es mucho más fácil de licuar y contiene más hidrógeno por unidad de volumen que el hidrógeno líquido. Como el amoníaco líquido tiene una densidad de energía volumétrica superior al del hidrógeno licuado (11,5 vs 8,6 MJ/L), un tanque de amoníaco contiene más de 1,5 veces la energía del tanque del mismo tamaño de hidrógeno líquido.
- Además de ser un portador de H₂, el amoníaco es un combustible versátil para generar energía / calor en diversas aplicaciones.

El tipo de almacenamiento de amoníaco depende de la capacidad de almacenamiento requerida [18]. A baja escala (< 1,5 kt), el amoníaco se licua a presión (16-18 bar) y se almacena a temperatura ambiente. A mayor escala (>5 kt), resulta económicamente más conveniente el almacenamiento no presurizado ya que los tanques requieren menos acero. En este caso, el amoníaco se licua por refrigeración a -33°C y presión atmosférica y se almacena en tanques con capacidad hasta 50 kt. Adicionalmente, aunque con menor madurez tecnológica (TRL 3-4), el uso de un absorbente (haluro metálico) para el almacenamiento de amoníaco es una opción que puede sumar mayor seguridad al sistema, ya que el amoníaco solo se puede desorber con el calentamiento o la disminución de la presión. Por ejemplo, se puede almacenar 5–10 % en peso de amoníaco en CaCl₂/SiO₂ (40 % en peso de CaCl₂ y 60 % en peso de SiO₂).

El amoníaco renovable puede ser empleado en diversos campos:

- Directamente en la industria agrícola en la producción de fertilizantes.
- Como combustible para la generación de energía en aplicaciones estacionarias: en motores de combustión, turbinas de gas, hornos industriales, grupos electrógenos y celdas de combustible.
- Como un combustible libre de carbono para ser empleado en el sector marítimo para comercio internacional a gran escala en la próxima década.
- Como portador de hidrógeno, para superar los desafíos de almacenamiento y distribución del hidrógeno. En el caso de requerir recuperar el hidrógeno, es necesario llevar a cabo el proceso de craqueo de amoníaco.

El craqueo de amoníaco es un proceso endotérmico que puede llevarse a cabo a altas temperaturas (950-1050 °C) sin catalizador optimizado, o bien, empleando catalizadores, a temperaturas más bajas (600-900 °C con níquel, 350-600°C con iridio o rutenio). La presión operativa típica es de 20-40 bar. La

corriente de producto es aproximadamente 75% de hidrógeno, siendo el resto principalmente nitrógeno y amoníaco no convertido. Para lograr reducir el contenido de amoníaco, se puede utilizar una unidad de adsorción de amoníaco por oscilación de presión o membranas a base de paladio selectivas para hidrógeno. Para separar nitrógeno de hidrógeno puede emplearse un ciclo criogénico para licuar el nitrógeno, lo cual requiere una compresión a 240 bar en un compresor de etapas múltiples y sucesivas expansiones para enfriar la corriente hasta -230°C . El craqueo de amoníaco aún no es una tecnología comercial a gran escala. En general, los craqueadores comerciales se emplean para pequeñas aplicaciones (recocido de aceros con alto o bajo contenido de carbono, acero inoxidable y varios tipos de aleaciones de níquel o cobre, sinterización y desoxidación) y están disponibles en tamaños de hasta $1000 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ (equivalente a menos de 700 tH_2 por año). Estas unidades operan a presiones de hasta 7 bar y pueden lograr un contenido de amoníaco de 20 ppm. Los craqueadores de amoníaco más grandes se utilizan como parte del proceso de producción de agua pesada como moderador en reactores nucleares (el paso de craqueo se utiliza para producir el deuterio puro a partir de la fase líquida enriquecida con amoníaco).

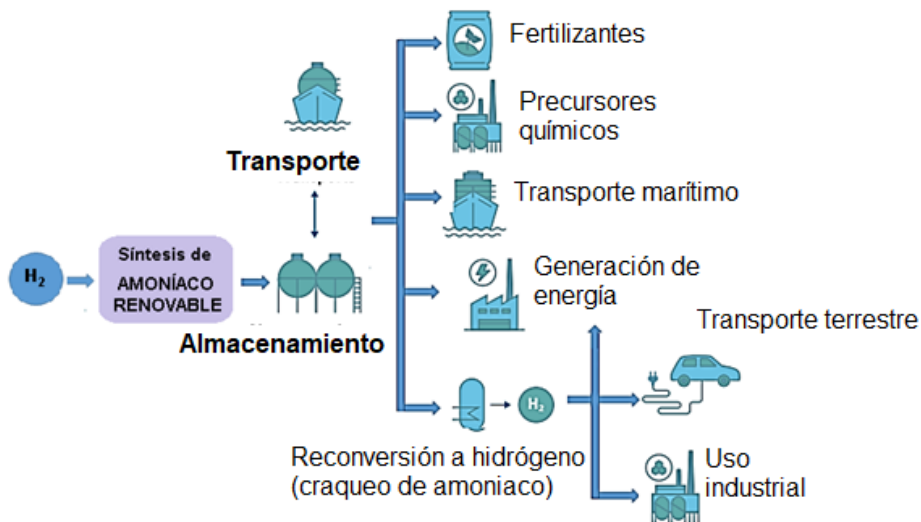


Fig. 5. Esquema de la economía del amoníaco

A la fecha, se encuentran anunciadas más de 50 plantas de amoníaco renovables, con una capacidad de producción global total de 71 Mt por año, posiblemente operativas para 2040 [17]. Aunque no todos los proyectos han alcanzado la decisión final de inversión y la mayoría se centra en la producción de amoníaco renovable sin tener en cuenta aun la reconversión a hidrógeno, se observa una fuerte intención internacional en apostar al amoníaco como vector de energía.

2.2.3. Moléculas orgánicas

Los portadores de hidrógeno orgánico líquido (LOHC) son compuestos que pueden reaccionar con hidrógeno y usarse varias veces. El hidrógeno se carga en el transportador en el sitio de exportación y se descarga en la terminal de importación [6, 7, 19]. El esquema conceptual de su uso se representa en la Figura 6.

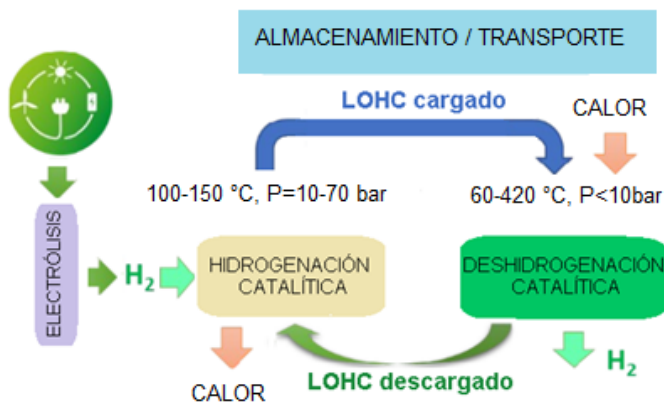


Fig. 6. Esquema del concepto LOHC

La hidrogenación es el proceso de unión del hidrógeno al LOHC. Aunque se trata de una reacción exotérmica, para lograr una velocidad mínima de reacción el proceso utiliza temperaturas medias (100-150°C) y altas presiones (10-70 bar). Los LOHC potenciales son compuestos aromáticos con dobles enlaces entre los átomos de carbono. Esto significa que, tras la hidrogenación, esos enlaces C-C se sustituyen por enlaces C-H, aumentando el contenido de hidrógeno de la molécula. La Tabla 4 muestra algunos compuestos de interés y sus propiedades [7]. En términos generales se busca: 1) una alta densidad de almacenamiento de H₂ para reducir la cantidad de portador necesaria; 2) baja entalpía de reacción para reducir el consumo de energía de la deshidrogenación; 3) baja degradación para evitar la formación de subproductos y reducir costos de recarga; 4) no tóxico; 5) bajo costo; 6) punto de fusión suficientemente alto para permanecer en forma líquida incluso en condiciones frías; 7) alto punto de ebullición para evitar cambios de fase durante el proceso; 8) las reacciones de conversión factibles en condiciones moderadas con catalizadores de bajo costo.

En condiciones ambientales son líquidos, la mayoría no son tóxicos/corrosivos/inflamables y, al ser derivados del petróleo, se cuenta con instalaciones de carga/almacenamiento y transporte multimodal. Si bien el portador se recicla y no hay pérdidas por evaporación, sí existen pérdidas debido a reacciones secundarias durante la transferencia (~0,1% por ciclo). La capacidad de almacenamiento de hidrógeno es del 4-7% en peso, lo cual implica que la mayor parte del peso transportado no sea hidrógeno [6,7, 19]. Como desventaja, hay que mencionar que existe un importante costo energético

Tabla 4: Propiedades de diferentes LOHC

		N-ethylcarbazole (NEC)	Dibenciltolueno (DBT)	Benciltolueno (BT)	1,2-dihydro-1,2-azaborine (AB)	Ácido fórmico	Metanol	Naftaleno (NAP)	Benceno	Tolueno
Hidrogenación	Presión (bara)	50	50	30	10	50	50	69	10-50	20
	Temperatura (°C)	150	150	220	80	50	250	50	200	200
	Rendimiento (g/L h)	388	279	296	78	8	220	218	-	467
Deshidrogenación	Presión (bara)	1	1-2	1	1	1	1	1	-	1
	Temperatura (°C)	270	310	260	80	60	420	280	-	320
	Rendimiento (g/L h)	163	28	32	27	0,2	45	16	-	62
	Conversión (%)	90	97	99	99	100	100	99	-	95
Calor de reacción (kWh/kgH ₂)		7,4	9,1	8,8	5,0	4,3	2,3	9,2	9,5	9,5
Precio (USD/kg)		44	4,4	4,4	110	0,55	0,3	0,66	1	0,68
Tamaño de mercado (Mt)		<0,1	0,0009	<0,01	<0,01	1,1	100	1	65	30
Densidad (kgH ₂ /kgLOHC)		5,8%	6,2%	6,2%	7%	4,4 %	12,5 %	7,3%	7,2%	6,1%
Punto de inflamabilidad (°C)		186	200	132	23	69	11	88	-11	4,4
Punto de ebullición (°C)		190	380	270	114	100	65	218	80	111

asociado al proceso de deshidrogenación (recuperación del hidrógeno), el cual es una reacción catalítica (se emplea paladio o platino) a presión cercana a la atmosférica y temperatura media. Además, una vez descargado, el portador debe ser transportado al origen para su regeneración [7]. Por otro lado, la mayoría de los portadores considerados son productos químicos especiales, lo cual implica que su capacidad de producción global tendría que ampliarse varias veces para satisfacer la demanda LOHC. Adicionalmente, muchas de las rutas de síntesis de diferentes LOHC comúnmente empleadas en la actualidad son contaminantes y, si bien se conocen procesos de síntesis alternativos, los mismos están probados solo a escala laboratorio, lejos de la escala industrial necesaria para estas aplicaciones, con TRL bajas (3-5) [7].

El uso de LOHC como estrategia de almacenamiento de H₂ para su transporte de manera segura sólo se está realizando a escala piloto y aun +no es apto para una etapa comercial.

3. Ejemplo comparativo del almacenamiento utilizando hidruros

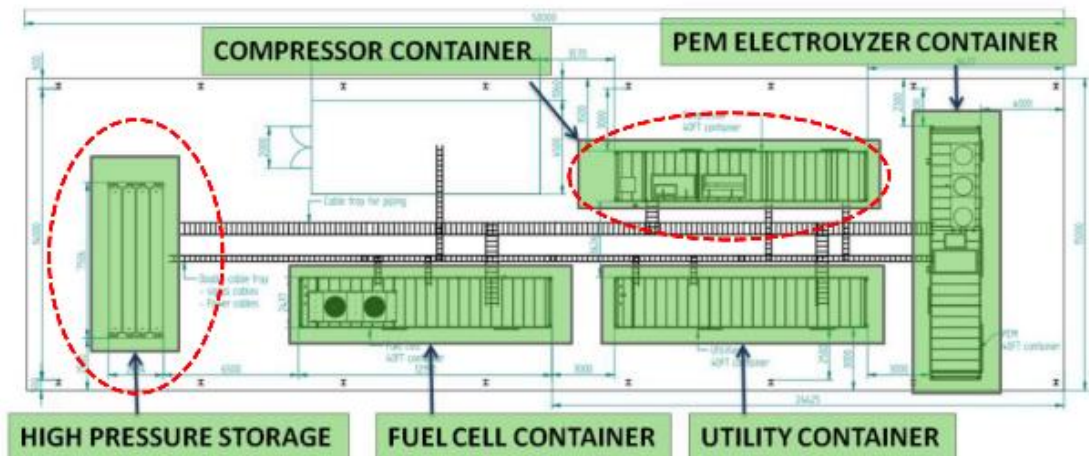
Como se explicó anteriormente, por el momento se han encontrado dificultades para identificar una matriz sólida que reúna todas las propiedades requeridas como almacenadora de hidrógeno para su uso a bordo de vehículos. Sin embargo, existe un campo donde algunos de los materiales ya desarrollados pueden tener aplicación: el almacenamiento estacionario, donde la densidad gravimétrica del contenido de hidrógeno ya no resulta determinante.

El almacenamiento estacionario de hidrógeno suele ser requerido como etapa intermedia entre su producción y su uso para producir energía eléctrica. La Figura 7 presenta imágenes de algunos de los proyectos actuales donde se requiere contener hidrógeno: a) corresponde a una estación de producción de hidrógeno por electrólisis para suministro del mismo a vehículos, instalada en Reikjavik, Islandia, en 2004 [20]; b) es el esquema de una planta de producción de hidrógeno por electrólisis utilizando energía eólica, y su almacenamiento para su posterior uso en producción de energía eléctrica con celdas combustibles, instalada en Lam Takhon, Tailandia, en 2018; c) es un proyecto en construcción en Simhadri, India, donde la energía eléctrica generada durante el día con paneles solares se utiliza para la producción de hidrógeno por electrólisis, almacenamiento y posterior uso durante la noche para generación de energía eléctrica utilizando celdas combustibles; y d) es una planta de producción de 60 t al año de hidrógeno por electrólisis, instalada en el 2020 en Hobro, Dinamarca, para suministro en partes iguales a la industria y para movilidad [21]. Todas estas iniciativas tienen un punto en común: el hidrógeno producido es almacenado como gas comprimido a alta presión. Tanto la etapa de compresión como la de almacenamiento ha sido resaltada en rojo en cada una de las imágenes de la Figura 7.

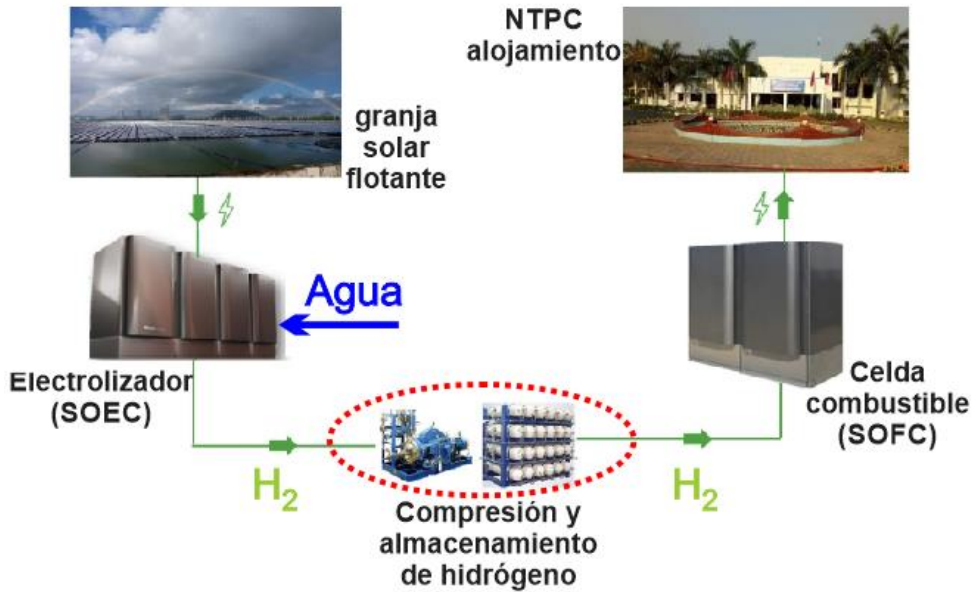
a



b



c



d

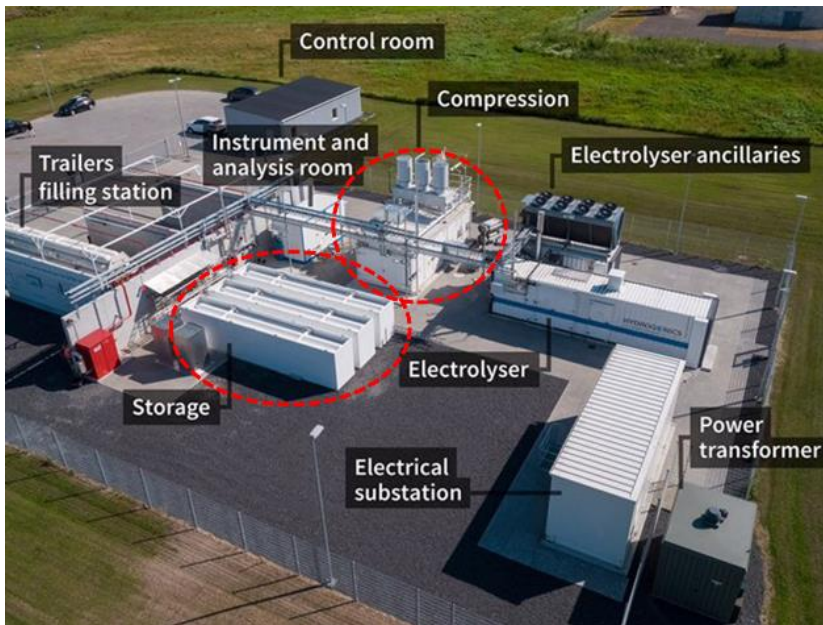


Fig. 7: Plantas con almacenamiento estacionario de hidrógeno

Para poder identificar ventajas y desventajas del almacenamiento de hidrógeno en hidruros frente al gas comprimido, elegiremos como ejemplo un análisis real que realizamos recientemente para una empresa que desea producir hidrógeno por electrólisis durante 120 h y almacenar suficiente

cantidad del mismo para luego utilizarlo para generar 1 MW de energía eléctrica durante 12 h utilizando celdas combustibles. A partir de la selección de la celda combustible y considerando su eficiencia, se calculó que la cantidad de hidrógeno que se requiere almacenar es 9.000 Nm^3 .

La Figura 8 compara los esquemas básicos correspondientes a las alternativas de almacenamiento con: a) un hidruro y b) gas comprimido. Se identifica como principal diferencia el agregado de un componente más en el segundo caso: un compresor para elevar la presión del gas a la del almacenamiento gaseoso deseado. En la Figura: SA y SE son los suministros de agua y electricidad, respectivamente; AA, AH y AO los almacenamientos de agua, hidrógeno y oxígeno, respectivamente; E el electrolizador; CC la celda combustible y PE la energía eléctrica producida.

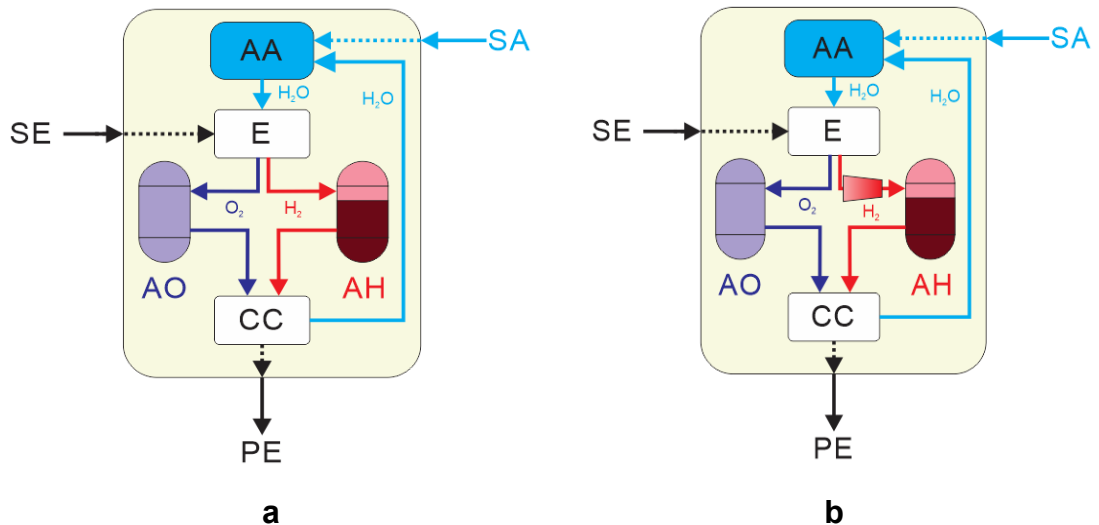


Fig. 8. Esquemas de planta de producción de hidrógeno, almacenamiento del mismo y generación de energía eléctrica

La Tabla 5 compara alguna de las características principales del almacenamiento de hidrógeno cuando se utiliza un hidruro o hidrógeno gaseoso comprimido a diferentes presiones. Como almacenador se ha elegido una aleación de la familia AB_5 , adecuada para las condiciones de presión de salida del electrolizador y presión requerida a la entrada de la celda combustible a temperatura ambiente, indicado por el rango 1-15 bar en la Tabla [22]. La aleación almacenadora ocupará un volumen de aproximadamente 13 m^3 , considerando un factor de llenado estándar, y su peso será de unas 67 t. Para el caso del gas comprimido, el volumen que ocupará dependerá de la presión de almacenaje, destacándose la necesidad de 32 m^3 para almacenar a 350 bar, que es una presión donde se pueden conseguir recipientes estandarizados. A modo de

referencia, los contenedores de cargas marítimos estándar poseen un volumen interior de 30 y 60 m³.

En contraste con el reducido volumen y presión de almacenamiento que presentan los hidruros frente a la alternativa gaseosa, la densidad de la aleación almacenadora penaliza el peso del material requerido para almacenar el hidrógeno.

Finalmente, el costo aproximado de un recipiente conteniendo hidruros es 2,6 veces superior a una opción gaseosa a 350 bar, incluyendo el compresor necesario para llegar a esa presión.

Un punto interesante es que empleando la aleación AB₅ se producirá aproximadamente 30 kW de calor durante la absorción de hidrógeno y se requerirá unos 300 kW de potencia térmica durante la desorción. Mientras que el calor generado deberá ser removido, el calor requerido puede ser obtenido del funcionamiento de la celda combustible, representando poco más del 20% del calor que genera durante la producción de energía eléctrica.

Tabla 5: Comparación entre almacenamiento de 9.000 Nm³ de hidrógeno en una aleación AB₅ y como gas comprimido a 20 °C

	Aleación AB₅	Gas comprimido
Volumen ocupado (m³)	13 @ 1-15 bar	9.000 @ 1 bar 32 @ 350 bar 13 @ 1.350 bar
Peso sin recipiente (t)	67	0,8
Costo (MUSD)	1,3	0,5

CONCLUSIONES

El almacenamiento basado en materiales presenta ciertas dificultades que impiden la maduración de dichas tecnologías por encima de la escala prototipo. La mayor parte de estos materiales tienen costos elevados o requieren procesos complejos de síntesis/manipulación. Por un lado, el uso de adsorbentes requiere trabajar a temperaturas muy bajas y altas presiones (-196°C y presiones 1-100 bar), lo que impacta en el costo de la tecnología y la mayoría de los recipientes desarrollados solo se han diseñado a escala de laboratorio. Por otro lado, muchos sistemas hidruros requieren temperaturas de operación elevadas y presiones moderadas para la absorción, con la necesidad de

manipular los materiales en atmósferas controladas libre de aire. Si bien los sistemas basados en hidruros fueron estudiados originalmente para su uso en aplicaciones móviles, hoy se identifican otros nichos de aplicación en soluciones específicas asociadas con la purificación de mezclas gaseosas con hidrógeno, la compresión de hidrógeno y el almacenamiento estacionario.

El almacenamiento geológico de hidrógeno presenta gran potencial para el almacenamiento de grandes volúmenes por periodos prolongados y es dependiente de la disponibilidad geográfica de estos depósitos. A la fecha, el empleo de cavernas salinas constituye la única opción testeada a escala comercial con buenos resultados para el almacenamiento gaseoso con concentraciones mayores a 90% de H₂. Otras formas de almacenamiento geológico (pozos de gas y petróleo agotados y acuíferos) solo han sido testeadas para mezclas de gases con contenidos entre 10 a 50% en volumen de hidrógeno.

Dada la madurez de las tecnologías, hoy el hidrógeno se almacena a escala comercial en forma gaseosa a presiones moderadas o en forma líquida en condiciones criogénicas. Los tubos de metal sin o con envoltura de materiales compuestos (tipo I y II) constituyen el tipo tradicional de recipientes de almacenamiento gaseoso comercial para aplicaciones estacionarias en las que el volumen o peso del sistema no es una preocupación importante. Los tubos envueltos en compuestos de fibra de carbono con revestimientos de metal o polímero (recipientes tipo III y IV) permiten el almacenamiento gaseoso a mayores presiones, logrando mejorar las densidades de energía por unidad de volumen. Estos recipientes constituyen una solución liviana y segura (mayor resistencia al impacto) para aplicaciones móviles. Por otro lado, si bien el almacenamiento criogénico es más seguro que el comprimido, la evaporación del hidrógeno y el alto consumo de energía del proceso de licuefacción, restringen su uso a aquellas aplicaciones que requieren una alta densidad de energía. La baja temperatura necesaria para este proceso (-253 °C) requiere de la utilización de equipos y accesorios complejos aptos para trabajar a temperaturas criogénicas y que permitan minimizar todas las pérdidas térmicas. En general, esta tecnología se prefiere para el almacenamiento y la entrega a mediana / gran escala o en aplicaciones donde el costo del almacenamiento no es un limitante como en la industria aeroespacial.

Los LOHC tienen propiedades similares al diésel y pueden transportarse como líquido, lo que se traduce en bajas pérdidas durante su transporte, pero las principales limitaciones son el alto consumo energético de la deshidrogenación (25-35% de la energía contenida en el hidrógeno) y la baja capacidad de almacenamiento en peso (4-7%p/p).

La sustitución del amoníaco convencional por amoníaco renovable producido a partir de hidrógeno renovable presenta una oportunidad para la descarbonización en el sector químico. La principal limitación de su uso como portador de H₂ es el proceso de reconversión de amoníaco en hidrógeno, que

puede consumir el equivalente del 13-34% de la energía contenida en el hidrógeno. Sin embargo, teniendo en cuenta la gran versatilidad del uso del NH_3 , su reconversión puede no ser necesaria: es un compuesto de alta demanda para toda la industria agrícola y también puede ser empleado directamente en la generación de energía. La gran cantidad de proyectos anunciados para la síntesis de amoníaco verde en las próximas décadas demuestra el gran interés mundial en explorar esta alternativa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. B. Gupta, A. Basile, T. N. Veziroğlu, *Compendium of hydrogen energy. Volume 2: Hydrogen storage, Distribution and Infrastructure*, Woodhead Publishing, Elsevier, 2015.
- [2] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [3] D.A.J. Ram and R.M.Dell, *Hydrogen Energy. Challenges and Prospects*, RSC Publishing, Cambridge, 2008.
- [4] G. Walker, *Solid-state hydrogen storage. Materials and Chemistry*, WoodHead Publishing, Cambridge, 2008.
- [5] H. Barthelemy, M. Weber, F. Barbier. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 7254 (2017).
- [6] R. Moradi, K. M. Groth. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 12245 (2019).
- [7] IRENA (2022), Global hydrogen trade to meet the 1.5°C climate goal: Part II – Technology review of hydrogen carriers, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [8] United States Department of Energy (DOE) - Office of Energy Efficiency & Renewable Energy – Hydrogen and fuel cell technologies office.
- [9] D. Zivar, S. Kumar y J. Foroozesh. Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 23436 (2021).
- [10] N. S. Muhammed, B. Haq, D. Al Shehri, A. Al-Ahmed, M. M. Rahman, E. Zaman. A review on underground hydrogen storage: Insight into geological sites, influencing factors and future outlook. *Energy Reports* **8**, 461 (2022).
- [11] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 15072 (2019).
- [12] T.K Nielse, F. Besenbacher, T.R. Jensen. Nanoconfined hydrides for energy storage. *Nanoscale* **3**, 2086 (2011).
- [13] S. McWhorter et al. Moderate Temperature Dense Phase Hydrogen Storage Materials within the US Department of Energy (DOE) H_2 Storage Program: Trends toward Future Development. *Crystals* **2**, 413 (2012).
- [14] T. He. Complex Hydrides for Energy Storage, Conversion and Utilization. *Adv. Mater.* 1902757 (2019).
- [15] C. Ranong, M. Hohne, J. Franzen, J. Hapke, G. Fieg. M. Dornheim, N. Eigen, J. M. Bellosta von Colbe, O. Metz. Concept, design and manufacture

- of a prototype hydrogen storage tank based on sodium alanate. *Chem. Eng. Technol.*, **32**, 1154 (2009).
- [16] G. Amica G, P. Arneodo Larochette, F. C. Gennari. Light metal hydride-based hydrogen storage system: Economic assessment in Argentina. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 18789 (2020).
- [17] IRENA and AEA (2022), *Innovation Outlook: Renewable Ammonia*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, Ammonia Energy Association, Brooklyn.
- [18] K.H.R. Rouwenhorst et al. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **114**, 109339 (2019).
- [19] M. Hurskainen, J. Ihonon. Techno-economic feasibility of road transport of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers. *Int. J. Hydrogen Energy* **445**, 32098 (2020).
- [20] News briefs: Public buses in Iceland fill up on hydrogen. *Environmental Science and Technology* **37**, 201 (2003).
- [21] HyBalance project in Denmark to demo green hydrogen energy, *Fuel Cells Bulletin* 2016, **8** (2016).
- [22] JM. Joubert, V. Paul-Boncour, F. Cuevas, J. Zhang, M. Latroche. LaNi_5 related AB_5 compounds: Structure, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds* **862**, 158163 (2021).