



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 Pérez 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.

ÍNDICE

PREFACIO.....	1
LISTADO DE AUTORES.....	5
 PARTE 1: HIDROGENO	
 CAPITULO 1-1	
Miguel Laborde: Introducción y características fisicoquímicas del Hidrógeno.....	7
 CAPITULO 1-2	
Nora Nichio, Laura Cornaglia, Norma Amadeo: Métodos de producción de Hidrógeno a partir de hidrocarburos y biomasa. Captura de CO ₂	11
 CAPITULO 1-3	
María José Lavorante. Obtención de Hidrógeno a Partir de la Electrólisis del Agua.....	42
 CAPITULO 1-4	
Daniel O. Borio: Aplicaciones Industriales del H ₂ : el doble desafío de aumentar la producción y disminuir la intensidad de carbono.....	69
 CAPITULO 1-5	
Eduardo López González, José Alfredo Iranzo Paricio, Christian Suárez Soria, Rosa Rengel Gálvez: Pilas de combustible de electrolito de membrana polimerica (PEM).....	87
 CAPITULO 1-6	
Guillermina Amica, Gabriel O. Meyer, Fabiana C. Gennari: Almacenamiento de Hidrógeno	117
 CAPITULO 1-7	
Mariano Kappes, Teresa Perez: Transporte de Hidrógeno.....	144
 PARTE 2; LITIO	
 CAPITULO 2-1	
Daniel Ernesto Galli: Extracción y procesamiento de salmueras naturales portadoras de Litio.....	170
 CAPITULO 2-2	
Arnaldo Visintin, Fabio Saccone: Presente y perspectivas de futuro de las tecnologías de Litio, especialmente, en Argentina.....	194

TRANSPORTE DE HIDRÓGENO

Mariano Kappes, Teresa Perez***

*Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), UNSAM Instituto Sabato

**TEP CONSULTORA- UNSAM Instituto Sabato

Resumen

Una economía basada en hidrógeno como vector energético requiere alternativas confiables de transporte entre lugares de producción y consumo. Las distancias que separan estos sitios pueden ser considerables y el hidrógeno tiene una baja densidad energética. Por lo tanto, su transporte, tendrá un rol central en la transición energética mundial y, en particular, en nuestro país.

Este capítulo analiza el transporte de hidrógeno focalizando en hidrógeno gaseoso y líquido. Los aceros al carbono y de baja aleación son los materiales predominantemente usados para el transporte de hidrógeno, tanto batch como continuo. Teniendo en cuenta la problemática de fragilización que puede afectar a dichos aceros en presencia de hidrógeno gaseoso, se incluye una sección con la descripción del fenómeno, mecanismos actuantes y formas de control. Se analizan los distintos materiales usados en el transporte de hidrógeno y los requerimientos particulares en cada caso. Finalmente, se presentan antecedentes internacionales de transporte de hidrógeno gaseoso por ductos originalmente construidos para gas natural.

Palabras clave: transporte de hidrógeno, fragilización por hidrógeno, materiales, hidrogenoductos

Abstract

Hydrogen transport. The hydrogen economy necessitates dependable alternatives for transporting hydrogen from production to usage sites. Given that the distances between these sites can be considerable and that hydrogen has a low energy density, hydrogen transport will play a pivotal role in the global energy transition scenario, particularly for Argentina's own transition.

This chapter examines hydrogen transport alternatives, with a focus on cryogenic liquid and gaseous hydrogen. Carbon and low alloy steels are the most commonly used structural materials for both batch and continuous hydrogen transport alternatives. However, hydrogen embrittlement can affect steels exposed to gaseous hydrogen. This chapter includes a section that describes hydrogen embrittlement, its mechanisms, and control alternatives. The various materials used in hydrogen transport and the

specific requirements for each case are analyzed. Finally, some international cases of gaseous hydrogen transport in existing natural gas pipelines are presented.

Keywords: Hydrogen transport, Hydrogen Embrittlement, materials, hydrogen pipelines

INTRODUCCIÓN

Una economía basada en hidrógeno como vector energético requiere alternativas confiables de transporte entre lugares de producción y consumo. La distancia que separa estos sitios puede ser considerable. En Argentina las zonas favorables para producción de hidrógeno por electrolizadores alimentados con energía solar y eólica son el noroeste y la Patagonia respectivamente [1]. Estas zonas distan más de 1000 km de los grandes centros poblacionales e industriales (AMBA, Córdoba y región del Litoral), donde es máxima la demanda energética. El transporte de hidrógeno, por lo tanto, tendrá un rol central en la transición energética mundial y, en particular, en nuestro país.

En la actualidad, las alternativas de transporte en uso comercial incluyen hidrogenoductos y transporte batch o por lotes [2]. En este último caso se transporta hidrógeno líquido criogénico o gaseoso a alta presión en recipientes de almacenamiento (ver capítulo 11 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO) montados en camiones, barcos, trenes, o aviones (Fig. 1). Si bien en la figura se muestran las diversas formas de transporte en paralelo, pueden coexistir en serie, por ejemplo, un hidrogenoducto podría terminar en una planta de licuefacción de hidrógeno.

El transporte de hidrógeno por ductos presenta ventajas si se requiere mover grandes volúmenes a largas distancias. Se estima que una tubería con diámetro entre 10 o 12 pulgadas (254 o 305 mm) puede transportar 100.000 kg/ hora con una presión de 4,1 MPa. Mientras que por camión los valores son de 4000 kg/camión para H₂ líquido y 300 kg/camión para H₂ gaseoso. [3]. Además, el consumo total de energía requerida para el transporte desde una planta de hidrógeno a un punto de despacho situado a 100 km, [4, 5] es menos de la mitad en caso de ductos, comparado con el transporte en estado líquido en camiones. La licuefacción, con la tecnología disponible actualmente, requiere del orden de 35 % del contenido energético del hidrógeno (ver capítulo 11 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO), lo cual impacta negativamente en esta alternativa de transporte.

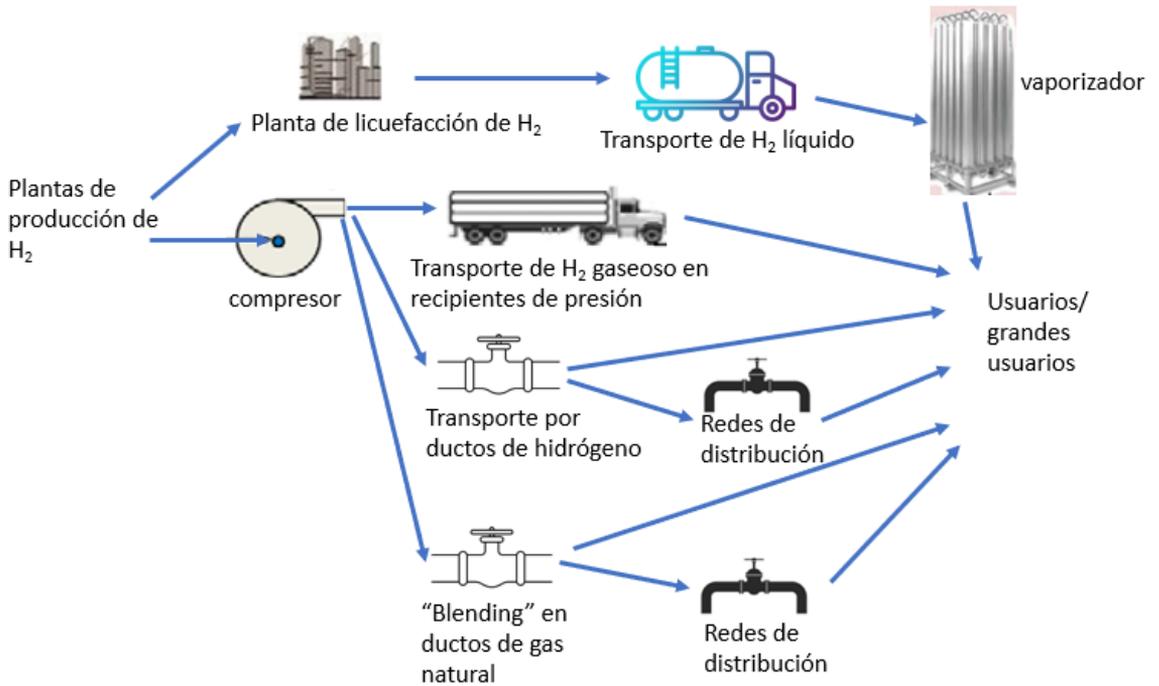


Fig. 1. Alternativas para el transporte de hidrógeno

La descarbonización de la matriz energética mediante el aporte de fuentes de energía renovables se puede materializar aumentando la electrificación y/o con una mayor participación del denominado hidrógeno “verde” [6]. Seguramente ambas sean necesarias, entre otras cosas porque sectores con importante huella de carbono (industrias de cemento, acero, químicas y fertilizantes, transporte marítimo y aéreo) son de difícil electrificación [7]. La generación de hidrógeno verde y su transporte por ductos permitirá, además, contribuir a atenuar el problema de periodicidad de producción de las energías eólica y solar. En efecto, el ducto tiene una capacidad de almacenamiento intrínseca, proporcional a su volumen interno. Esto puede contribuir a amortiguar desbalances temporales entre la demanda energética y la producción con fuentes renovables [8].

Como se verá en este capítulo, por costo comparativo a otros materiales y por disponibilidad, los aceros son los principales materiales usados en el transporte de hidrógeno gaseoso a presión. Un aspecto para destacar es el efecto de fragilización que tiene el H₂ gaseoso en los aceros, que puede causar riesgo de fisuración bajo cargas constantes o cíclicas. Este riesgo es controlable con adecuadas pautas de diseño y construcción, pero los costos de construcción de ductos de hidrógeno resultan más elevados que los de un gasoducto [2, 9]. Una alternativa para superar esta barrera económica es la conversión de ductos existentes de gas natural o hidrocarburos líquidos al transporte de hidrógeno gaseoso o mezclas hidrógeno – gas natural (“blending”). Varias agencias de

diversos países [10-12] estudian esta alternativa. También en este caso, la evaluación requerida para determinar si el ducto es apto para el nuevo servicio, implica costos a considerar en la toma de la decisión. A pesar de lo elevado de los costos de construcción de un hidrogenoducto, éstos son del orden de 10 veces menores que los de transporte de energía mediante redes de alta tensión, cuando ambos se normalizan en USD/MWh.km [13].

Este capítulo se focaliza en el transporte de H₂ gaseoso y líquido. Siendo los aceros al carbono y de baja aleación los materiales predominantemente usados para el transporte de H₂, tanto batch como continuo, y teniendo en cuenta el riesgo de fragilización arriba mencionado, se incluye una sección que describe el fenómeno, los mecanismos actuantes y las formas de control. Esta información será de utilidad para el desarrollo de la siguiente sección que analiza los materiales usados en el transporte de H₂ y los requerimientos particulares en cada caso. Finalmente, se describe brevemente el problema de transporte de hidrógeno o mezclas en ductos existentes de gas natural.

1. Consideraciones generales sobre el diseño y fabricación de ductos y recipientes para transporte de hidrógeno

En todo componente conteniendo gas a presión, el diseño debe contemplar la presión y temperatura de servicio, la ocurrencia de cargas externas esporádicas como impacto o golpes, problemas de interacción con el medio (suelo y humedad para el caso de un ducto enterrado, derrames accidentales de reactivos químicos), los ciclos de cargas y descargas y las condiciones de seguridad asociadas a la locación del equipo [14]. El espesor de pared del componente debe resistir las tensiones generadas por la presión y otras cargas. Dada la baja densidad energética del hidrógeno es de interés aumentar la presión de trabajo. Una elevada tensión de fluencia del material es deseable porque para una dada presión de trabajo, permite diseñar equipos con menor espesor de pared y, por ende, menor peso.

Incluso en equipos diseñados siguiendo códigos adecuados, es posible que existan fisuras o defectos, generadas durante la fabricación o por degradación en servicio (corrosión, por ejemplo). Estas fisuras pueden crecer por diversos mecanismos de interacción con el medio (por ejemplo, fragilización por hidrógeno, a tratarse en la próxima sección) o fatiga. Es importante entonces la fractoténacidad del material, que caracteriza su resistencia a la propagación de fisuras, a partir de estos defectos preexistentes. La mecánica de fractura permite fijar valores umbrales de cargas en estructuras o presiones en recipientes de presión, que aseguren la no propagación de fisuras. Para ello se requiere conocer la geometría del componente, disponer de la caracterización de defectos y fisuras presentes, y de datos de fractoténacidad del material obtenidos en ensayos de laboratorio [15]. Usando la mecánica de fractura también puede limitarse la máxima longitud de fisura admisible en determinado material, para una dada presión de trabajo.

La fatiga es un mecanismo de falla que se puede presentar en equipos sometidos a cargas que fluctúan en el tiempo, caso de un recipiente de presión que se presuriza durante el llenado y se despresuriza en el vaciado. Implica la posibilidad de nucleación y crecimiento de fisuras a partir de discontinuidades presentes en la superficie del componente (por ejemplo, poros, entallas, filetes de rosca, picaduras). Estas discontinuidades pueden generarse en la fabricación (inadecuada terminación superficial, diseño geométrico inadecuado del recipiente) o servicio (corrosión en la prueba hidráulica, ingreso no deseado de humedad, entre otros). Actúan como concentradores de tensiones, ya que en sus vértices las tensiones de tracción son superiores a las actuantes remotamente. Dependiendo de las tensiones actuantes y de la fractoténacidad del material, las fisuras por fatiga pueden crecer hasta alcanzar un tamaño crítico.

A los modos de falla inherentes a ductos o recipientes de presión (por ej. fractura simple, fatiga, corrosión), se pueden sumar modos adicionales asociados al producto transportado o almacenado. Por ejemplo, en H₂ gaseoso es posible la fragilización por hidrógeno (HE, hydrogen embrittlement), que acelera el mecanismo de fatiga y disminuye la fractoténacidad del material, facilitando la propagación de fisuras. Dado el posible impacto de la HE en la integridad de estructuras y componentes, es un tema que recibe mucha atención para comprender los mecanismos actuantes, identificar formas de reducción del impacto, y establecer pautas de selección de materiales y criterios de diseño. Sin embargo, debe destacarse que no es el único problema de incompatibilidad material/medio relevante para almacenamiento y transporte de hidrógeno. Por ejemplo, aleaciones de cobre y aceros al carbono pueden presentar problemas de fisuración en amoníaco, bajo ciertas condiciones del material y medio [16].

2, Fragilización por hidrógeno

El HE se presenta en componentes bajo cargas mecánicas y/o tensiones residuales de tracción. Se manifiesta como una pérdida de ductilidad: el material disminuye su capacidad de deformarse plástica o permanentemente y fisuras que, por su tamaño, no implicarían un riesgo de propagación en ausencia de hidrógeno atómico en el material, pueden propagar. Es decir, que el material reduce su fractoténacidad y puede haber riesgo de propagación subcrítica de fisuras. También puede disminuir la resistencia a la propagación de fisuras por fatiga. Según las condiciones del medio y las características del material, la propagación de las fisuras puede ser muy rápida, dando lugar a fallas catastróficas.

Este tipo de daño puede presentarse en equipos expuestos a medios en los que se genera hidrógeno atómico que ingresa al material. Como ejemplos, pueden mencionarse el ingreso por fase gaseosa, que es el que aquí nos ocupa y la incorporación durante procesos de corrosión o protección catódica. También

puede ser incorporado durante la fabricación (ej. por termólisis de agua u otros compuestos hidrogenados durante la soldadura).

2.1. Ingreso y difusión del hidrógeno en el material

El hidrógeno sólo puede ingresar a la red metálica como átomo. Su incorporación al material desde una fase gaseosa implica la adsorción de moléculas de H₂ en la superficie del metal, la disociación de las moléculas, y la absorción de los átomos adsorbidos, Figura 2 [17]. Estas reacciones están controladas por la presión parcial del hidrógeno gaseoso (dada por la presión total del sistema y la concentración de H₂ en el gas), la temperatura y el estado de la superficie (por ejemplo, la presencia de óxidos puede reducir la incorporación). La solubilidad del hidrógeno atómico en aceros de estructura ferrítica aumenta con la presión parcial de H₂ y la temperatura, de acuerdo con la Ley de Sieverts [18]

$$c_0 = 0.00185 \sqrt{P_{H_2}} \exp[-3440/T]$$

Ecuación 1

C₀ es la fracción atómica de hidrógeno en sitios intersticiales de la red metálica, P_{H₂} es la presión parcial de H₂ expresada en atmósferas y T la temperatura (Kelvin). Los coeficientes de la ecuación 1 dependen del tipo de estructura cristalina.

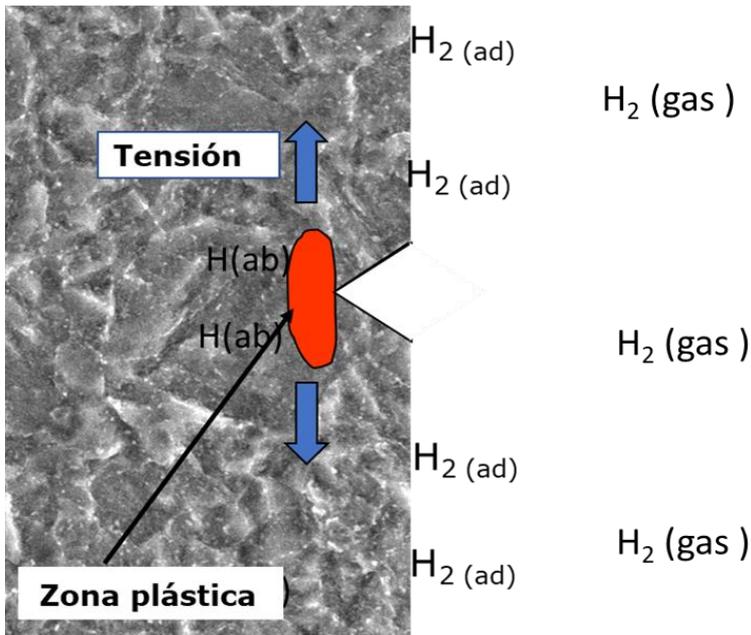


Fig. 2. Etapas de ingreso y difusión del hidrógeno al metal

Una vez disuelto en la red metálica, el hidrógeno atómico puede desplazarse distancias macroscópicas, incluso a temperatura ambiente. En un acero hay elementos microestructurales (vacancias, dislocaciones, bordes de grano, precipitados, poros, etc), que atraen preferentemente al hidrógeno, respecto de los sitios intersticiales. Este fenómeno se conoce como “atrapamiento” de hidrógeno. También es mayor la solubilidad en la punta de fisuras solicitadas mecánicamente, debido a las tensiones triaxiales que expanden el volumen de la red. Por difusión migra hacia esas zonas y favorece el crecimiento de la fisura, tal como se esquematiza en la Figura 2. Para un cierto material (definido por microestructura y composición química) y estado de triaxialidad, habrá una concentración crítica de hidrógeno atómico que, acumulada selectivamente en una zona de concentración de tensiones, generará la propagación de la fisura.

2.2. Mecanismos de fragilización por hidrógeno

La mayoría de los estudios muestran que la fragilización por hidrógeno es un fenómeno complejo para el cual se han propuesto varios mecanismos [19-25], pero no hay una única teoría que lo describa de manera general [24, 25]. Uno de los mecanismos propone que el hidrógeno acumulado en los vértices de fisuras favorece el clivaje por debilitar la unión entre átomos [19, 20]. Otro mecanismo considera que el hidrógeno localizado en puntas de fisuras disminuye la energía requerida para los procesos de deformación plástica, dando lugar a fisuras que observadas macroscópicamente tienen aspecto frágil [21].

El efecto del hidrógeno en la fractoténacidad es función de las propiedades mecánicas del material y de su microestructura [26]. La microestructura queda determinada por la composición química del metal y los tratamientos termomecánicos aplicados durante el historial del componente. Es de particular interés la zona adjunta a cordones de soldadura (zona afectada por el calor, ZAC) que sufre transformaciones metalúrgicas por el ciclo térmico a que es sometida. Dependiendo de la composición química del acero, en especial del tenor de carbono y manganeso y, dadas las elevadas velocidades de enfriamiento, es posible alcanzar en la ZAC durezas elevadas, que disminuyen marcadamente la fractoténacidad afectada por hidrógeno. Es el caso de los aceros fabricados con procesos metalúrgicos anteriores a los años 70, llamados por algunos autores “aceros vintage” [27].

Los aceros de estructura ferrítica (aceros al carbono y de baja aleación) son más susceptibles a fragilización por hidrógeno que los austeníticos (por ejemplo, muchos aceros inoxidable tienen esta estructura). Esto está relacionado al hecho de que el hidrógeno difunde mucho más rápido en la fase ferrítica. Sin embargo, los aceros inoxidable austeníticos no son inmunes a este proceso de daño (ver sección 4.3.1.2).

El hidrógeno, por su capacidad de difusión, puede promover fisuras en zonas de microestructura susceptible de volumen micrométrico. Esto representa un desafío a la hora de garantizar integridad en estructuras de metros (recipientes de presión) o kilómetros (ductos) de extensión.

Los efectos del hidrógeno en propiedades mecánicas son cuantificables por ensayos estandarizados, aplicables en la selección de materiales. En la actualidad, limitar la resistencia mecánica y optimizar la microestructura del material son las formas más efectivas para controlar el fenómeno, según se refleja en diversos códigos para componentes que manejan hidrógeno gaseoso [28-30].

2.3. Efecto del hidrógeno en propiedades mecánicas de aceros, consecuencias en vida del componente.

Los efectos del hidrógeno en las propiedades de los materiales pueden tener consecuencia directa en la vida de un componente. En la Figura 3 se muestra el efecto de la HE para un recipiente o ducto solicitado a variación de presión constante. Se representa el tamaño de defecto en función del tiempo o del número de ciclos. El incremento en velocidad de propagación de fisuras por fatiga se manifiesta como un aumento en la pendiente de la curva en H₂ vs medio inerte. El descenso en fractoténacidad en H₂ implica un menor tamaño de defecto crítico. A medida que el defecto crece, aumenta la amplitud en el factor de intensificación de tensiones y por ende la velocidad de propagación del defecto. La vida útil del componente se fija siguiendo algún criterio conservativo, tal como la mitad del número de ciclos requeridos para falla del equipo. Esta es la metodología para evaluación de recipientes de presión con H₂ gaseoso seguida por el artículo KD-10 de ASME BPVC VIII-división 3 [31], también adoptada por el código ASME B31.12 [28] que rige la construcción de hidrogenoductos.

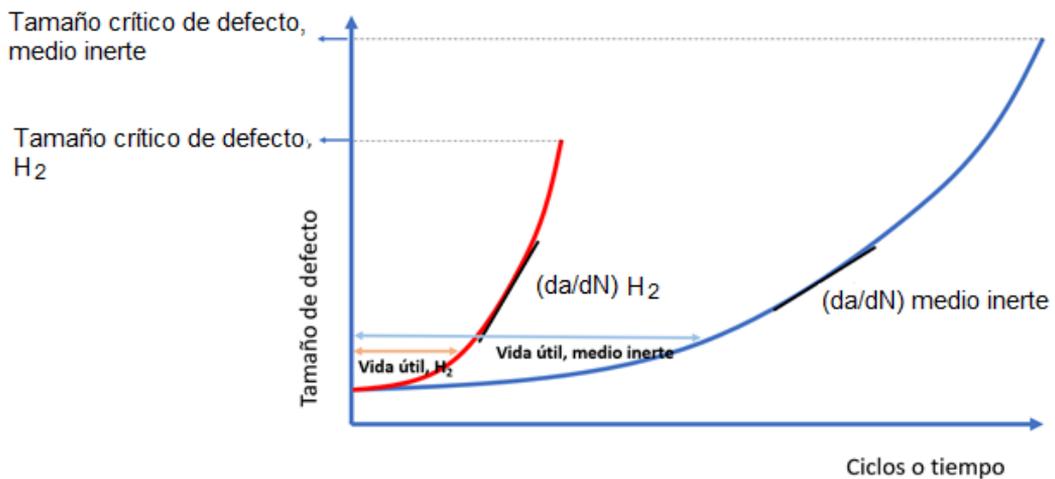


Fig. 3. Efectos del hidrógeno en tamaño crítico de defecto, velocidad de propagación de defectos por fatiga y vida útil de la estructura

3. Ensayos aplicables para la evaluación de los efectos del HE

Los efectos del hidrógeno atómico disuelto en las propiedades mecánicas materiales estructurales son medibles con ensayos estandarizados de laboratorio. La cuantificación de dicho efecto requiere exposición a H₂ gaseoso en autoclaves y la simultánea aplicación de cargas mecánicas. Estas cargas son aplicadas en forma lenta, a fin de permitir que el hidrógeno atómico difunda a la punta de fisuras y promueva su crecimiento. El laboratorio nacional Sandia [32] de Estados Unidos ha publicado una recopilación de efectos del H₂ gaseoso en diversos materiales estructurales (aceros al carbono y de baja aleación, aceros inoxidable, aleaciones de aluminio, entre otros), junto con una breve descripción de las normas de ensayo aplicables.

3.1. Ensayos de tracción uniaxiales

En ensayos de tracción uniaxiales (ASTM G 142, [33]) se solicitan probetas de sección calibrada uniforme a una velocidad de deformación baja. La norma también considera probetas con entallas, que intensifican los efectos del hidrógeno. De este ensayo se obtiene la tensión de fluencia, la resistencia a la tracción (tensión máxima medida en el ensayo) y la ductilidad, Figura 4. La tensión de fluencia se interpreta como un límite ingenieril entre el comportamiento elástico reversible de un material y el comienzo de la deformación plástica o permanente. La ductilidad puede ser evaluada midiendo la elongación porcentual de la probeta o la reducción del área de la sección calibrada. Los resultados obtenidos en presencia de H₂ se comparan con ensayos realizados en aire u otro medio inerte, calculando índices de fragilización. La fragilización aumenta con la resistencia mecánica del acero o la presión de H₂, Figura 4. Estos ensayos son los más simples y rápidos para determinar la compatibilidad del material con H₂ gaseoso, pero no permiten obtener parámetros para evaluar la integridad estructural de componentes. Es posible analizar la severidad de diversos medios, o realizar rankings entre materiales.

El ensayo de tracción con entallas es adoptado en la norma ANSI (American National Standards Institute, Instituto Norteamericano de estándares nacionales) CHMC-1 de compatibilidad de materiales con H₂ a presión [34]. Si la resistencia a la tracción en H₂ gaseoso es superior al 90% de la resistencia en aire, el material se considera apto para el uso en H₂ gaseoso. Si es menor al 50%, el material no es apto para el servicio, mientras que si el valor está entre 50% y 90% se debe evaluar el comportamiento a la fatiga en H₂ gaseoso [34]. Los aceros inoxidables tipo 316/316L, otros aceros inoxidables estabilizados, y las aleaciones de aluminio suelen superar el umbral del 90 % [32].

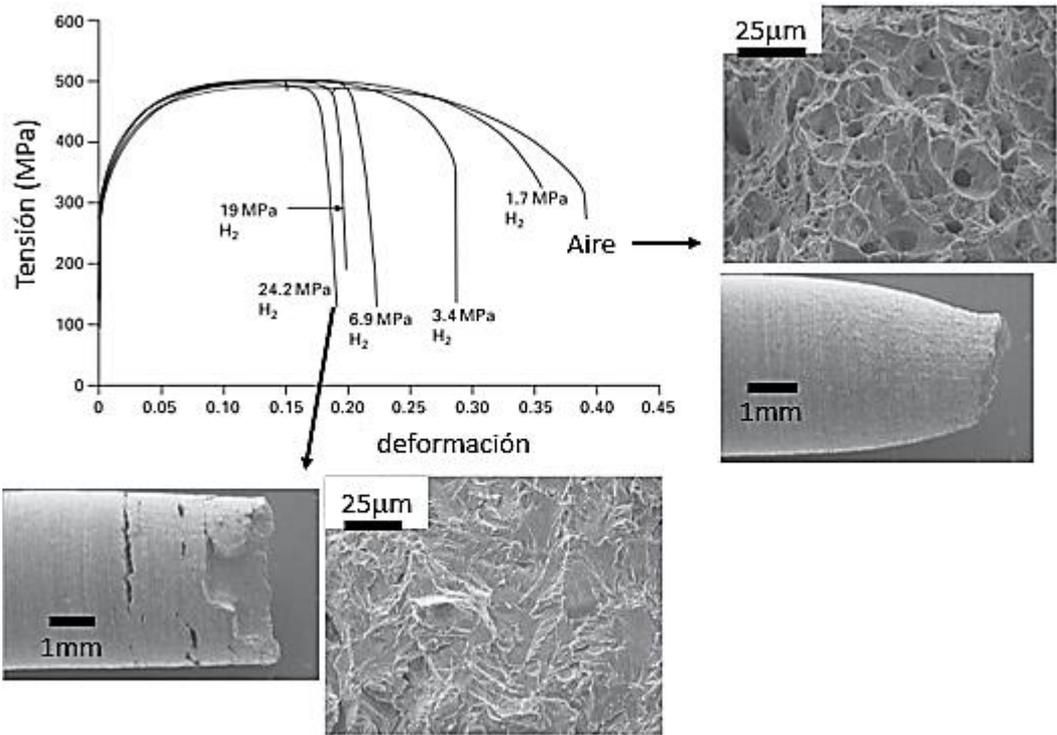


Fig. 4. Curva tensión deformación en aire y bajo distintas presiones de H₂ [18], para acero al carbono (A-106 grado B). Fractura frágil (abajo) en H₂ a alta presión con fisuras secundarias en sección calibrada de la probeta. Fractura dúctil en aire (derecha), con elevada reducción de área y ductilidad

3.2. Ensayo de Fidelle o disco presurizado

En este ensayo, estandarizado en ASTM F1459 [35], se preparan discos de espesor fijo (típicamente, 0,75 mm) del material a ser evaluado. El disco se fija entre dos bridas (Figura 5), y se presuriza con gas a una velocidad lenta. Se mide la presión de falla a rotura en helio (P_{He}), y en hidrógeno (P_{H_2}). Se calcula la susceptibilidad a fragilización por H₂ como:

$$S_{H_2} = P_{He}/P_{H_2}$$

Ecuación 2

Si el índice es 1, el material no es susceptible al H₂. Si es superior a 2, el material es susceptible y debe evitarse el contacto con H₂ gaseoso o medios acuosos que favorezcan el ingreso de hidrógeno. Un índice entre 1 y 2, indica que pueden surgir problemas de fragilización luego de tiempos prolongados en servicio. Estos valores límite provienen de correlaciones obtenidas del desempeño en servicio de materiales en medios industriales relevantes [36]. La norma ISO 11114 [37] adopta a este ensayo como opción para la selección de

materiales a ser usados para fabricación de cilindros para transporte de H_2 . Se exige que el factor de la ecuación 2 sea menor a 2.

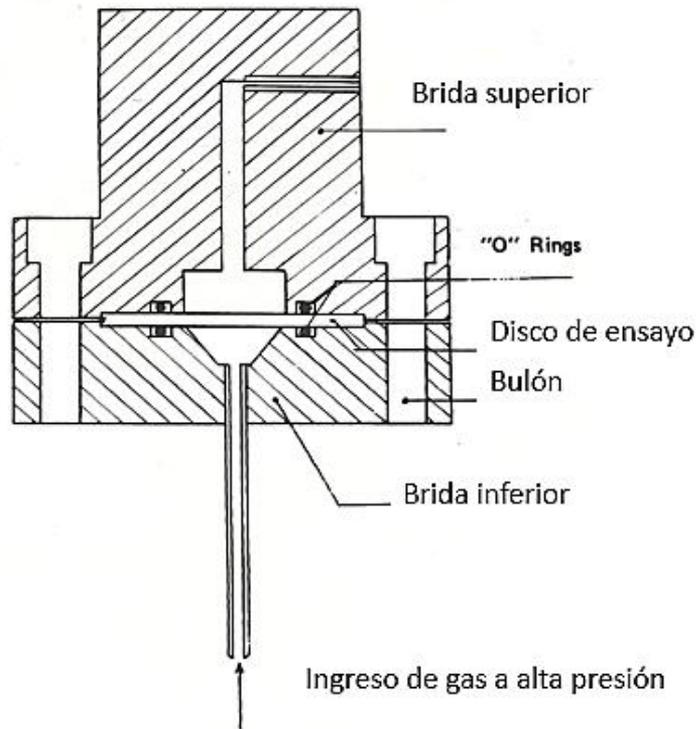


Fig. 5. Dispositivo para ensayo de ruptura de disco a presión, adaptado de [38]

3.3. Ensayos fractomecánicos en hidrógeno gaseoso

La propagación de fisuras en forma frágil en aire o medio inerte ocurre cuando el factor de intensificación de tensiones aplicado, K_I , alcanza un valor crítico, K_{IC} . K_I es función de las tensiones actuantes, geometría del componente o probeta y de la fisura. K_{IC} es una medida de la fractoténacidad del material en medio inerte (aire) y es medido en ensayos de laboratorio estandarizados (ASTM E399, [39]). Se utilizan probetas con fisuras crecidas por fatiga desde entallas mecanizadas. El efecto fragilizante del hidrógeno en los aceros se manifiesta por la disminución de la fractoténacidad en presencia de hidrógeno (K_{IH}) respecto del valor en aire (K_{IC}).

Según el rango de tenacidad del material puede usarse en la determinación de K_{IH} el enfoque de la mecánica de fractura lineal elástica y el ensayo estandarizado por la norma ASTM E1681 [40] o requerir métodos basados en mecánica de fractura elastoplástica, detallados en ASTM E1820 [41].

En la Figura 6 se muestra el efecto del H_2 gaseoso en la fractoténacidad de un acero utilizado para ductos [42]. A 21 MPa de presión, máxima presión admitida en un ducto de transmisión de H_2 puro o mezclas [28],

se observa un descenso en fractoténacidad respecto a la medición en aire, incluso para bajas concentraciones de H_2 (3% H_2 en N_2). En H_2 puro el descenso es aún mayor. En la mezcla de 3% H_2 en N_2 a 3,4 MPa el comportamiento es similar al aire. Los datos presentados demuestran que la presión parcial es mucho más representativa del efecto del H_2 que su concentración en la mezcla. La presión parcial es la que controla la cantidad de hidrógeno disuelto en el acero, ecuación 1. El descenso en fractoténacidad en hidrógeno por debajo del 50% respecto a la medida en aire, ilustrado en la Figura 6, es un efecto reportado para diversos materiales para ductos [27].

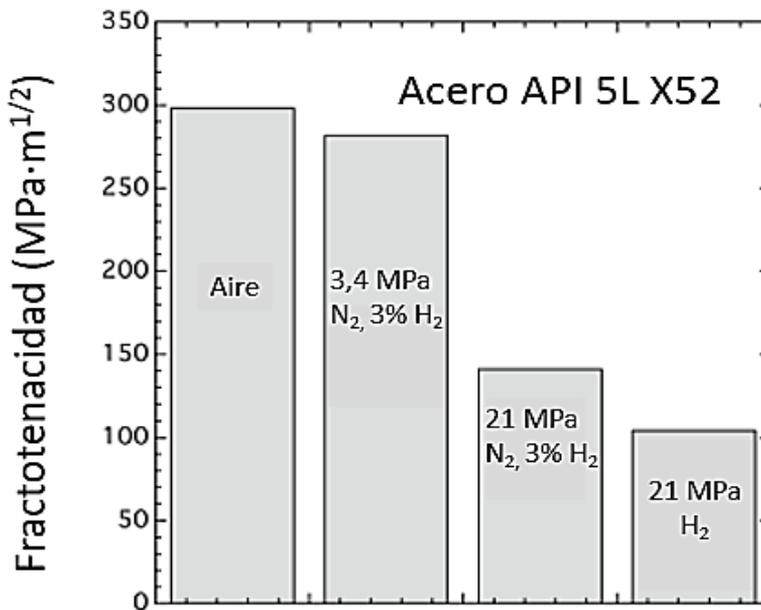


Fig. 6. Efecto de distintas presiones parciales de hidrógeno gaseoso en la fractoténacidad de un acero X52 [42]

3.4. Ensayos de fatiga en hidrógeno gaseoso

La fatiga es otro mecanismo por el que pueden crecer defectos en forma subcrítica, es decir, aun cuando son solicitados por debajo de K_{IC} . Si bien puede ocurrir aun en medios inertes, en presencia de hidrógeno disuelto en el acero, la velocidad de propagación de fisuras (da/dN , donde N es el número de ciclos de carga y descarga), puede acelerarse en un orden de magnitud o más, Figura 7. La velocidad de propagación de fisuras por fatiga se caracteriza en gráficos de da/dN vs. ΔK , de doble escala logarítmica. ΔK se define como la diferencia entre K_{max} y K_{min} resultante de aplicar cargas cíclicas a un material con cierto defecto de profundidad "a". En H_2 gaseoso la curva de crecimiento de fisuras por fatiga se ubica muy por arriba de la medida en aire a valores moderados de ΔK , Figura 7 [43]. Además, da/dN crece con la presión de H_2 a un dado valor de ΔK . El comportamiento entre los distintos grados de aceros y

microestructuras es similar, y hasta el momento no hay correlaciones claras entre propiedades del material y aceleración de crecimiento de fisuras por fatiga en hidrógeno [32].

Estos ensayos se encuentran normalizados en ASTM E647 [44]. Se usa una probeta con entalla y prefisura, que se solicita cíclicamente mientras está inmersa en un autoclave conteniendo H_2 gaseoso. La probeta se instrumenta para medir la longitud de fisura y así determinar, con una única probeta, toda la curva da/dN vs. ΔK , Figura 7. El comportamiento en fatiga depende, además, del radio de carga, $R=K_{min}/K_{max}$. Esto implica una diferencia de comportamiento entre recipientes de presión para transporte y ductos de transmisión. Los primeros se cargan y descargan casi completamente en cada ciclo de uso y presentan un R cercano a 0 (en la práctica hay una presión mínima para prevenir ingreso de aire con vapor de agua). Los gasoductos de transmisión operan con R cercano a 1 durante la mayor parte de su vida, aunque pueden presentar algunos ciclos con R cercano a 0 en salidas de servicio o inspecciones.

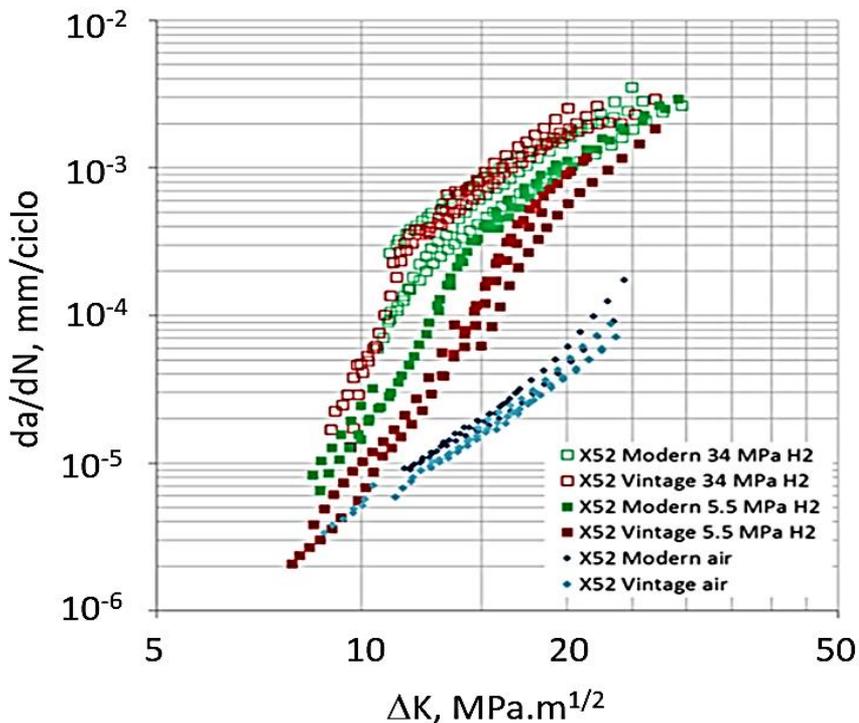


Fig. 7. Propagación de fisuras por fatiga en función de la amplitud en factor de intensificación de tensiones. Aceros X52 en aire y a diversas presiones de H_2 gaseoso. Se incluyen aceros microaleados de metalurgia moderna y al C-Mn ("vintage") [43]

4. Materiales usados para el transporte de hidrógeno

Existe una gran variedad de materiales utilizados en las distintas formas de transporte, en respuesta a los diversos requisitos de fabricación y servicio. Aquí se presentan agrupados por aplicación, es decir: ductos de

transmisión, redes de distribución, recipientes de gas a alta presión y criogénicos, Figura 1. Los materiales para ductos y recipientes se seleccionan de acuerdo con códigos, que requieren materiales compatibles con el H₂ y también la evaluación de la aptitud de la estructura [34]. La compatibilidad se determina mediante ensayos mecánicos, tal como el ensayo de tracción o el de Fidelle. Por su parte, la determinación de aptitud de la estructura para el servicio requiere de la aplicación de la mecánica de fractura, tal como se indicó en la sección 1.

4.1. Aceros para ductos de transmisión (*pipeline steels*)

Se utilizan para el transporte de diversos fluidos, incluyendo gas natural e hidrocarburos líquidos, siendo también de aplicación para hidrogenoductos [45]. Sus requisitos mínimos están detallados en las especificaciones API 5L [46] o ISO 3183 [47]. Estas normas listan diversos grados de aceros, que poseen una tensión de fluencia mínima (σ_y) indicada en el nombre del grado, por ejemplo, un acero grado API 5L X65 posee 65 ksi (450 MPa) de tensión de fluencia mínima garantizada. En la norma ISO, el grado equivalente es L450, con 450 MPa de tensión de fluencia. En la actualidad, los grados disponibles comercialmente tienen σ_y entre 25 (175 MPa) y 120 (830 MPa) ksi. En los gasoductos existentes en nuestro país no se superan los 70 ksi (485 MPa) de fluencia mínima. Otra propiedad fundamental del material del ducto es la soldabilidad, que está relacionada a la facilidad para obtener una unión de propiedades adecuadas y libre de defectos. La soldabilidad es requerida porque la mayoría de los ductos son fabricados a partir de material plano (disponible como chapas o bobinas), conformado y soldado (soldaduras longitudinales o helicoidales). En campo se realizan soldaduras circunferenciales (para la unión de tramos de ducto) y de reparación.

Como se dijo previamente, en los aceros fabricados antes de la década del 70 (aceros “vintage”) el recurso metalúrgico usado para alcanzar la resistencia mecánica requerida era el agregado de C y Mn, lo cual afectaba su soldabilidad. En las últimas décadas se desarrollaron tecnologías de fabricación que permiten obtener la resistencia mecánica requerida con menores contenidos de C, Mn y controlar el azufre y fósforo. Son aceros microlaeados (agregado de pequeñas cantidades de aleantes tales como de niobio, titanio y vanadio) fabricados por laminado controlado y enfriamiento acelerado. De esta manera se logran mejores propiedades en ZAC que en un acero “vintage” del mismo grado.

Los aceros “modernos” presentan, además, mayor tenacidad que los tipo vintage del mismo grado. La tenacidad de un material está relacionada a la energía absorbida en el proceso de fractura. Los aceros con estructura ferrítica como los aceros al carbono y de baja aleación, presentan una transición de fractura dúctil a frágil a una determinada temperatura. Mediante un adecuado control de la microestructura es posible mantener el comportamiento dúctil a temperaturas menores. Existen diversas alternativas para medir la tenacidad, una de las más comunes es el ensayo Charpy (estandarizado por ASTM E23,

[48]). En este caso, probetas con entalla de dimensiones normalizadas se fracturan por impacto. Los códigos de diseño suelen incluir energías mínimas de impacto, en ensayos realizados a la mínima temperatura esperada para el componente.

En el mundo existen alrededor de 3200 km de hidrogenoductos de transmisión en operación, a presión de hasta 10 MPa, una fracción importante de ellos es operada por empresas de gases industriales [28, 45]. Son comunes los de grado API 5L X52 y menores y la experiencia en servicio es buena. Esto es debido, fundamentalmente, a la baja resistencia mecánica y a que operan a bajas tensiones circunferenciales (menores al 30%-50% de la tensión de fluencia) [30, 45].

La extensión de redes de transmisión de gas natural es órdenes de magnitud mayor que los hidrogenoductos. Por ejemplo, hay 450.000 km en EE. UU. [49] y en Argentina se superan los 15.000 km [50]. Tanto en Argentina como en el mundo, el tendido de gasoductos y oleoductos comenzó hace más de 70 años, por lo cual coexisten materiales de tipo “vintage” y “moderno”. La extensión de esta red y el costo de tendido de hidrogenoductos nuevos motiva el análisis sobre si gasoductos existentes son aptos para el transporte de H₂, ver sección 5.

4.2. Materiales para redes de distribución

Las redes de distribución de gas natural lo transportan desde centros de distribución, donde se reduce la presión, y se agregan odorantes (para facilitar la detección de pérdidas). La presión en redes de distribución de gas natural es mucho más baja (0,017 -0,7 MPa) que en las de transmisión (4-10 MPa) [51]. Los ductos en redes de distribución son también de menor diámetro. Al ser las presiones más bajas, son menores los requisitos de resistencia mecánica, por lo que predominan aceros al carbono de baja resistencia mecánica, fundiciones o materiales plásticos como el polietileno [12].

En el caso de aceros al carbono, la baja resistencia mecánica requerida y la menor presión hacen que los riesgos de fragilización por H₂ se reduzcan. En la Figura 6, se muestra que para 3,4 MPa de presión total (valor superior a la típicamente esperable en redes de distribución de gas), una inyección de H₂ del 3% no afecta significativamente la fractoténacidad del acero API 5L X52.

Hay pocos estudios sobre los efectos del hidrógeno en materiales plásticos, aunque es sabido que se disuelve en el material como molécula [32] y difunde a través de muchos de ellos. Estudios sobre mezclas con hasta 20% de H₂ indican que las pérdidas serían insignificantes desde el punto de vista económico [51]. Además, la rápida difusión en aire de estas pequeñas cantidades evita que se generen mezclas explosivas.

Otro aspecto para considerar en la distribución de H₂ es el desarrollo de odorantes para detección de pérdidas. Este odorante debería ser fácilmente removible si la red alimenta a celdas combustibles, para no dañar sus catalizadores [2].

Como en el caso de ductos de transmisión, el transporte de H₂ puede implicar la construcción de redes de distribución nuevas o la readecuación de existentes para gas natural.

4.3. Materiales para recipientes de presión

En el capítulo que trata sobre ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO se presentan los distintos tipos de recipientes para almacenamiento de H₂ a alta presión. Son comúnmente de geometría cilíndrica con casquetes hemiesféricos en sus extremos [52]. El manejo de H₂ en contenedores presurizados tipo I (ver capítulo 11 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO) no ha cambiado mucho en los últimos 100 años, pero la demanda creciente, llevó al desarrollo de equipos de transporte más grandes y sofisticados. Eso incluye el uso de conjuntos de recipientes de acero, montados en vagones de ferrocarril y camiones remolque. Dependiendo de la aplicación, algunas empresas usan grandes cilindros de 2200 L montados horizontalmente en semirremolques, otros cilindros o conjuntos de cilindros de 50 L [29, 45].

A partir de 1960, en aplicaciones militares y aeroespaciales donde es prioritario bajo peso y elevada capacidad de almacenamiento, comenzaron a utilizarse aleaciones de aluminio y materiales compuestos [14, 52]. Por el alto costo de los recipientes de materiales compuestos con respecto a los de acero de tipo I, su participación en el mercado es baja, aunque creciente, por impulso de la industria automotriz (ver capítulo 11 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO).

4.3.1. Materiales para recipientes tipo I

Los recipientes tipo I (metálicos sin refuerzo) se fabrican en aceros de baja aleación al Cr-Mo, aleaciones de aluminio y aceros inoxidable, a partir de tubos sin costura o chapas [14].

4.3.1.1. Aceros al carbono y de baja aleación

Los aceros más comúnmente usados son los de baja aleación Cr-Mo como el AISI 4130 (aproximadamente 0,3 % C, 1% Cr y 0,2% Mo). [29, 45]. Con esta composición, luego de tratamientos de temple y revenido (última etapa de la fabricación) se obtiene una microestructura de martensita templada y revenida de adecuada tenacidad y resistencia mecánica. Las propiedades mecánicas

alcanzadas dependen de la temperatura de revenido, llegando a tensiones de tracción que varían 724 a 931 MPa (105 a 135 ksi). Si bien mayores resistencias mecánicas posibilitarían reducir el espesor y, por tanto, el peso, agravarían los problemas de HE. Para los recipientes de transporte de H₂, según especificación 3AA/3AAX, el Departamento de Transporte (DOT) de Estados Unidos [45], fija una tensión circunferencial máxima del 67% de la resistencia a la tracción o de 483 MPa (70 ksi). Por lo tanto, no es práctico realizar tratamientos térmicos que eleven la resistencia a la tracción por arriba de 724 MPa (105 ksi).

Los recipientes de presión requieren adecuada resistencia a fatiga y fractoténacidad en presencia de H₂, por los ciclos de llenado y descarga a que son sometidos [29]. Caso contrario, puede reducirse la vida útil del equipo, y presentarse fallas en servicio [45], Figura 3. Para maximizar la vida del componente en H₂ se limita la resistencia mecánica. En la Figura 8 se muestra el efecto de la tensión de fluencia sobre fractoténacidad en H₂ gaseoso (K_{IH}), para aceros al Cr-Mo [32]. Es también importante que los procesos de fabricación, inspección y las condiciones de servicio permitan minimizar la presencia de concentradores de tensiones [29].

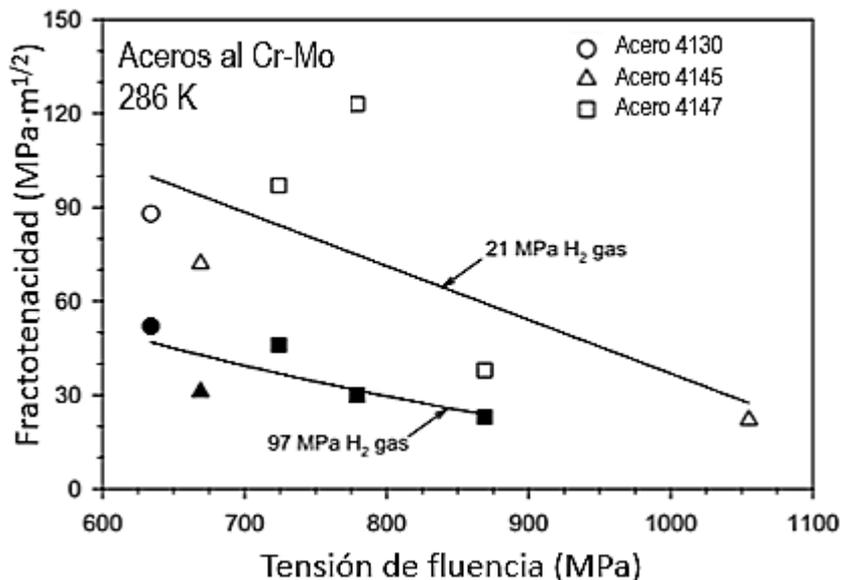


Fig. 8. Efecto de la tensión de fluencia en la fractoténacidad en H₂. Acero al Cr – Mo. Presión H₂ : 21 MPa y 97 MPa [32]

4.3.1.2. Aleaciones de aluminio y aceros inoxidables

Las aleaciones AA 6061 y AA 7060 y los aceros inoxidables austeníticos son aplicables para recipientes tipo I o para partes metálicas de recipientes tipo II y III [14, 52]. Estas aleaciones se consideran las más resistentes a los efectos del H₂ gaseoso [34]. El aluminio y sus aleaciones no

sufren daño por hidrógeno en H₂ gaseoso seco, aunque sí en presencia de humedad [14, 32, 53].

Los aceros inoxidable austeníticos pueden sufrir transformaciones por deformación plástica en las que se genera martensita, que disminuye la resistencia a fragilización por hidrógeno [32]. Este efecto puede contrarrestarse con adiciones de mayores contenidos de Ni, Mn, Cr, y Mo. Es por lo que el acero tipo 316, con mayores tenores de Ni y Mo que el tipo 304 (acero inoxidable austenítico más común) presenta mayor resistencia a fragilización por hidrógeno [32].

Otro problema de los aceros inoxidable austeníticos es la sensitización. Por exposición a temperaturas entre 450 y 850°C [54], durante procesos de soldadura, tratamiento térmico o en servicio, se forman carburos de cromo en bordes de grano, generando una zona empobrecida en cromo adjunta a dichos bordes. El empobrecimiento en Cr causa corrosión intergranular en ciertos medios acuosos. Además, disminuye la estabilidad de la austenita y favorece la fisuración intergranular cuando el acero es solicitado mecánicamente en medios con H₂ gaseoso [55]. Este problema se mitiga utilizando aceros inoxidable de bajo contenido de carbono (304L y 316L), o con adiciones de Ti o Nb (aceros 321 y 347) que forman carburos más estables que el Cr, evitando así el empobrecimiento en Cr en bordes de grano. Otra alternativa es someter al equipo a un tratamiento térmico post soldadura para solubilizar los carburos, seguido de un enfriamiento lo suficientemente rápido para impedir la reprecipitación [54]. Esta alternativa puede ser de difícil implementación dependiendo de las dimensiones del recipiente; además se pueden producir distorsiones.

4.3.2. Materiales para recipientes tipo II, III y IV

Los primeros materiales compuestos usados en fabricación de recipientes fueron de fibra de vidrio en matriz polimérica, reforzando recipientes metálicos (tipo II y III) o plásticos (tipo IV) [14]. En la actualidad se utilizan también fibras de aramida y carbono. Para la matriz polimérica, son comunes resinas a base de epoxy, polyester o vinil ester [45]. A diferencia de los materiales metálicos, los compuestos presentan propiedades mecánicas anisotrópicas, dependientes de la orientación de las fibras [14]. Esto puede aprovecharse en el diseño del recipiente, optimizando la disposición de las fibras. En recipientes de materiales compuestos de tipo IV, de diseño y construcción regidos por la sección X del ASME BPVC [45], pueden alcanzarse presiones de trabajo de hasta 100 MPa, frente a 20-30 MPa de recipientes metálicos tipo I [14].

Además de los materiales compuestos, los recipientes de presión contienen partes metálicas (en recipiente tipo II, forros internos, tapas donde se

roscan los puertos para válvulas) y plásticas (forro interno de recipientes tipo IV).

Los recipientes se conforman mediante la técnica de bobinado de filamentos (filament winding), Figura 9. Estos se aplican sobre el recipiente o forro interno plástico o metálico (ver capítulo 11 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO), que gira según su eje, Figura 9. El proceso permite obtener elevadas fracciones en volumen de fibras y el control de su orientación, que se optimiza en función de las tensiones actuantes [14]. Por ejemplo, en recipientes cilíndricos se refuerza la zona cilíndrica con material compuesto con las fibras alineadas en la dirección circunferencial, en la cual las tensiones de tracción son máximas (hoop lay-up, Figura 9). En recipientes tipo III y IV, pueden combinarse las tres opciones de alineación de fibras (circunferencial, polar y helicoidal, Figura 9). La resina polimérica se aplica embebida en la fibra, y una vez finalizado el bobinado se realiza un tratamiento de curado de la resina. Las tensiones debidas a la presión interna son resistidas por la resistencia longitudinal de las fibras, aunque los códigos de construcción pueden imponer requisitos sobre resistencia interlaminar al corte, para que el recipiente no presente delaminaciones durante su operación [45].

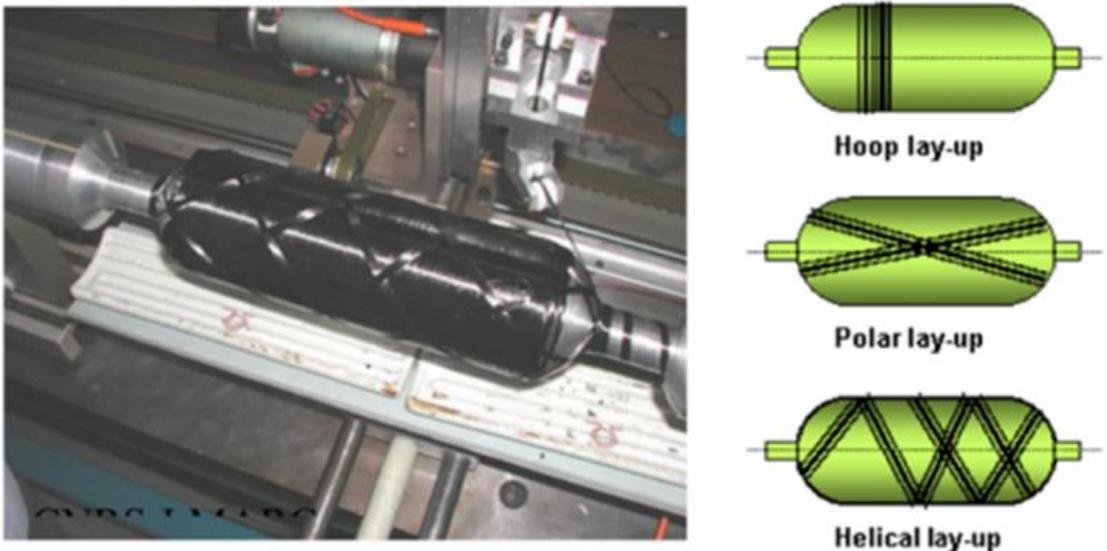


Fig. 9. Izquierda. Bobinado de filamentos para construcción de recipientes de presión de material compuesto. Derecha. Alternativas comunes para la orientación de fibras. [14]

La performance de recipientes construidos con materiales compuestos depende de la interacción con H_2 gaseoso de las distintas partes que los componen. En recipientes tipo IV, el H_2 permea como molécula diatómica, a través del material polimérico usado como matriz y forro interno (en general de polietileno o poliamidas) [52]. La permeación a través del forro se debe

minimizar para controlar la pérdida de producto y evitar el colapso y ampollado del forro (por atrapamiento en la interfase con el material compuesto) [14]. Otras formas de daño son la fatiga, la rotura por sobrecarga, la propagación de fallas a partir de defectos, y el daño por especies químicas [45]. Un tema de investigación actual es si el H_2 afecta estos procesos y en qué medida.

4.4. Materiales para recipientes de almacenamiento criogénico

La presión de trabajo de equipos criogénicos es baja (4 bar, ver capítulo 11 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO). Un requerimiento muy importante para estos recipientes es la aislación (ver capítulo 11 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO), ya que debe minimizarse la transferencia de calor y, por lo tanto, las pérdidas por ebullición. Con la tecnología existente, las pérdidas por ebullición son de aproximadamente 0.5%/día, a lo que se puede sumar un 5% en la descarga [2]. La aislación se dispone entre un tanque externo, generalmente de acero al carbono, y uno interno, en contacto con hidrógeno líquido [2]. Tanto las aleaciones de aluminio como los aceros inoxidable austeníticos tienen microestructura cúbica centrada en las caras, que no presenta el problema de transición dúctil- frágil a baja temperatura que sufren los aceros al carbono y de baja aleación. Por lo tanto, estas aleaciones son aplicables para recipientes para almacenamiento criogénico de H_2 [14]. El material más común para el recipiente interno es el acero inoxidable tipo AISI 304 [56].

No se esperan problemas de fragilización por H_2 en aceros inoxidable austeníticos porque tanto la solubilidad como la difusión del hidrógeno son demasiado bajas a temperaturas de -253°C .

5. Transporte de hidrógeno en ductos existentes de gas natural

Una alternativa para reducir el alto costo de capital asociado a un hidrogenoducto es la conversión de ductos de gas natural al transporte de H_2 puro o mezclas. El proceso de conversión está contemplado por códigos internacionales [28, 30]. Se deben realizar ensayos que garanticen la compatibilidad del material del gasoducto con H_2 gaseoso, y la aptitud de la estructura (evaluación fractomecánica). El número de evaluaciones aumenta con el grado de desconocimiento sobre propiedades del material y procedimientos de soldadura. Si la tensión circunferencial en servicio supera el 40% de la tensión de fluencia, ASME B31.12 [28] exige valores mínimos en ensayos de Charpy. Dado que estos ensayos recién son requisitos de la API 5L desde el año 2000 [57], para muchos de los ductos existentes la conversión para operar a esos niveles de tensión puede ser dificultosa.

El transporte de mezclas H₂ -gas natural, permite una descarbonización parcial del gas. Esas mezclas pueden usarse como combustible o separarse si la aplicación lo requiere (por ej. celdas combustibles) [51]. Algunos estudios indican que mezclas con 5% a 15% en volumen de H₂, no afectan significativamente el desempeño del gas como combustible en artefactos que habitualmente usan gas natural [12]. Sin embargo, diversos autores coinciden en que los efectos del hidrógeno en la fractoténacidad y la resistencia a la fatiga persisten aún a estas concentraciones en mezclas presurizadas a valores esperables en ductos de transmisión (ver Figura 6). Es decir que no existe un umbral “seguro” de H₂ en la mezcla [42] y deberían efectuarse estudios fractomecánicos, independientemente del porcentaje de H₂ inyectado. Estos estudios deben realizarse caso por caso, ya que la intensidad del fenómeno depende de las propiedades del acero, del estado de tensiones y de la presión parcial de H₂, que son específicos para cada caso.

En la actualidad, existe alrededor de una decena de casos donde se inyectó H₂ en ductos de transmisión de gas natural [51]. Se ha reportado una cañería de 11 km construida en 1996 en Países Bajos [58]. El ducto es grado X60M (M significa conformado termomecánicamente), soldado por inducción de alta frecuencia. Tiene 406 mm de diámetro y un espesor de 7,4 mm. Operaba con tensiones circunferenciales entre 55 a 46 % de la tensión de fluencia, y en H₂ gaseoso, se redujeron a valores entre 35 y 29 %. Según el código ASME B31.12 [28], al ser la tensión de operación < 40% σ_y , se puede omitir la evaluación fractomecánica. El estudio concluye que por las bajas variaciones en la presión de operación no había riesgo de daño por fatiga.

Por otra parte, la Asociación Alemana de Agua y Gas y la Universidad de Stuttgart [59] desarrollaron un programa para evaluar si los aceros usados en sus ductos de transmisión de gas natural cumplen los requisitos de la ASME B31.12 [28] para transporte de hasta un 100% de H₂. Como resultado publicaron un Atlas con datos de dureza, composición química, propiedades mecánicas y fractoténacidad y fatiga en H₂, para decenas de materiales y soldaduras representativos de la red alemana de transmisión de gas.

En Europa, se fundó en 2020 un programa denominado European Hydrogen Backbone [3]. Según dicho programa, para el 2040 se construirá una red de transporte de hidrógeno de casi 40.000 km de extensión, para conectar 21 países europeos. El 69% de esa red estará formada por gasoductos reconvertidos, y el 31% restante serán nuevas tuberías a ser construidas en países con redes de gas pequeñas, pero con esperada alta demanda de hidrógeno en el futuro [3].

CONSIDERACIONES FINALES

Una economía que incluya al H₂ como vector energético requiere alternativas confiables para su transporte desde los lugares de producción a los

de consumo. Las actuales alternativas son hidrogenoductos y transporte batch o por lotes.

El uso de ductos es una alternativa de interés por el volumen de H₂ gaseoso que puede transportarse.

Las tuberías de acero al carbono y de baja aleación se han utilizado ampliamente en servicio de gas H₂ (industria química, petroquímica, etc), reportándose muy pocos problemas, en casos de aceros de resistencia relativamente baja, bajas tensiones circunferenciales (no mayores al 30% de la tensión de fluencia) y presiones de hasta 10 MPa.

Dada la baja densidad energética del H₂ gaseoso es de interés transportarlo a elevadas presiones, lo cual implicaría la conveniencia de usar aceros de elevada resistencia mecánica, para reducir el espesor requerido. Esta consideración es aplicable tanto a ductos como a recipientes (en los que la reducción del peso es muy importante). Sin embargo, hay límites para el incremento de la resistencia mecánica de aceros al carbono y de baja aleación. Esto se debe a que pueden sufrir fragilización en presencia de H₂ gaseoso a presión y ese efecto se agrava con el aumento de la resistencia mecánica.

Aun en componentes construidos con aceros al carbono de baja resistencia mecánica, pueden existir zonas de extensión micrométrica susceptibles a fragilización por hidrógeno, por ejemplo, en las zonas afectadas por el calor de soldaduras de aceros con elevado carbono y manganeso.

Por costo, disponibilidad y experiencia en servicio los aceros al carbono y de baja aleación son prácticamente el material excluyente en la fabricación de ductos. Por lo tanto, la fragilización por hidrógeno es el mayor desafío en el desarrollo de ductos nuevos para transporte de H₂, así como en la reconversión de ductos existentes de gas natural o hidrocarburos líquidos al transporte de H₂ gaseoso o mezclas con gas natural.

Los efectos del hidrógeno pueden minimizarse con una adecuada selección de materiales. Es necesario, además, el auxilio de la mecánica de fractura para determinar condiciones de operación seguras en estructuras con defectos. La adecuada evaluación de estructuras existentes, que pueden tener kilómetros de extensión y heterogeneidades microestructurales (ductos), representa uno de los desafíos para el uso de H₂ gaseoso.

En el transporte por recipientes, es habitual el uso de contenedores presurizados de acero (al carbono de baja aleación o inoxidable). Para satisfacer la demanda creciente, se ha implementado el transporte de conjuntos de recipientes, montados en vagones de ferrocarril y camiones remolque.

En aplicaciones militares y aeroespaciales, en las que es prioritario un bajo peso y una elevada capacidad de almacenamiento, comenzaron a utilizarse, a partir de 1960, aleaciones de aluminio y materiales compuestos. Por

el alto costo de los materiales compuestos, su participación en el mercado es baja, aunque creciente por impulso de la industria automotriz.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Sigal, E.P.M. Leiva, C.R. Rodríguez, Assessment of the potential for hydrogen production from renewable resources in Argentina, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 8204 (2014).
- [2] Hydrogen Delivery Technical Team, Informe técnico, Hydrogen Delivery Technical Team Roadmap, Junio 2013.
- [3] W. Cheng, Y. Frank Cheng, “A techno-economic study of the strategy for hydrogen transport by pipelines in Canada”, *Journal of Pipeline Science and Engineering*, en prensa, (2023), 100112.
- [4] M. Balat, “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems”, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 4013 (2008).
- [5] Nexant, Hydrogen Delivery Infrastructure Options Analysis, Informe Técnico, Task report for Department of Energy, San Francisco, CA, EEUU, 2008.
- [6] House of Commons Science and Technology Committee, The role of hydrogen in achieving Net Zero, Fourth Report of Session 2022–23.
- [7] V. Smil, *How the World Really Works: The Science Behind How We Got Here and Where We're Going*, Penguin Publishing Group, Nueva York, 2022
- [8] D.Haeseldonckx, and W. D'haeseleer, The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1381 (2007).
- [9] J.R. Fekete, J.W. Sowards, R.L. Amaro, Economic impact of applying high strength steels in hydrogen gas pipelines, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 10547 (2015).
- [10] M. Steiner, U. Marewski, H. Silcher H. Informe final. Proyecto DVWG SyWeSt H2: “Investigation of steel materials for gas pipelines and plants for assessment of their suitability with hydrogen”, Bonn, Alemania, (2023).
- [11] IGEM (2021). Steel pipelines for high pressure gas transmission. Supplement to IGEM/TD/1 Edition 6. Communication 1848, 2021.
- [12] M.W. Melaina, O. Antonia & M. Penev, Blending hydrogen into natural gas pipeline networks: a review of key issues, Technical Report NREL/TP-5600-51995, (2013).
- [13] D. A. DeSantis et al., Cost of long-distance energy transmission by different carriers, *iScience* **24**, 103495 (2021).
- [14] H.Barthelemy, Hydrogen storage- industrial perspectives, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 17364 (2012).
- [15] T.L. Anderson, *Fracture mechanics: fundamentals and applications*, 4th ed, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, EEUU (2005).

- [16] API recommended practice 571, Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, 1st ed., DECEMBER 2003.
- [17] J. Ovejero García, Degradación de los aceros por efectos del hidrógeno, D.M. Pasquevich (Ed), CNEA, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (2016).
- [18] K. Xu, Hydrogen embrittlement of carbon steels and their welds, en Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies, R.P. Gangloff & B.P. Somerday, (Eds.), Vol. 1, The problem, its characterization and effects on particular alloy classes, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2012, pp. 526 – 561.
- [19] R.A. Oriani, Mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76** (8), 848–857 (1972).
- [20] R.A. Oriani, Hydrogen-The versatile embrittler, Corrosion **43**, 390 (1987).
- [21] H.K. Birnbaum & P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture, Mater. Sci. Eng. **A176**, 191 (1994).
- [22] M. Nagumo, Hydrogen related failure of steels – a new aspect, Mater. Sci Technol, **20** (8) 940-950 (2004).
- [23] S.P. Lynch, Mechanisms and Kinetics of Environmentally Assisted Cracking: Current Status, Issues, and Suggestions for Further Work, Metall. Mater. Trans. A **44**, 1209 (2013).
- [24] O. Barrera et al., Journal of Materials Science volume 53, 6251–6290 (2018), Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum, J. Mater. Sci. **53**, 6251 (2018).
- [25] M. Lin, H.Yu, Y.Ding, G.Wang, A predictive model unifying hydrogen enhanced plasticity and decohesion, Scripta Materialia **15**,114707(2022).
- [26] Echaniz, G., Morales, C. and Pérez, T. (1998). The effect of microstructure on the K_{ISSC} of low alloy carbon steels. In: NACE Corrosion ' 98, 22 – 27 March 1998, San Diego, USA.
- [27] M.A. Kappes, T.E Perez, Hydrogen blending in existing natural gas transmission pipelines: a review of hydrogen embrittlement, governing codes, and life prediction methods, Corrosion Reviews, en prensa, 2023. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2022-0083>.
- [28] ASME B31.12. Hydrogen piping and pipelines. ASME code for pressure piping B31. American Society of Mechanical Engineers (ASME), New York City (2019).
- [29] EIGA IGC Doc 100/03/E, Hydrogen Cylinders and Transport Vessels, European Industrial Gases Association, Bruselas (2003).
- [30] EIGA IGC Doc 121/14, Hydrogen pipeline systems, European industrial gases association, Bruselas, (2014).
- [31] ASME BPVC VIII.3 (2017). ASME boiler & pressure vessel code. Section VIII: rules for construction of pressure vessels. Division 3: alternative rules for construction of high pressure vessels. American Society of Mechanical Engineers (ASME), New York City.

- [32]-C.W. San Marchi & B.P. Somerday, B.P. Technical reference for hydrogen compatibility of materials. Sandia Report, SAND2012-7321, preparado por Sandia National Laboratories, EEUU, (2012)
- [33] ASTM G142-98 (2016). Standard test method for determination of susceptibility of metals to embrittlement in hydrogen containing environments at high pressure, high temperature, or both. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania.
- [34] C. San Marchi, B. P. Somerday & K. A. Nibur, Development of methods for evaluating hydrogen compatibility and suitability, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 20434 (2014).
- [35] ASTM F1459-06 (2017). Standard Test Method for Determination of the Susceptibility of Metallic Materials to Hydrogen Gas Embrittlement (HGE). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania.
- [36] JP Fidelle et al., Disk pressure testing of hydrogen environment embrittlement, in *Hydrogen embrittlement testing*, ASTM STP 543, American society for testing and materials, West Conshohocken, Pennsylvania, pp.221-253 (1974).
- [37] ISO 11114-4:2005 “Transportable gas cylinders-Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents-Part 4: test methods for selecting materials resistant to hydrogen embrittlement”, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Vernier, Switzerland (2005).
- [38] JP Fidelle et al., Disk pressure technique, *Hydrogen embrittlement testing*, ASTM STP 543, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, pp. 34-47 (1974).
- [39] ASTM E399-22. Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, (2022).
- [40] ASTM E1681-03. Standard test method for determining threshold stress intensity factor for environment-assisted cracking of metallic materials. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, (2020).
- [41] ASTM E1820-20b. Standard test method for measurement of fracture toughness. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, (2020).
- [42] J.A. Ronevich, C.W. San Marchi, Proceedings of the ASME 2021 Pressure Vessels & Piping Conference PVP2021, Virtual, Online, July 13-15, (2021).
- [43] A.J. Slifka, et al., Fatigue measurement of pipeline steels for the application of transporting gaseous hydrogen, *ASME J. Pressure Vessel Technol.* **140** 011407-1 (2018).
- [44] ASTM E647-15 (2015). Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania.
- [45] G.B. Rawls & T. Adams. Hydrogen production and containment, en R.P. Gangloff & B.P. Somerday (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*. Vol. 1: The problem, its characterization

- and effects on particular alloy classes. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 3 – 50 (2012).
- [46] API Specification 5L Line pipe, 46th ed. American Petroleum Institute, New York City, (2018).
- 47- ISO 3183, Petroleum and natural gas industries — Steel pipe for pipeline transportation systems. BSI Standards Institution, London, United Kingdom, (2019).
- 48- ASTM E23-18. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, (2018).
- [49] T.C. Coburn, Oil and gas infrastructure. A technical overview, en *The Oxford handbook of energy politics*, K.J. Hancock & J.E. Allison (Eds.) Oxford University Press, Oxford, UK, pp. 99 – 124. (2020).
- [50] Página web Enargas, accedida el 3/5/2022, disponible en <https://www.enargas.gob.ar/secciones/publicaciones/informes-graficos/informes-graficos.php>.
- [51] K. Topolski et al., Hydrogen Blending into Natural Gas Pipeline Infrastructure: Review of the State of Technology, Technical Report NREL/TP-5400-81704, (2022).
- [52] H.Barthelemy, M. Weber & F. Barbier, Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives, *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 7254 (2016).
- [53] J.R. Scully, G.A. Young & S.W. Smith, Hydrogen embrittlement of aluminum and aluminum-based alloys, en *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, R.P. Gangloff & B.P. Somerday, (Eds.), Vol. 1, The problem, its characterization and effects on particular alloy classes, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2012, pp. 707 – 768.
- [54] J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [55] G. Han et al.-Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures, *Acta mater.* **46**,4559 (1998).
- [56] EIGA DOC 06/19, Safety in storage, handling and distribution of liquid hydrogen, European Industrial Gases Association, Bruselas, (2019).
- [57] J.F. Kiefner & C.J. Trench, C.J. Oil pipeline characteristics and risk factors: illustrations from the decade of construction, Reporte para The American Petroleum Institute’s Pipeline Committee, (2001).
- [58] O.J.C. Huising & A.H.M. Krom. H2 in an existing natural gas pipeline. En: *Proceedings of the 2020 13th international pipeline conference IPC2020 septiembre 28 – 30, 2020, virtual, online*, (2020).
- [59] M. Steiner M., U. Marewski & H. Silcher, DVWG Project SyWeSt H2: “Investigation of steel materials for gas pipelines and plants for assessment of their suitability with hydrogen”, Informe final, Bonn, Germany (2023).