

# MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS

## TRABAJO FIN DE MÁSTER

### ***REACCIONES DE HIDROGENACIÓN CATALÍTICA PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO MEDIANTE LOHC<sub>S</sub>***

<b>Estudiante</b>	<i>Muela Benavides, Erika Abigail</i>
<b>Directora</b>	<i>Barrio Cagigal, Victoria Laura</i>
<b>Departamento</b>	<i>Ingeniería Química y Medio Ambiente</i>
<b>Curso académico</b>	<i>2021-2022</i>

*Bilbao, 18 de septiembre de 2022*

## **RESUMEN**

El aumento de la demanda energética y, por ende, la utilización de combustibles fósiles para obtener energía, ha contribuido de forma significativa en la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Estos gases son en gran medida los responsables del cambio climático en el planeta, situación que preocupa a la sociedad, comunidad científica y organizaciones políticas que se hayan en la búsqueda de soluciones para la descarbonización de la atmósfera terrestre.

Una de las herramientas para lograr esta meta, es el hidrógeno verde que junto con las energías renovables tiene potencial para cambiar el sistema actual basado en combustibles fósiles a uno sostenible. De esta forma, en este trabajo se estudia el almacenamiento de hidrógeno mediante la tecnología de los sistemas LOHC. Este sistema se basa en la reversibilidad catalítica de las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. De las dos, se estudiará la reacción de hidrogenación de la molécula bencil tolueno en presencia de diferentes catalizadores en un reactor discontinuo. Además, se tendrá en cuenta la selectividad de los catalizadores y el grado de hidrogenación obtenido en cada caso, disminuyendo el contenido de metales nobles para reducir los costes económicos y el impacto medioambiental.

## **ABSTRACT**

The increasing energy demand and so, the use of fossil fuels to obtain energy has significantly contributed to greenhouse gas emissions. These gases are responsible for climate change, which is making society, scientific community and political organisations search for possible solutions to decarbonise atmosphere and fight climate change.

One of the most popular options is green hydrogen, which together with renewable energies has potential to change the current system based in fossil fuels to a sustainable one. This way, in this work, green hydrogen storage is studied carried out by LOHC system technology. This system is based in the catalytic reversibility of hydrogenation and dehydrogenation reactions. We focus on the hydrogenation of benzene toluene molecule in presence of different catalyst in a batch reactor. Furthermore, we will take into account the selectivity and hydrogenation rate of the different catalyst so we reduce the amount of noble metals and therefore the economic cost and environmental impact.

## **LABURPENA**

Energia eskariaren igoerarekin batera, energia lortzeko erabili ohi diren erregai fosilak, atmosferara berotegi efektua areagotzen duten gasen isurketa nabarmentzea eragin du. Gas hauek Lur planetaren klima aldaketaren arduradunak dira. Bestalde, gizartea, komunitate zientifikoa eta lurreko atmosfera deskarbonizatzeko irtenbideen bila dabilzan erakunde politikoak kezkatuta daude egoera honegatik.

Helburu hori lortzeko baliabide fidagarri bat hidrogeno berdea da, energia berriztagarriekin batera, erregai fosiletan oinarritutako egungo sistema aldatzeko ahalmena duelako. Horregatik, lan honetan, LOHC sistemen teknologiaren bidez hidrogenoaren biltegitratzea aztertzen da. Sistema hau hidrogenazio eta deshidrogenazio erreakzioen itzulgarritasun katalitikoan oinarritzen da. Bi erreakzioetan, funtzio etena duen erreaktore batean, katalizatzaile ezberdinen bidez benzil tolueno molekularen hidrogenazio-erreakzioa aztertuko da. Gainera, katalizatzaileen hautakortasuna eta kasu bakoitzean lortutako hidrogenazio-maila hartuko dira kontuan, metal nobleen edukia gutxiagotzen, horrela, kostu ekonomikoak baita ingurumen-inpaktua ere murriztuko dira.

# ÍNDICE

1. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO .....	10
2. BENEFICIOS QUE APORTA.....	11
3. INTRODUCCIÓN.....	12
3.1. Hidrógeno como vector en la descarbonización .....	13
3.2. Hidrógeno como vector energético .....	14
3.3. Aplicaciones del hidrógeno .....	17
3.3.1. Refinerías de petróleo .....	17
3.3.2. Industria química .....	17
3.3.3. Sector energético .....	18
3.3.4. Industria del acero y metalúrgica.....	18
3.3.5. Transporte .....	18
4. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO .....	20
4.1. Almacenamiento físico .....	22
4.1.1. Hidrógeno gas comprimido .....	22
4.1.2. Hidrógeno líquido.....	23
4.2. Adsorción.....	23
4.3. Almacenamiento químico .....	24
4.3.1. Hidruros metálicos.....	24
4.3.1.1. Elementales .....	25
4.3.1.2. Intermetálicos .....	26
4.3.1.3. Complejos.....	26
4.3.2. Hidruros químicos .....	27
4.3.2.1. Metanol.....	27
4.3.2.2. Amoníaco .....	27

4.3.2.3.	Ácido fórmico .....	28
4.3.2.4.	LOHCs: Liquid Organic Hydrogen Carriers .....	28
5.	MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	34
5.1.	Molécula LOHC: bencil tolueno.....	34
5.2.	Síntesis de catalizadores: impregnación húmeda.....	35
5.3.	Procedimiento experimental .....	36
6.	ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	37
6.1.	Catalizadores de molibdeno.....	37
6.2.	Catalizadores de níquel.....	38
6.3.	Catalizadores de cobalto .....	40
6.4.	Catalizadores de rGO y AC .....	41
6.5.	Selectividad.....	43
7.	CONCLUSIONES.....	44
8.	NOMENCLATURA .....	45
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	47
10.	ANEXO: SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.....	54

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energía a nivel mundial en mega toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe) [1] y suministro total de energía por fuente (%) [2]. .....	12
Figura 2. Participación en % de las energías renovables y de las energías bajas en carbono en la generación eléctrica de energía en el Net Zero Escenario [5].....	13
Figura 3. Demanda mundial de hidrógeno por segmento hasta 2050 en millones de toneladas métricas por año (MT p.a.) [8]. .....	14
Figura 4. Diferentes vías para la producción de hidrógeno [19]. .....	16
Figura 5. Principales tipos de hidrógeno en función de la fuente utilizada para su obtención [21]. .....	16
Figura 6. Stock de vehículos eléctricos de pilas de combustible por región entre 2017-2020 [30]. .....	18
Figura 7. Esquema de las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno más importantes de la actualidad [33]. .....	20
Figura 8. Representación de los recipientes a presión de tipo I, II, III y IV [37]. .....	22
Figura 9. Volumen de 4 kg de hidrógeno comparado de diferentes maneras con el tamaño en relación con el coche [49]. .....	25
Figura 10. Representación esquemática del concepto LOHC [60]. .....	29
Figura 12. Esquema para la hidrogenación del H <sub>0</sub> -BT utilizado. ....	36
Figura 13. Evolución de la presión con el tiempo para los catalizadores 0,5Pt-0,5Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 25Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	37
Tabla 8. Tendencia de las fracciones molares del BT con los catalizadores 0,5Pt-0,5Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 25Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	37
Figura 15. Evolución de la presión con el tiempo para el catalizador 5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	38
Figura 16. Evolución de la presión con el tiempo para los catalizadores 0,5Pt-0,5Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,5Pt-5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,5Pt-17Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 0,5Pt-25Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	39

Tabla 10. Tendencia de las fracciones molares del BT con los catalizadores 5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,5Pt-0,5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,5Pt-5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,5Pt-17Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 0,5Pt-25Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	39
Figura 18. Evolución de la presión con el tiempo para el catalizador 5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
Figura 19. Evolución de la presión con el tiempo para los catalizadores 0,5Pt-0,5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 0,5Pt-5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
Figura 21. Evolución de la presión con el tiempo para el catalizador 1Pt/rGO. ....	41
Figura 22. Evolución de la presión con el tiempo y tendencia de las fracciones molares de BT para el catalizador 1Pt/AC. ....	42
Figura 23. Selectividad a productos de los catalizadores utilizados en la hidrogenación de bencil tolueno expresados en fracción molar. ....	43



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes sistemas de almacenamiento con sus densidades energéticas y densidad volumétrica [12].....	14
Tabla 2. Características de las tecnologías usadas en el almacenamiento de hidrógeno [34]. .....	21
Tabla 3. Comparación entre varios LOHCs para almacenamiento de hidrógeno [68]. .....	30
Tabla 4. Parámetros del sistema decalina/naftaleno [59]. .....	31
Tabla 5. Parámetros del sistema dibencil tolueno/perhidro-dibenciltolueno [59]. .....	32
Tabla 6. Parámetros del sistema tolueno/metilciclohexano [59]. .....	32
Tabla 7. Propiedades del H0-BT/H12-BT como compuesto para sistemas de líquidos orgánicos portadores de hidrógeno [59]. .....	34
Tabla 9. Grados de hidrogenación del GC y experimental y error de carbono de los catalizadores bimetálicos platino-níquel expresados en porcentaje. 38	
Tabla 11. Tendencia de las fracciones molares del BT con los catalizadores 5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,5Pt-0,5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 0,5Pt-5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	41
Tabla 12. Tendencia de las fracciones molares de BT para el catalizador 1Pt/rGO. .....	41
Tabla 13. Tendencia de las fracciones molares de BT para el catalizador 1Pt/AC. .....	42
Tabla 14. Fracciones molares de todos los catalizadores empleados. ....	54

## **1. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO**

El crecimiento económico de los últimos años ha repercutido notablemente en el medio ambiente, ocasionando un impactante aumento de la demanda energética a nivel mundial. En la búsqueda de satisfacer la demanda energética, se propone el hidrógeno como vector energético prometedor, capaz de ser producido a partir de fuentes de energía renovables lo que permite el avance hacia la descarbonización.

Por ello, mediante este Trabajo de Fin de Máster se realiza el estudio del comportamiento de reacciones catalíticas de hidrogenación del bencil tolueno. El cumplimiento del objetivo principal requiere del desarrollo de las siguientes tareas adicionales:

- Desarrollar sistemas catalíticos disminuyendo el contenido de metales nobles para reducir costes económicos y el impacto medioambiental.
- Síntesis de diferentes catalizadores, tanto monometálicos como bimetálicos.
- Evaluación de la actividad catalítica de la reacción de hidrogenación de la molécula LOHC.
- Evaluación de la selectividad a productos de los catalizadores.

## **2. BENEFICIOS QUE APORTA**

Hoy en día, en la lucha contra el cambio climático, las comunidades científicas y políticas buscan alternativas energéticas sostenibles para el planeta. Se ha visto que hay una creciente demanda energética a nivel mundial y que, por desgracia para suplir esa necesidad, existe una fuerte dependencia de los combustibles fósiles. Este tipo de combustibles, son una fuente de energía finita que ocasiona emisiones de gases de efecto invernadero, los cuales repercuten de forma significativa al medio y a todos los seres vivos que lo habitan.

De esta forma, el hidrógeno ha surgido como una alternativa prometedora en los últimos años. Esto se debe, principalmente a su gran densidad energética y la posibilidad de obtenerlo mediante energías renovables. No obstante, su mayor desventaja se encuentra en su sistema de almacenamiento, ya que todavía no se ha encontrado uno que supla todos los objetivos para convertir al hidrógeno en un sustituto de los combustibles fósiles. En este punto, es donde se requiere toda investigación con el fin de poder encontrar un sistema viable económicamente y amigable con el medio ambiente. Por ello, este trabajo aporta un estudio sobre el almacenamiento de hidrógeno mediante LOHCs.

### 3. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el crecimiento demográfico y económico han generado un aumento en la demanda energética a nivel mundial, excepto en el año 2008 debido a la crisis financiera global y en el 2020 por la pandemia mundial. Sin embargo, ambos acontecimientos parecieron no afectar a China, siendo actualmente el mayor consumidor de energía y ocupando el 24% de la demanda energética mundial (Figura 1).

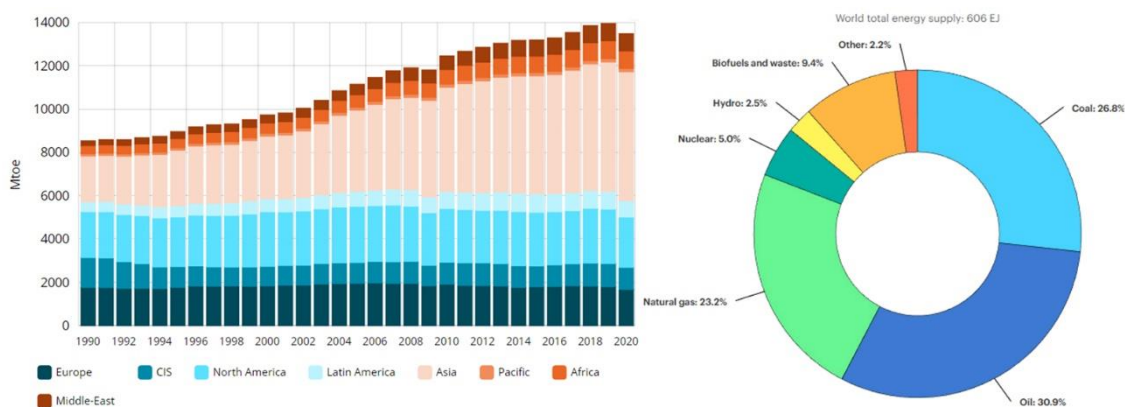


Figura 1. Consumo de energía a nivel mundial en mega toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe) [1] y suministro total de energía por fuente (%) [2].

Como se puede ver, esta energía procede, en su mayoría de combustibles fósiles. Por un lado, los países desarrollados se han decantado más por el gas natural y el petróleo, mientras que países como China e India son grandes consumidores de carbón, situando al carbón como la segunda fuente más utilizada en el año 2019. El uso de estas fuentes de energía es tan alto debido a su facilidad de extracción respecto a otras ya que, no necesitan un proceso de transformación al tratarse de energías primarias. Por otra parte, también se pueden encontrar disponibles alrededor del mundo y son más baratos que otros recursos energéticos. Además, al contrario que las energías renovables, su transporte y almacenamiento es más fácil y económico.

No obstante, presentan importantes desventajas debido a que no son una fuente de energía renovable, por lo que la gran dependencia y uso desmesurado que se hace de los combustibles fósiles está provocando el agotamiento de los recursos, dificultades de abastecimiento y contaminación ambiental. Por consiguiente, el aumento de la demanda energética y el uso de estos combustibles, han provocado una gran cantidad de emisiones de gases como el CO<sub>2</sub>. Estos gases provocan, debido al efecto invernadero, un aumento de la temperatura del planeta dando lugar a fenómenos climáticos perjudiciales para la vida de los seres vivos.

Para hacer frente a esta problemática, la Unión Europea busca lograr una economía baja en carbono y competitiva para el año 2050, y así lo ha especificado en La Hoja de Ruta 2050 [3]. Donde también se expone que, para conseguir dicha meta, las energías renovables juegan un papel importante, alcanzado en 2019 una generación del 23,2% de la electricidad total y en 2020 casi el 29% debido a la disminución de la demanda eléctrica y la movilidad provocada por el Covid-19 [4]. No obstante, las energías renovables deben expandirse todavía más para lograr el escenario *Net Zero Emissions* para 2050. Como se puede apreciar en la gráfica (Figura 2), tan solo para 2030 se requiere que la generación

eléctrica de las renovables sea del 60%, lo que implica un aumento anual del 12% durante 2021-2030, que es casi el doble que en 2011-2020 [5].

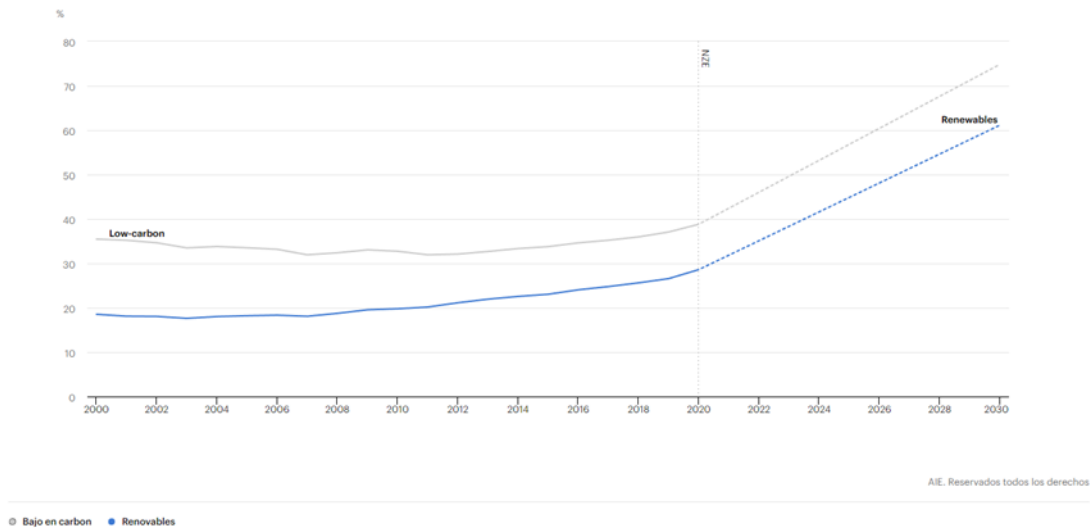


Figura 2. Participación en % de las energías renovables y de las energías bajas en carbono en la generación eléctrica de energía en el Net Zero Escenario [5].

Ahora bien, conseguir alcanzar estas cifras es todo un reto y son necesarias diversas acciones para lograr dicho escenario, como la necesidad de mejorar e implementar políticas gubernamentales y abordar los desafíos tecnológicos que plantean las renovables puesto que su producción de energía no es continua, es poco eficiente, depende mucho de la zona geográfica y de las condiciones medio ambientales. Por ello, es que su almacenamiento tiene gran importancia y es imperativo encontrar una tecnología adecuada que permita utilizar las fuentes de energías renovables de forma efectiva [6].

### 3.1. Hidrógeno como vector en la descarbonización

Otro participante importante para lograr esta meta es el hidrógeno, y así se recoge en el informe Hidrógeno para Net-Zero (Hydrogen for Net Zero) elaborado por el Consejo del Hidrógeno y McKinsey & Company [7]. Si bien es claro el papel que podría desempeñar el hidrógeno, existe una incertidumbre acerca de las inversiones necesarias para permitir que una economía de hidrógeno limpio contribuya a los objetivos de emisiones netas cero de países e industrias.

Se estima que la demanda de hidrógeno limpio podría alcanzar aproximadamente 730 millones de toneladas en 2050, representando el 22% de la demanda final energética a nivel mundial además de evitar emisiones anuales de 7 gigatoneladas (GT) de CO<sub>2</sub> según la IEA (Figura 3) [8]. El hidrógeno limpio podría lograr reducir aproximadamente 80 GT de CO<sub>2</sub> total acumulado para 2050, casi el doble de las emisiones anuales que se producen mundialmente. Esto constituye el 11% de las emisiones de reducción necesarias para mantenerse dentro del límite de 420 GT que limitan la temperatura del calentamiento global a 1,5 °C [9].

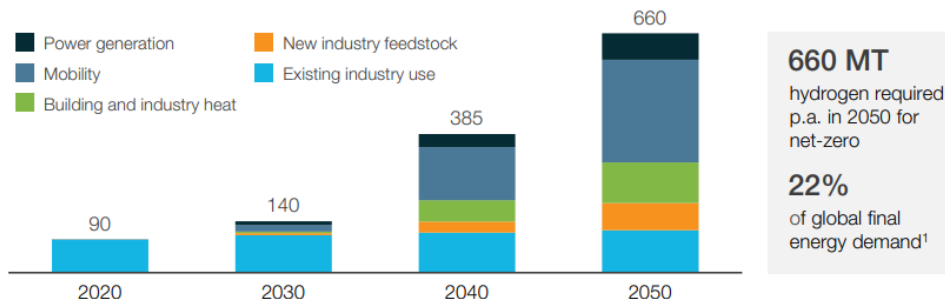


Figura 3. Demanda mundial de hidrógeno por segmento hasta 2050 en millones de toneladas métricas por año (MT p.a.) [8].

Claro está que, el hidrógeno juega un papel importante en el proceso de descarbonización ya que termina siendo rentable en muchos sectores, sobre todo en aquellos donde la electrificación directa es más complicada.

### 3.2. Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno es el elemento más común del universo y constituye el 75% de la materia, las estrellas están hechas de él y es un componente fundamental de toda la vida en la Tierra. Rara vez se encuentra en su estado natural ya que, suele formar moléculas de vital importancia como el agua, la glucosa y otras, como el metano y el amoníaco. Cuando se encuentra solo, se trata de un gas incoloro, inodoro y no es tóxico. Es el primer elemento de la tabla periódica y el más ligero que existe. Su átomo se encuentra formado por un protón y un electrón y, es estable en forma de molécula diatómica ( $H_2$ ) [10].

Existen 3 isótopos del hidrógeno, el más común es el protio de masa 1 uma (u) que se encuentra en el 99,98% del elemento natural, luego está el deuterio de masa 2 u que está presente en la naturaleza en un 0.02% y, por último, el tritio, de masa 3 u que aparece en la naturaleza en pequeñas cantidades, sin embargo, puede producirse artificialmente mediante diversas reacciones nucleares [11].

Tabla 1. Diferentes sistemas de almacenamiento con sus densidades energéticas y densidad volumétrica [12].

Forma de almacenamiento	Densidad energética		Densidad
	$kJ\ kg^{-1}$	$MJ\ m^{-3}$	$kg\ m^{-3}$
Hidrógeno gas (ambiente 0,1 MPa)	120.000	10	0,090
Hidrógeno gas a 20 MPa	120.000	1.900	15,9
Hidrógeno gas a 30 MPa	120.000	2.700	22,5
Hidrógeno líquido	120.000	8.700	71,9
Hidrógeno en hidruros metálicos	2.000 - 9.000	5.000 - 15.000	
Hidrógeno en hidruro de metal característico	2.100	11.450	5.480

El hidrógeno, es una sustancia interesante al poseer el contenido energético máximo de los combustibles convencionales por unidad de peso. El diésel tiene una energía específica de 45,5 MJ/kg, bastante parecida a la de la gasolina, que posee 45,8 MJ/kg. Ambos se ven totalmente superados con los 120 MJ/kg que posee el hidrógeno, que es

casi el triple que cualquiera de los anteriores [13]. Sin embargo, respecto a la energía por volumen, el hidrógeno tiene la menor. Si se comparan las densidades volumétricas del hidrógeno líquido con la de la gasolina, encontramos que el hidrógeno posee 8 MJ/L frente a 32 MJ/L de la gasolina. Esto se traduce como, la necesidad de volúmenes superiores para almacenar hidrógeno con el mismo contenido energético que en el caso de la gasolina [12].

Además, el hidrógeno no es una fuente de combustible primaria, ya que no se encuentra solo, sino que se encuentra formando compuestos, por lo tanto, debe separarse del material de origen rico en hidrógeno con ayuda de energía. Una vía para obtener hidrógeno es mediante el proceso de electrólisis. Se utiliza el exceso de energía generado por las renovables tales como la solar, eólica e hidráulica, de tal forma que se logran separar las moléculas de  $O_2$  e  $H_2$ , logrando que este último se enlace con una molécula en una reacción de hidrogenación catalítica. En función de la molécula utilizada, se obtendrán diferentes formas hidrogenadas, como pueden ser el nitrógeno, para dar amoníaco, el  $CO_2$  para dar ácido fórmico, metano para metanol o productos de Fischer-Tropsch, que dependen del catalizador utilizado y de los parámetros del proceso [14]. Posteriormente, se transporta y a diferencia de otras fuentes, puede ser utilizado con posterioridad [15].

Teniendo en cuenta este método de producción, la electrólisis del agua despierta gran interés en el camino hacia la descarbonización en muchos sectores, especialmente en el de transporte e industrial [16]. Por lo tanto, al compararlo con los combustibles fósiles sale ventajoso gracias a su casi inocuidad para el ambiente. Se encuentra libre de carbono, así que cuando se quema se convierte en agua y no produce compuestos como el monóxido de carbono, dióxido de carbono o azufre, ni hidrocarburos ni materia particulada. Los únicos contaminantes que da lugar son, los óxidos de nitrógeno que pueden ser reducidos hasta alcanzar niveles bastante bajos [17].

No obstante, la electrólisis del agua se enfrenta a algunos retos que deben ser superados, como reducir el coste de capital del sistema de electrolizadores, mejorar la eficiencia energética en la transformación de la electricidad en hidrógeno, e integrar el compresor en el electrolizador, para así evitar el uso de una unidad externa que suponga un coste adicional [18].

Por otro lado, en la actualidad la forma más común de producción de hidrógeno es mediante combustibles fósiles, que incluyen métodos de reformado y pirólisis de hidrocarburos. En el reformado de hidrocarburos, las técnicas que participan son el reformado con vapor, la oxidación parcial y el reformado con vapor autotérmico. Y a parte de la electrólisis, existe otro método para producir hidrógeno mediante energías renovables. En lugar de utilizar agua, se puede hacer uso de la biomasa como materia prima, encontrándose métodos con procesos termoquímicos y biológicos. Respecto a la termoquímica, principalmente se encuentra la pirólisis, gasificación, combustión y licuefacción, mientras que en los biológicos se hallan la biofotólisis, la fermentación oscura y la fotofermentación (Figura 4) [19].

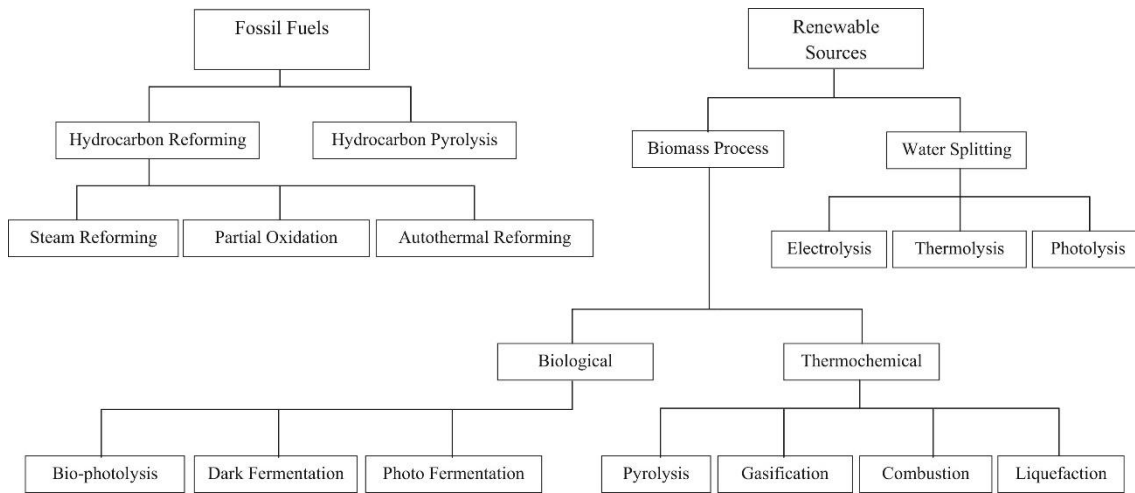


Figura 4. Diferentes vías para la producción de hidrógeno [19].

Teniendo en cuenta que existen diferentes métodos de producción de hidrógeno, se ha clasificado al hidrógeno por colores para diferenciar la fuente de energía utilizada y, por consiguiente, el impacto que genera en el ambiente. Se encuentran principalmente tres tipos [20]:



Figura 5. Principales tipos de hidrógeno en función de la fuente utilizada para su obtención [21].

- Hidrógeno gris: producido a partir de gas natural mediante reformado la técnica de reformado por vapor. No se realiza captura de emisiones.
- Hidrógeno azul: análoga al hidrógeno gris, sin embargo, se sigue un proceso de captura de emisiones, de tal forma que se considera de baja emisión de carbono.
- Hidrógeno verde: se genera a partir de la electrólisis del agua mediante la electricidad procedente de energías renovables. No emite CO<sub>2</sub>, por lo que favorece la descarbonización de todos los sectores.

Está claro que la forma de producción más conveniente ambientalmente es el hidrógeno verde, pero como cabe esperar, los costos de este hidrógeno son elevados y encontrar abaratarlos es un punto clave. Por esta misma razón, la producción del hidrógeno a partir de combustibles fósiles es el método más utilizado en la actualidad. En función de los precios del gas natural cada región, el costo del hidrógeno gris oscila entre 0,5 – 1,7 USD/kg. Para el caso del hidrógeno azul que requiere de tecnología de captura, almacenamiento y uso de carbono (CCUS), el precio se encuentra alrededor de 1 – 2 USD/kg. Por último, en el caso del hidrógeno verde, este puede costar entre 3 – 8 USD/kg.



A pesar de esto, existe un potencial significativo para llevar a cabo la reducción de costes, como la innovación tecnológica y una mayor implementación. Este hecho se puede ver reflejado en el Escenario NZE, donde el hidrógeno verde en regiones de excelentes recursos naturales puede tener un precio de 1,3 – 3 USD/Kg para 2030 [22].

### 3.3. Aplicaciones del hidrógeno

El mercado actual del hidrógeno, tanto el de la demanda como el de la oferta, lo dominan las industrias del amoníaco y las refinerías de petróleo, siendo los responsables de casi la mitad del consumo de esta sustancia. En la Unión Europea, junto con Suiza, Noruega, Islandia y Reino Unido, la capacidad de producción de hidrógeno a finales de 2019 se estimó en 10,5 Mt/año con un consumo de 8,4 Mt. La mayor parte de la demanda proviene de las refinerías, ocupando el 49% del uso total de hidrógeno, posteriormente se encuentra la industria del amoníaco con el 31% y alrededor del 13% se corresponde con la industria química, incluida la producción de metanol que constituye el 5%. Una de las aplicaciones emergentes del hidrógeno, es su uso en el sector del transporte que constituye una pequeña porción del mercado ocupando tan solo el 0,02% [23].

#### 3.3.1. Refinerías de petróleo

La necesidad de alcanzar un mayor grado de conversión de las fracciones pesadas junto con el uso de petróleos crudos de peor calidad, además de la existencia de normas medioambientales más restrictivas, han producido en los últimos años un aumento del uso del hidrógeno en este sector.

El hidrógeno se utiliza principalmente en los procesos de hidrocrackeo e hidrotratamiento, incluida la hidrosulfuración, proceso importante debido a las restricciones de las legislaciones actuales en el contenido de azufre en el combustible [24]. Con estos procesos, se logran remover el azufre, oxígeno, nitrógeno y metales, lo cual es crucial para producir combustibles de bajo azufre y reducir las emisiones de sus óxidos durante la combustión. La reacción, se realiza en un entorno rico en hidrógeno sobre un lecho catalizador fijo donde se reemplazan los contaminantes (S o N<sub>2</sub>) de las cadenas de hidrocarburos con hidrógeno [24], [25].

#### 3.3.2. Industria química

La mayor parte del consumo de hidrógeno se produce en la síntesis de amoníaco. Este se produce mediante la reacción de Haber-Bosch, que consiste en la mezcla de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> con una proporción 1:3 que se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Las condiciones oscilan entre 400°C – 510°C a altas presiones, de entre 135 – 340 atm [26].

Este producto, es utilizado sobre todo para la producción de fertilizantes y de óxido nítrico, compuesto intermedio para producir ácido nítrico. Asimismo, el amoníaco se utiliza para producir carbonato de sodio, explosivos, cianuro de hidrógeno, telas sintéticas entre otros productos [23], [27].

Otros productos químicos que requieren hidrógeno para su producción son: metanol, ciclohexano, anilina, ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, etc.

### 3.3.3. Sector energético

Su uso consiste principalmente en:

- La quema de hidrógeno en calderas o unidades de CHP para generación de calor o energía, principalmente cuando el hidrógeno se genera como subproducto de otros procesos.
- Para la refrigeración de generadores. La demanda de hidrógeno dependerá de la potencia instalada de las turbinas, su edad y condición técnica. El hidrógeno seco se utiliza para refrigerar ya que posee una elevada conductividad térmica y baja viscosidad [28].

A parte de esto, el hidrógeno se puede usar en una pila combustible para transformar la energía química en eléctrica. Consiste principalmente en la oxidación del hidrógeno en agua, para generar calor y energía eléctrica. Cabe destacar que, las pilas combustibles de hidrógeno son un punto clave en el camino hacia un futuro con bajas emisiones de carbono [29].

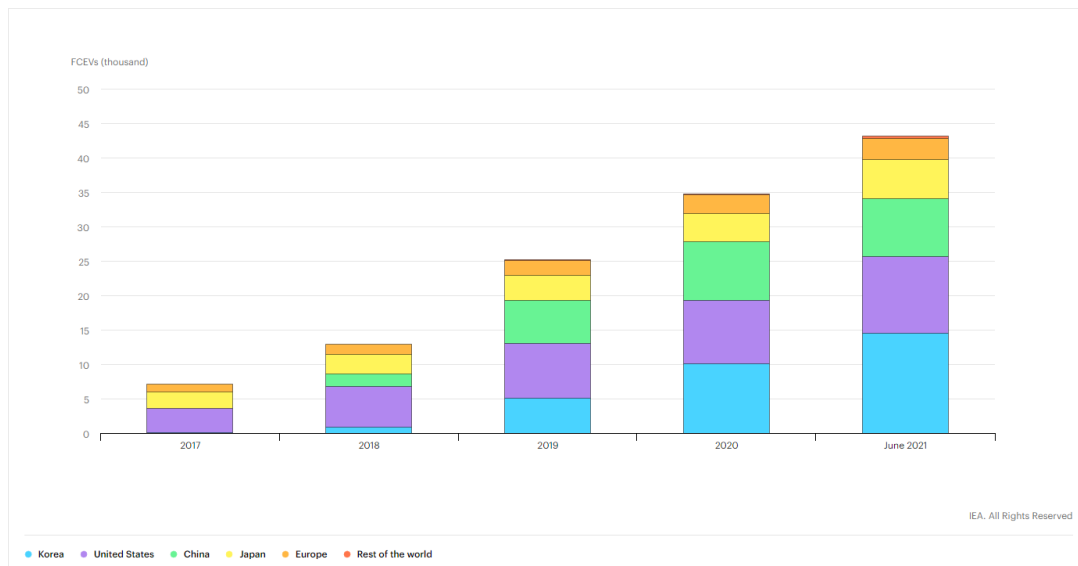


Figura 6. Stock de vehículos eléctricos de pilas de combustible por región entre 2017-2020 [30].

### 3.3.4. Industria del acero y metalúrgica

Se utiliza comúnmente una mezcla de hidrógeno (5-7 %) y nitrógeno, como atmósfera protectora inerte en el proceso de recocido. También, es posible el recocido con un 100% de hidrógeno para obtener mejores propiedades mecánicas, de superficie y calidad de producto. Otros usos, a parte de los tratamientos térmicos, se corresponden con aplicaciones de soldadura o de corte [26].

### 3.3.5. Transporte

El hidrógeno puede ser utilizado como combustible, tanto en pilas de combustible como en un motor de combustión interna, y también de forma indirecta cuando se utiliza

hidrógeno renovable para sintetizar otros combustibles sintéticos más complejos. En comparación con un motor que quema gasolina, la emisión de óxidos de nitrógeno es mucho menor, ya que la mayoría del producto de la combustión, es vapor de agua y, por consiguiente, la contaminación producida es insignificante. Por el momento, el sector del transporte constituye una pequeña parte del consumo de hidrógeno, no obstante, se espera que crezca en el futuro [31].

## 4. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El hidrógeno como vector energético tiene mucho potencial de cara a un futuro con bajas emisiones de carbono, ahora bien, su almacenamiento es uno de los principales retos para llevar a cabo un aumento, tanto de su uso como de su generación. Se podría decir que existen dos tipos principales de almacenamiento: estacionario y no estacionario. El primero, se trata del hidrógeno que se produce, distribuye y consume in situ, en cambio el segundo, se corresponde con aquel que es almacenado para ser distribuido y utilizado con posterioridad. Este segundo grupo es el que más preocupación genera, ya que hoy en día, el transporte, la distribución y dispensación de hidrógeno pueden llegar a suponer el 50% del coste total, por lo que existe un enorme interés para desarrollar alternativas que sean económicamente rentables [32].

Esto se debe a que como se ha visto anteriormente, las propias propiedades del hidrógeno dificultan su almacenamiento. Su densidad energética, ya sea en estado líquido o gaseoso, sobre todo este último, es bastante bajo comparado con los hidrocarburos, por lo que termina ocupando mucho más espacio para poder llegar a almacenar la misma cantidad de energía. Existen métodos para aumentar la densidad de almacenamiento del hidrógeno, no obstante, estos métodos requieren de un aporte energético en forma de trabajo, calor, o incluso, en algunos casos de materiales que se unen al hidrógeno.

En términos generales, una fuente de energía debe garantizar una estabilidad a largo plazo, ser capaz de almacenarse y, por tanto, poder transportarse con facilidad. Se busca que sea seguro, eficiente, con unas condiciones moderadas tanto de temperatura como de presión y, por supuesto, conseguir que los costes desde su producción hasta su suministro sean viables.

Existen diferentes formas de almacenamiento, y diferentes formas de clasificarlas, a continuación, se presenta un esquema (Figura 7) donde su clasificación se basa en la naturaleza de la interacción entre el hidrógeno almacenado y el recipiente o material de almacenamiento [33].

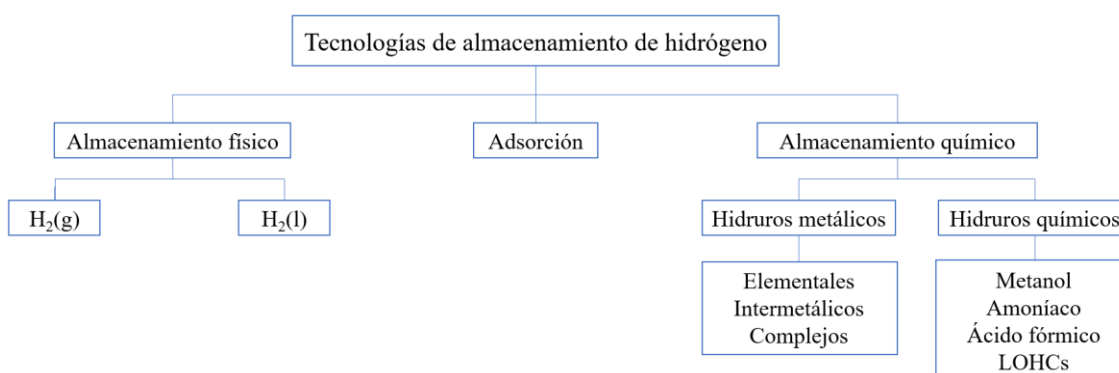


Figura 7. Esquema de las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno más importantes de la actualidad [33].

Como se puede ver, se encuentran tres categorías principales en las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno: en primer lugar, está el almacenamiento físico, donde el hidrógeno se puede almacenar en estado gaseoso o líquido y en su forma molecular pura, de tal forma que no se encuentra enlazado con otros materiales. En segundo lugar, el

hidrógeno puede ser adsorbido sobre un material, de manera que se establecen enlaces físicos (fisisorción) realmente débiles de van der Waals. Por último, la molécula de hidrógeno puede unirse químicamente (quimisorción), y en función de las propiedades de almacenamiento, encontramos dos subcategorías: hidruros metálicos e hidruros químicos.

Como se ha dicho anteriormente, el sistema ideal de almacenamiento y transporte tiene que ser eficiente en costes económicos, ser reversible y ser seguro para las personas y el medio ambiente. También, hay que tener muy en cuenta otros aspectos como las pérdidas que se pueden producir, el tiempo de llenado y de vacío, la temperatura necesaria y la presión, entre otros. A continuación, se exponen las características de las varias tecnologías de almacenamiento que se están utilizando, así como la fase en la que se encuentran:

Tabla 2. Características de las tecnologías usadas en el almacenamiento de hidrógeno [34].

<b>Tecnología</b>	<b>Potencia o Capacidad</b>	<b>Eficiencia</b>	<b>Inversión</b>	<b>Vida útil</b>	<b>Estado</b>
<b>Tanque de almacenamiento para FCEV a bordo, 70 MPa</b>	5 - 6 kg de H <sub>2</sub>	Cerca del 100 % (Sin compresión)	28-14 €/kWh (producción de 10.000 y 500.000 USD/año)	15 años	Comercio temprano
<b>Tanque a presión</b>	0,1-10 MWh	Cerca del 100 % (Sin compresión)	5.000-8.500 €/MWh	20 años	Maduro
<b>Almacenamiento bajo tierra</b>	GWh a TWh	90-95 % incluyendo compresión	~7 €/kWh	30 años	En desarrollo
<b>Almacenamiento de H<sub>2</sub> líquido</b>	0,1-100 GWh	60-70 % Corriente de ebullición: 0,3 % de pérdidas por día	680-8.500 €/MWh	20 años	Maduro

\*FCEV: Fuel cell electric vehicle

Actualmente, tiene más importancia comercial el transporte por medios físicos, principalmente por medio de compresión y de licuefacción, en cuanto al almacenamiento destaca el almacenamiento bajo tierra, si bien otros métodos como los basados en LOHCs se prevé que tengan un período de expansión en los próximos años, por las posibilidades a nivel de bajo coste y eficiencia. Sin embargo, en la actualidad, factores como su alta demanda energética en la etapa de deshidrogenación los hace prácticamente inviables a nivel de coste técnico. Para conocer más sobre el tema, es interesante observar ejemplos reales de transporte mediante LOHCs, como el que realiza la empresa Chiyoda en colaboración con Mitsubishi, entre otras, dentro del proyecto AHEAD, que transporta hidrógeno entre Brunei y Japón, utilizando el metilciclohexano para transportarlo en barco, de manera que tras llegar a Japón se deshidrogena y se separa hidrógeno, por un lado, y tolueno, por otro [35].

A continuación, se profundiza más acerca de cada uno de los tipos de almacenamiento de hidrógeno.

## 4.1. Almacenamiento físico

Este tipo de almacenamiento es el que, a día de hoy, se emplea de forma significativa.

### 4.1.1. Hidrógeno gas comprimido

Una forma de aumentar la densidad del hidrógeno es mediante compresión, encontramos que su densidad es de aproximadamente  $7,8 \text{ kg/m}^3$  a 100 bares y  $20^\circ \text{C}$ , y para 300 bares es de  $22,5 \text{ kg/m}^3$  [12], [36]. Asimismo, el sistema de almacenamiento en estado gaseoso consta de dos componentes principales: los compartimentos de almacenamiento y los compresores necesarios para alcanzar la presión deseada. De esta forma, se han clasificado cuatro tipos de recipientes a presión (Figura 8), los cuales generalmente tienen forma de cilindro, pero también hay polimorfos o toroidales.

Los recipientes de tipo I se encuentran fabricados de material metálico, siendo los más comunes el acero y el aluminio, y las presiones oscilan entre los 150 y 300 bares. Estos depósitos son los más extendidos y los más baratos, no obstante, su peso es muy elevado. En el caso de los recipientes de tipo II, poseen un grueso aro de revestimiento metálico envuelto con un compuesto de fibra de vidrio o de carbono. Se utilizan como depósitos de alta presión en hidrogenadoras, ya que pueden llegar a soportar hasta 1000 bares. Luego están los recipientes a presión basados en materiales completamente compuestos (Composite Overwrapped Pressure Vessels o COPV), se encuentran hechos de un revestimiento polimérico o metálico envuelto en fibras de carbono que se encuentran en una matriz polimérica. En los de tipo III el liner o revestimiento metálico interno, contribuye a la resistencia mecánica en más del 5%. Gracias a la eliminación de paredes gruesas metálicas y a la sustitución de estas por materiales compuestos, se logra disminuir significativamente el peso de los recipientes además de, evitar fugas de hidrógeno por difusión. En el caso de los recipientes a presión de tipo IV, el revestimiento consiste en una camisa polimérica de alta densidad totalmente envuelta en fibra de carbono. Estos tanques logran soportar presiones de hasta 700 bares, y al igual que los de tipo III son bastante más ligeros que los anteriores. De esta forma, son los más utilizados para aplicaciones portátiles, sin embargo, debido al uso de la fibra de carbono son recipientes mucho más caros que los de tipo I y II [37], [38].

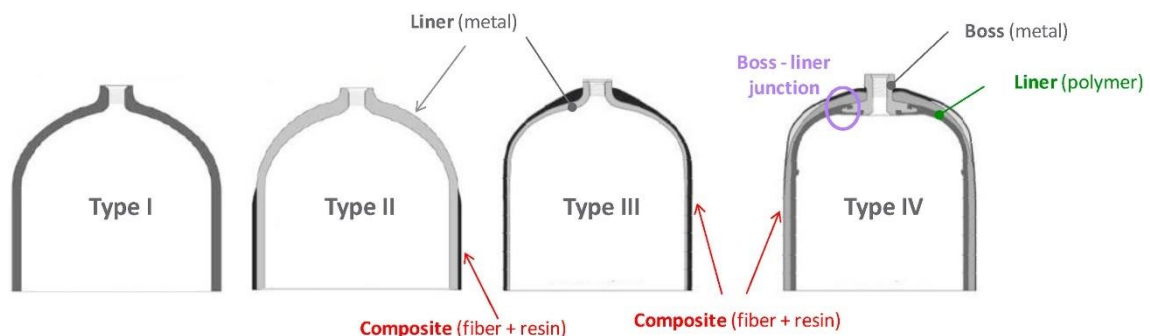


Figura 8. Representación de los recipientes a presión de tipo I, II, III y IV [37].

Sin embargo, la utilización de este sistema no es ideal debido a varios motivos: la producción de tanques es cara y consumen mucha energía si se aplican a gran escala. Por lo que todavía tiene grandes retos en la densidad energética, resistencia de su impacto, coste total del proceso y empaquetamientos en vehículos.

Por otro lado, este tipo de almacenamiento también puede realizarse de forma subterránea. Actualmente existen grandes cantidades de hidrógeno almacenadas en cuevas de sal, en lugares como Teeside (Reino Unido) y Texas (Estados Unidos) [39]. También, recientemente las empresas SSAB, LKAB y Vattenfall han logrado la instalación de una planta piloto llamada HYBRIT, para el almacenamiento de hidrógeno libre de combustibles fósiles en caverna de roca revestida en Luleå (Suecia). Esta tecnología está bien probada y se ha utilizado en el sur de Suecia durante unos 20 años para almacenar gas natural [40]. Las ventajas de estos sistemas son que presentan bajos costos de construcción, fugas mínimas, son de fácil extracción y eyección, y los riesgos de contaminación son mínimos. Pero su mayor desventaja, es que no se encuentran geográficamente disponible en todas partes.

#### 4.1.2. Hidrógeno líquido

La densidad del hidrógeno puede aumentarse también gracias al proceso de licuefacción (condensación), mediante el cual, a presión atmosférica se pueden alcanzar densidades muy altas de almacenamiento. Teóricamente, a 1 bar de presión y 20 ° C la densidad del hidrógeno líquido saturado es de 71,9 kg/cm<sup>3</sup>, que comparada con la del hidrógeno gas comprimido (22,5 kg/ m<sup>3</sup> a 300 bares) es bastante elevada [12]. De esta forma, se puede ver que, este método de almacenamiento presenta una gran ventaja a la hora de realizar su distribución o transporte. Pero por desgracia, el proceso de licuefacción consume mucha energía, debido principalmente a que el punto de ebullición del hidrógeno es muy bajo (-253°C a 1 bar) y que este no se enfría en el proceso de expansión por lo que se utiliza nitrógeno gas para preenfriarlo [41].

Por otra parte, cuando se consigue licuar el hidrógeno en su almacenamiento se busca minimizar las pérdidas por evaporación. Para ello, hay que reducir la relación entre la superficie y el volumen haciendo que los tanques sean esféricos y adoptar medidas de aislamiento para minimizar la transferencia de calor a través de las paredes. Por ello, los recipientes de hidrógeno líquido suelen tener paredes dobles con un alto vacío entre ellas. Este vacío, minimiza la transferencia de calor tanto por conducción como por convección [42].

Hoy en día, este método se encuentra bien establecido a nivel mundial con una capacidad global instalada de unas 355 toneladas por día (TDP). En Estados Unidos se pueden encontrar las plantas más grandes con una capacidad de 34 TDP y también, en Canadá con 30 TDP, ambas pertenecientes a la empresa Air Products [43].

## 4.2. Adsorción

La adsorción física (fisisorción) del hidrógeno consiste en su almacenamiento de tal forma que, las moléculas de hidrógeno establecen enlaces físicos en los poros de materiales sólidos con gran superficie específica. Este proceso es reversible o, en otras palabras, el hidrógeno puede ser adsorbido o liberado desde la superficie sin pérdidas repetidas veces. Por otra parte, los enlaces de unión son débiles, de tipo van der Waals, que normalmente para lograr obtener densidades de almacenamiento significativas se requieren aplicar presiones elevadas y temperaturas bajas [44].

El mayor desafío de este tipo de almacenamiento, es la gestión del calor. A pesar de que la interacción entre el hidrógeno adsorbido y el adsorbente es débil, este proceso continúa

siendo exotérmico por lo que, se necesita eliminar el calor producido de manera eficiente y así, lograr un buen grado de adsorción. El refrigerante más comúnmente utilizado para ello, es el nitrógeno líquido (punto de ebullición 77 K) y en función del adsorbente y la aplicación, las presiones varían, pero de forma general, se utilizan entre 10 y 100 bares.

Respecto a los adsorbentes que se pueden encontrar, los más comunes son: los materiales porosos a base de carbono, estructuras metalorgánicas (MOFs), materiales poliméricos porosos y zeolitas. Aquellos que han resultado ser más exitosos son ciertos carbones activados y MOFs, con una adsorción de hidrógeno en exceso de entre el 8 y 9 % (en peso) a 77 K. En concreto para el MOF-210 se ha conseguido un 8,6% a 70 bares y de un estudio realizado con carbones activados derivados del acetato de celulosa, para el CA-4700 se ha logrado un almacenamiento total de 8,9% a 30 bares [44], [45].

En comparación con las opciones de almacenamiento anteriores, este sistema es más seguro, ligero, puede tener altas densidades de almacenamiento y, por consiguiente, resultar más económico. No obstante, hay relativamente poca experiencia con su aplicación y la tecnología no se conoce mucho todavía.

### **4.3. Almacenamiento químico**

Este último sistema de almacenamiento consiste en que, la molécula de hidrógeno se une químicamente (quimisorción) a la estructura de un determinado material.

En función de las propiedades de almacenamiento, encontramos dos subcategorías: hidruros metálicos e hidruros químicos. Esta división tiene sentido debido a las diferentes propiedades de almacenamiento de estos materiales. Como su propio nombre indica, los hidruros metálicos contienen átomos metálicos. El hidrógeno puede estar directamente unido al átomo de metal (hidruros metálicos elementales e hidruros intermetálicos) o formar parte de algún ion complejo que está unido a un átomo metálico (hidruros metálicos complejos). Por otra parte, los hidruros químicos consisten en elementos no metálicos, generalmente combinaciones de carbono, nitrógeno, boro, oxígeno y/o hidrógeno.

#### **4.3.1. Hidruros metálicos**

El hidrógeno se une químicamente a los hidruros metálicos, mediante enlaces más fuertes que los físicos (de la adsorción) lo cual tiene como consecuencia, unos requerimientos de energía más elevados a la hora de liberar el hidrógeno. Sin embargo, este enlace permite que el hidrógeno pueda almacenarse a alta densidad e incluso a condiciones ambientales. La investigación de estos materiales se centra en la mejora de las capacidades volumétricas, la cinética de adsorción/desorción del hidrógeno y la termodinámica de la reacción [46].

Se han encontrado principalmente dos problemas prácticos en los hidruros metálicos: se rompen en finas partículas tras varios procesos de adsorción/desorción y son sensibles a impurezas reactivas como el oxígeno y el monóxido de carbono, estas impurezas pueden provocar la desactivación de los hidruros metálicos. Ahora bien, una solución es romper el hidruro metálico en partículas finas para posteriormente encapsularlas en una matriz porosa de sílice, formando un material compuesto. De tal forma que la porosidad de la



matriz permite al hidrógeno alcanzar las partículas del hidruro metálico y a su vez, impide la penetración de moléculas grandes de impurezas [41].

Respecto a los métodos de liberación de hidrógeno, existen dos principalmente: termólisis e hidrólisis. Lo cuales son bastante opuestos en el sentido de que la primera es endotérmica, reversible, ocurre en fase sólida, requiere temperaturas elevadas y, por el contrario, la hidrólisis es exotérmica, irreversible, ocurre normalmente en solución y puede ser espontánea a temperatura ambiente [47].

La mayor ventaja de los hidruros metálicos es su gran densidad volumétrica de almacenamiento, muy por encima que la de del hidrógeno comprimido ya sea gas o líquido. En la Figura 9 se puede ver la comparación de un volumen de 4 kg de hidrógeno almacenado de diferentes formas: líquido, comprimido a 200 bares y en hidruros metálicos [48].

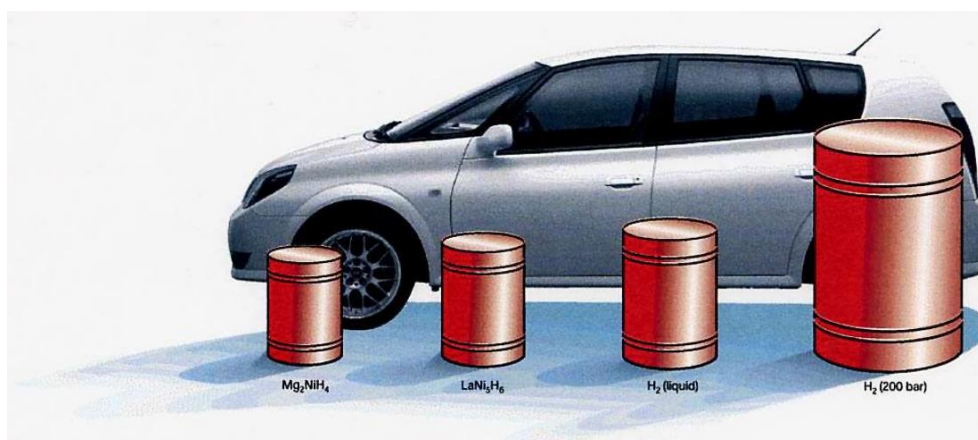


Figura 9. Volumen de 4 kg de hidrógeno comparado de diferentes maneras con el tamaño en relación con el coche [49].

Por otra parte, en función de cómo se encuentre el átomo unido al metal, encontramos las siguientes clasificaciones:

#### 4.3.1.1. Elementales

Los hidruros metálicos elementales representan a la mayoría de los elementos metálicos que pueden formar compuestos binarios con el hidrógeno. No obstante, muchos de ellos no son adecuados para su almacenamiento debido principalmente a la termodinámica y a la capacidad de almacenamiento. Los metales ligeros como el Li, Na, Mg, Al, B y Be forman una variedad de compuestos metálicos de hidrógeno. Dentro de esta categoría, los más prometedores son el hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) y el hidruro de aluminio ( $AlH_3$ ) [50].

##### Hidruro de magnesio:

Se trata de un material que ha recibido mucha atención debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 7,7 % en peso, ligereza, se encuentra de forma abundante en la naturaleza y tiene bajo coste. Si compara con otros hidruros se posee la mayor densidad energética (9 MJ/kg), y además se caracteriza por ser

termodinámicamente estable. Sin embargo, tiene una entalpía de deshidrogenación alta, de 74,5 KJ/mol y una cinética de hidrogenación/deshidrogenación lenta que para alcanzar una velocidad razonable requiere unas condiciones de 330°C a 1 bar. Se han probado diferentes formas para la mejora de la cinética y una de las soluciones encontradas a escala piloto es la utilización de un molino de bolas y la adición de aditivos, la primera para la reducción del tamaño de las partículas y la segunda para mejorar la conductividad del material. De esta forma, se puede lograr una buena estabilidad a largo plazo, rápida cinética y propiedades de transferencia de calor apropiadas. No obstante, la temperatura de hidrogenación/deshidrogenación continúa siendo bastante elevada para muchas aplicaciones constituyendo la principal desventaja de este material [48].

#### Hidruro de aluminio:

Este hidruro tiene propiedades diferentes al anterior al unirse el hidrógeno con el aluminio mediante un enlace relativamente débil, con una entalpía de deshidrogenación de 7 KJ/mol, además, la liberación de teórica de hidrógeno es de 10,1 % en peso, por lo que es bastante rápida y se da a 100°C, temperatura bastante menor que en el caso del MgH<sub>2</sub>. Pero su mayor desventaja se encuentra en que, el hidruro de aluminio no puede formarse por la reacción directa del aluminio metálico y el hidrógeno gaseoso a menos que se encuentre a presiones extremas. Una de las rutas más prometedoras es una regeneración química que se basa en la formación de un aducto de aluminio-amina terciaria mediante la hidrogenación de una mezcla de aluminio y la amina terciaria en presencia de un catalizador de titanio. Las elecciones típicas dichas aminas son la trimetilamina (TMA) y la dimetiletilamina (DMEA). Las temperaturas aplicadas en los diversos pasos de estos procesos son relativamente moderadas, pero durante el proceso de descomposición del aducto se requieren de presiones bajas, lo que hace que la demanda total de energía sea relativamente alta [51].

#### 4.3.1.2. Intermetálicos

Debido a que pocos hidruros elementales tienen propiedades adecuadas para el almacenamiento de hidrógeno, la idea de los hidruros intermetálicos es crear una aleación que consiga propiedades intermedias entre los dos elementos que constituyen dicha aleación. De forma general, la aleación se puede esquematizar como A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, donde A es el elemento que se encuentra fuertemente unido al H<sub>2</sub> y B, por el contrario, se encuentra unido débilmente. Esto implica que la elección de los elementos A y B y su proporción (x/y) son variables que pueden dar lugar a innumerables hidruros intermetálicos diferentes. Su principal ventaja es su baja temperatura, pero debido principalmente a la estructura cristalina y volumen de celda unitaria su capacidad de almacenamiento es limitada (2%) y son bastante caros. Algunos ejemplos de hidruros intermetálicos son: LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> y el TiFeH<sub>2</sub> [52], [53].

#### 4.3.1.3. Complejos

Los hidruros complejos se caracterizan porque el hidrógeno se encuentra presente como parte de un anión complejo, el cual a su vez está unido a un catión metálico. A diferencia de los intermetálicos, estos se componen principalmente de elementos bastante ligeros, lo cual permite que tengan capacidades gravimétricas de almacenamiento elevadas, lo cual atrae al sector de los vehículos de celda de combustible. Su mayor desventaja es que necesitan temperaturas bastante altas en el proceso de deshidrogenación mediante

termólisis, además unos pocos pueden deshidrogenarse reversiblemente y lo hacen normalmente en presencia de catalizadores o aditivos. Por otro lado, los hidruros metálicos complejos de mayor interés son los alانات (basados en el anión  $[\text{AlH}_4]^-$ ), los borohidruros (anión  $[\text{BH}_4]^-$ ) y las amidas ( $[\text{NH}_2]^-$ ).

#### 4.3.2. Hidruros químicos

Lo hidruros químicos también se enlazan químicamente al hidrógeno, pero la principal diferencia respecto a los anteriores es que los hidruros químicos son más livianos lo cual hace que las propiedades sean diferentes. Además, en esta sección la mayoría de los compuestos se encuentran en estado líquido en condiciones normales, facilitando su transporte y almacenamiento, así como la transferencia de calor y masa durante los procesos de hidrogenación/deshidrogenación.

A continuación, se mencionan los hidruros químicos más destacables para el almacenamiento de hidrógeno: el metanol, amoníaco y ácido fórmico. Además de para este fin, actualmente son productos químicos que se sintetizan a partir de gas natural, pero en la búsqueda de una menor huella de carbono, lo ideal sería su producción a partir de la electrólisis del agua. Dentro de esta categoría, también encontramos a los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno o LOHCs.

##### 4.3.2.1. Metanol

El metanol se trata de un alcohol simple con una capacidad de almacenamiento de hidrógeno gravimétrico de 12,5% en peso y volumétrico de  $99\text{kg}/\text{m}^3$ . Respecto a la forma de liberación de hidrógeno del metanol, existen varias rutas: reformado con vapor, oxidación parcial y termólisis. De las tres, la mayor ventaja la tiene el reformado con vapor ya que es la única que logra liberar 3 mol  $\text{H}_2/\text{mol CH}_3\text{OH}$  en lugar de solo dos moles de hidrógeno debido a que el agua proporciona un mol adicional de hidrógeno en esta reacción. Este proceso, requiere temperaturas de entre 230 y 330°C y como la reacción y evaporación del agua y el metanol es endotérmica (49kJ/mol) hay que aplicar calor. Generalmente, se utiliza un catalizador de  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [54].

Existe una ruta interesante para producir metanol renovable mediante la hidrogenación de dióxido de carbono, puesta en marcha en 2011 a escala industrial en *George Olah Renewable Methanol Plant* operada por Carbon Recycling International (CRI) en Islandia. La cual produce unas 4.000 t/año reciclando 5.500 t de emisiones de  $\text{CO}_2$  [55].

##### 4.3.2.2. Amoníaco

El amoníaco es un compuesto bastante utilizado en la industria química, por lo que su síntesis, almacenamiento y transporte está bien establecido. Tiene una densidad de almacenamiento de hidrógeno gravimétrica de 17,7% en peso y volumétrica de  $123\text{kg}/\text{m}^3$  a 10 bares. El paso del amoníaco producido a partir de gas natural a la electrólisis del agua no se complica demasiado ya que los reactivos continúan siendo los mismos, por lo que las plantas existentes de amoníaco pueden adaptarse a este sistema [56].

La mayor limitación de amoníaco como medio para almacenar hidrógeno a gran escala es la reacción de deshidrogenación, la cual se lleva a cabo mediante la termólisis que es la reacción inversa al proceso de síntesis de amoníaco, comentado en apartados anteriores.

La dificultad se encuentra en que para conseguir una conversión completa se requieren temperaturas superiores a 650°C y el amoníaco se empieza a descomponer a partir de los 200°C. Aparte que estas temperaturas también favorecen la descomposición del catalizador requiriendo catalizadores más costosos (basados en rutenio) y por supuesto, un aumento en los costes operativos y en los materiales a utilizar [57].

#### 4.3.2.3. Ácido fórmico

El ácido fórmico ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno más baja, respecto al metanol y amoníaco, con valores de 4,4% en peso y  $53 \text{ kg/m}^3$ . Su mayor ventaja se encuentra en que la deshidrogenación se puede realizar en condiciones más moderadas, incluso hay casos que a temperatura ambiente. La síntesis del ácido fórmico se basa en la hidrólisis del formiato de metilo, aunque también, se obtiene como producto secundario de la producción de ácido acético. No obstante, la ruta más atractiva para utilizar este compuesto como medio de almacenamiento de hidrógeno, es mediante la hidrogenación directa del  $\text{CO}_2$ , haciendo uso de los productos de reacción de su deshidrogenación ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ ). Pero la reacción directa en estado gas entre el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2$  se inhibe termodinámicamente. Y la solución a esto, es utilizar una base que desplace el equilibrio hacia la formación de ácido fórmico, esto sumado a que se suelen utilizar catalizadores homogéneos lo cual dificultan el proceso de separación y consumen mucha energía [58].

#### 4.3.2.4. LOHCs: Liquid Organic Hydrogen Carriers

Los LOHCs también conocidos como *Liquid Organic Hydrogen Carriers*, son moléculas orgánicas que sirven para adsorber y liberar hidrógeno, es decir mediante una reacción química catalítica, se hace reaccionar el hidrógeno con un portador orgánico líquido (LOHC). Por tanto, este concepto de almacenamiento de hidrógeno se basa típicamente en la hidrogenación y deshidrogenación reversibles de los dobles enlaces de carbono. Durante el proceso de hidrogenación, los dobles enlaces se saturan con hidrógeno en presencia de un catalizador. Esta reacción es exotérmica y normalmente tiene lugar a temperaturas y presiones elevadas. De la misma manera, el hidrógeno puede liberarse nuevamente en su forma pura mediante una reacción de deshidrogenación catalítica, caracterizada por ser endotérmica y darse principalmente cerca de la presión atmosférica, aunque a temperaturas elevadas [59]. Este sistema de almacenamiento, es muy prometedor debido a sus numerosas ventajas, como el almacenamiento de energía fácil y limpio sin fugas, compatibilidad con el sistema actual de transporte y reabastecimiento de combustible, así como la posibilidad de operar en condiciones ambientales, se caracterizan también por ser potencialmente seguros y baratos.

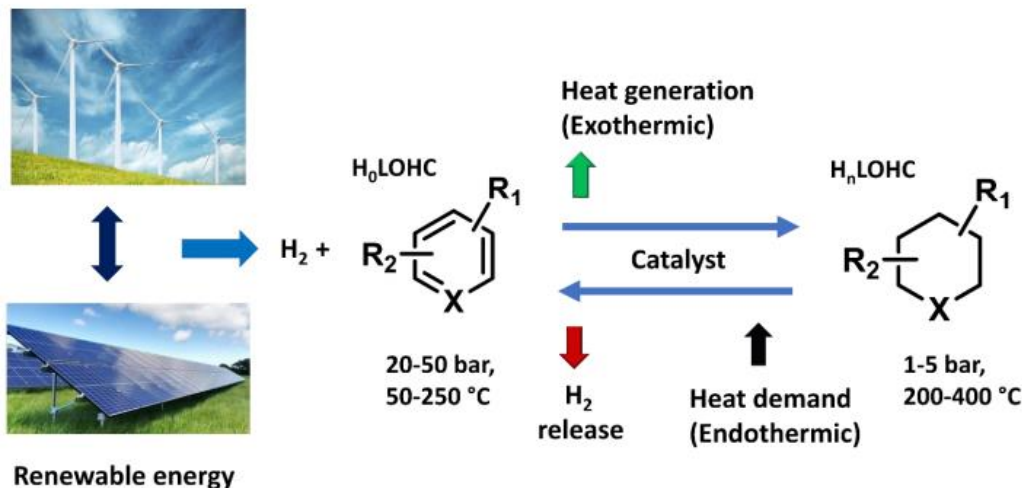


Figura 10. Representación esquemática del concepto LOHC [60].

Hasta ahora se han desarrollado varios compuestos LOHC eficientes, no obstante, todavía queda mucho por investigar. De acuerdo con varios autores, un sistema LOHC debe cumplir las siguientes propiedades para aplicaciones prácticas [61]–[63]:

- Seguro y no tóxico, para minimizar el impacto ambiental y con un perfil ecotoxicológico aceptable durante su uso y transporte.
- Bajo punto de fusión ( $< -30^{\circ}\text{C}$ ), para que durante su almacenamiento y transporte a temperatura ambiente se encuentren en estado líquido facilitando así, ambos procesos. Además, se evita la adición de solventes y la necesidad de una infraestructura de combustible para sólidos.
- Alto punto de ebullición ( $>300^{\circ}\text{C}$ ), esto simplifica la separación y purificación del hidrógeno al finalizar la deshidrogenación.
- Viscosidad dinámica baja, para facilitar el proceso de bombeo en tuberías y depósitos durante su transporte.
- Requerimientos de capacidad volumétrica ( $>56\text{ kg/m}^3$ ) y gravimétricas ( $>6\%$  en peso) razonablemente altas.
- Entalpía de enlace entre  $42\text{-}54\text{ kJ/mol H}_2$ , para lograr estabilidad de las moléculas LOHC y bajas temperaturas de deshidrogenación ( $<200^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ kPa H}_2$ ) [64].
- Ciclos de vida prolongados durante los cuales el sistema debe ser capaz de liberar  $\text{H}_2$ , a la vez que produce productos hidrogenados y deshidrogenados evitando vías de descomposición alternativas.
- Reversibilidad, la mayoría de estos sistemas deben ser reversibles mediante el uso de catalizadores apropiados para cada etapa del proceso.
- Compatible con la infraestructura de combustible existente y tener bajos costes de producción.

Cabe añadir que, si bien el metanol y el ácido fórmico son orgánicos y líquidos, esta definición no los considera LOHCs, ya que su deshidrogenación da como resultado solo productos gaseosos. También, estos sistemas presentan una clara desventaja ya que el proceso tiene un coste energético que oscila entre el 35% y el 45% de la energía que tiene el hidrógeno [65].

Por otra parte, como ya se ha mencionado anteriormente, otro punto importante es la catálisis, ya que tanto el proceso de hidrogenación del LOHC descargado (H0-LOHC), así como la deshidrogenación del LOHC cargado (HN-LOHC) normalmente se cataliza. Por lo que un aspecto importante a tener en cuenta es que en función del estado de LOHC, si es líquido o gas, la reacción catalítica puede ocurrir de forma homogénea o heterogénea. En el primer caso, es cuando la reacción se realiza en una sola fase o, dicho de otra forma, cuando el catalizador y reactivos se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gas. En este caso, la recuperación del catalizador es difícil lo que dificulta el proceso. Y en el caso de la catálisis heterogénea, las reacciones se producen en varias fases. Generalmente, el catalizador es un sólido y los reactivos gases o líquidos. Por tanto, una catálisis heterogénea es beneficiosa para estos sistemas de almacenamiento, porque entonces no hay necesidad de separar el catalizador de la mezcla de reacción y ofrecen la posibilidad de operar el reactor y el tanque de almacenamiento por separado, lo cual podría tener importantes ventajas especialmente para sistemas grandes [66].

Respecto al tipo de catalizadores utilizados, encontramos catalizadores de metales nobles como el Pd, Pt, Rh y Ru mediante los cuales se puede lograr una cinética de deshidrogenación aceptable a bajas temperaturas ( $\leq 150$  °C). Incluso, varios catalizadores heterogéneos comerciales han llamado la atención para este sistema de almacenamiento, catalizadores como los siguientes: Pd/C, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El principal criterio para la elección del catalizador, es su eficacia, teniendo en cuenta una selección adecuada del soporte y las propiedades estructurales adecuadas, propiedades como el tamaño de las partículas, porosidad, área de superficie activa, etc. Por último, en función de la molécula LOHC utilizada, hay catalizadores que son más adecuados para cada uno en las respectivas etapas de reacción de hidrogenación y deshidrogenación [67].

Los LOHC más estudiados en la actualidad, nombrando primero su forma deshidrogenada y en segundo lugar su forma más hidrogenada, son el metilciclohexano y tolueno (MCH-TOL); decalina y naftaleno; dibenciltolueno y perhidro-dibenciltolueno (DBT-PDBT); y benceno-ciclohexano, cuyas características para el almacenamiento de hidrógeno se exponen en la siguiente tabla:

Tabla 3. Comparación entre varios LOHCs para almacenamiento de hidrógeno [68].

Characteristics	Benzene–Cyclohexane System	Naphthalene–Decalin System	DBT–PDBT System	MCH–Toluene System
Phase under ambient conditions	Liquid	Solid + Liquid	Liquid	Liquid
Temperature (°C)	150–250	150–250	180	200–300
Pressure (bar)	10–50	20–50	10–50	10–50
Volumetric H <sub>2</sub> density (kg-H <sub>2</sub> .m <sup>-3</sup> )	55.9	65.4	57	47.4
Gravimetric H <sub>2</sub> density (wt. %)	7.20	7.29	6.2	6.16
Heat of reaction (kJ.mol <sup>-1</sup> )	205.9	319.5	588.5	204.8
Challenges	High melting point and toxicity	Dehydrogenation process requires high energy consumption, solid in nature, difficult handling.	Dehydrogenation process requires high energy consumption.	Volatile and inflammable.

Todos estos compuestos, en su forma deshidrogenada, son aromáticos. La deshidrogenación de hidrocarburos cíclicos para producir compuestos insaturados o aromáticos es un proceso relativamente bien establecido, especialmente en la industria del petróleo [36].

El tipo de LOHC más adecuado depende de multitud de parámetros, como por ejemplo el precio de mercado, la disponibilidad de calor residual en el lugar de deshidrogenación o la madurez tecnológica de las unidades de conversión y liberación [69].

A continuación, se expondrán las características de tres sistemas LOHCs para almacenamiento de hidrógeno.

#### Decalina/naftaleno

Una molécula propuesta como LOHC es el naftaleno, que en su forma hidrogenada se denomina decalina, cuyas propiedades se muestran a continuación:

Tabla 4. Parámetros del sistema decalina/naftaleno [59].

	<b>Naftaleno</b>	<b>Decalina</b>
<b>Densidad (kg/L)</b>	1,14	0,9
<b>Rango de temperatura del líquido (°C)</b>	80-218	-43-185
<b>Temperatura de ignición (°C)</b>	540	235
<b>Viscosidad dinámica a 20°C (mPas)</b>	2	3
<b>Presión de vapor a 40°C (Pa)</b>	114	360

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno de este compuesto es de 7,4% en peso y una densidad energética de 2,2 kWh/l. Su precio actual en el mercado es de aproximadamente 0,8 €/kg por lo que facilitaría su aplicación a gran escala [70]. No obstante, el naftaleno es bastante tóxico y difícil de manejar debido a su inflamabilidad y peligro para la salud, en el caso de la decalina, esta no irrita los ojos ni la piel, pero es un compuesto también tóxico y además corrosivo, por lo que este sistema presenta grandes dificultades respecto a su manejo. Otra característica es, que la temperatura de deshidrogenación es alta, alcanzado una demanda de energía en forma de calor de 66,3 kJ/mol H<sub>2</sub>. Por otra parte, la decalina es bastante estable hasta temperaturas de 450°C, no obstante, temperaturas altas provocan la desactivación del catalizador y depósitos carbonosos. Respecto a su diseño de procesos, el naftaleno es sólido y requiere la adición de solventes, como el tolueno, pero esto crea la necesidad de una etapa adicional para purificar el hidrógeno liberado. Finalmente, se puede decir que el naftaleno como sistema LOHC ha sido bien estudiado, sin embargo, todavía enfrenta importantes problemas técnicos, como puede ser la desactivación del catalizador [71].

#### Dibencil tolueno/perhidro-dibenciltolueno

El dibencil tolueno (DBT) es un cicloalcano utilizado en la industria como aceite de transferencia de calor, su forma hidrogenada recibe el nombre de perhidro-dibenciltolueno. Sus propiedades se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 5. Parámetros del sistema dibencil tolueno/perhidro-dibenciltolueno [59].

	<b>Dibencil tolueno</b>	<b>Perhidro-dibenciltolueno</b>
<b>Densidad (kg/L)</b>	1,04	0,91
<b>Rango de temperatura del líquido (°C)</b>	-39-390	-45-354
<b>Temperatura de ignición (°C)</b>	450	-
<b>Viscosidad dinámica a 20°C (mPas)</b>	44,1	258
<b>Presión de vapor a 40°C (Pa)</b>	0,07	0,04

En la etapa de hidrogenación, generalmente se utilizan catalizadores heterogéneos de Pt y Ru soportados sobre óxido de alúmina. En el caso de la deshidrogenación, habitualmente se utiliza el Pd y de nuevo el Ru, soportados sobre carbono [59].

Este sistema, puede almacenar un 6,2% en peso y es capaz de almacenar 1,9 kWh/l, con un precio que ronda los 4€/kg, siendo aún admisible para aplicaciones a gran escala [72]. En la deshidrogenación, se requieren altas temperaturas, superiores a 310°C para que sea completa. Es posible usar temperaturas más bajas, pero esto reduce el rendimiento de la reacción, por ejemplo, aplicando 270°C, al cabo de 2 h solo se libera el 40% de hidrógeno, además, su demanda energética es de 65 kJ/mol. Es bastante estable, no se forman subproductos de forma significativa a 270°C durante 72 h. Respecto a su manejo, el dibencil tolueno representa un peligro para el medio ambiente y para el diseño de procesos, su estado líquido no requiere de aditivos ni etapas adicionales de purificación [14]. En resumen, este sistema está bastante bien estudiado, hay proyectos de demostración industrial [73], e incluso ya se ha aplicado a escala comercial, aunque todavía relativamente a pequeña escala (4000 t H<sub>2</sub>/año) [69].

#### Tolueno/metilciclohexano

El tolueno es un hidrocarburo aromático, incoloro e insoluble en agua, su forma hidrogenada es el metilciclohexano. Sus parámetros se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 6. Parámetros del sistema tolueno/metilciclohexano [59].

	<b>Tolueno</b>	<b>Metilciclohexano</b>
<b>Densidad (kg/L)</b>	0,88	0,77
<b>Rango de temperatura del líquido (°C)</b>	-95-111	-127-101
<b>Temperatura de ignición (°C)</b>	535	260
<b>Viscosidad dinámica a 20°C (mPas)</b>	0,6	0,7
<b>Presión de vapor a 40°C (Pa)</b>	7,88	10,9

En la etapa de hidrogenación, los catalizadores pueden ser de Pt, Ni, Co y Mo soportados generalmente sobre zeolita. En el caso de la deshidrogenación, suelen ser de Pt o Ni, incluso de potasio-platino (K-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) soportados sobre óxido de alúmina. Los resultados sugieren que Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los catalizadores más prometedores, debido a que sus costes de fabricación son comparativamente más bajos y tienen una superficie mayor [74].

El tolueno tiene una capacidad de almacenamiento del 6,2% en peso y una densidad energética de 1,6 kWh/l y su precio bastante asequible que ronda los 0,3€/kg [59]. La



deshidrogenación se puede lograr a temperaturas entre 250°C y 450°C y requiere una demanda de calor de 68,3 kJ/mol H<sub>2</sub>. El tolueno es bastante tóxico, siendo un peligro para la salud además de ser inflamable, por lo que su manejo es complicado. Además, al ser utilizado como sistema LOHC da reacciones secundarias y existen problemas de desactivación catalítica, aunque se ha visto que agregando renio puede aumentar la estabilidad de este [74]. En la actualidad, el tolueno ha sido bien estudiado y se ha probado como combustible para camiones con motor de combustión y existe un proyecto donde se quiere importar hidrógeno a Japón mediante barco con este sistema [35].

## 5. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En esta sección se describen los reactivos, equipos y procedimientos empleados en el proceso de síntesis de catalizadores y reacciones de hidrogenación.

### 5.1. Molécula LOHC: bencil tolueno

El bencil tolueno despierta gran interés debido a que combina los aspectos positivos del tolueno y el dibencil tolueno, ambos junto con el bencil tolueno, poseen grupos modulares y capacidades de almacenamiento gravimétrico similares. La capacidad de almacenamiento del tolueno como LOHC es proporcional a su densidad, lo cual ocurre en el mismo orden de magnitud para los otros compuestos.

El bencil tolueno (BT) es una mezcla de tres isómeros estructurales donde el grupo bencilo puede ocupar cualquiera de las posiciones: *orto*, *meta* o *para* (relativas al grupo metilo), representadas en la Figura 10. Además, se encuentra comercialmente disponible como un aceite para transferencia de calor y posee propiedades fisicoquímicas favorables para su aplicación como molécula LOHC. Incluso su mezcla isométrica puede ser manipulada fácilmente en condiciones de 20°C hasta incluso de 280°C.

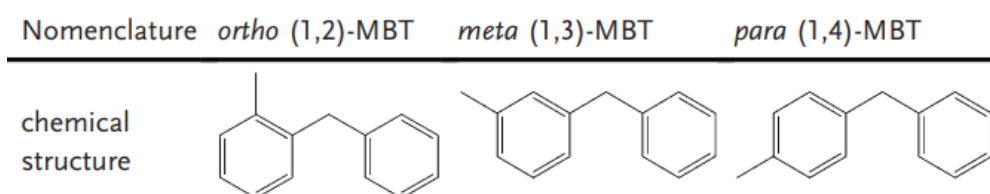


Figura 11. Posibles isómeros estructurales del H0-BT [75].

La forma deshidrogenada del BT se expresa como H0-BT, donde H0 indica que no posee ningún átomo de hidrógeno. Esta molécula puede absorber hidrógeno hasta una fracción de masa del 6,2%. El hidrógeno absorbido se encuentra químicamente unido a la molécula, la cual es capaz de almacenar hasta 12 átomos de hidrógeno, por lo que su forma más hidrogenada se denomina como H12-BT. Dicho de otra forma, el BT es capaz de almacenar 2,2 kWh de H<sub>2</sub>/kg de material líquido, esto teniendo en cuenta el valor calorífico inferior [75].

Tabla 7. Propiedades del H0-BT/H12-BT como compuesto para sistemas de líquidos orgánicos portadores de hidrógeno [59].

	H12-BT	H0-BT
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>
<b>Densidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a 20°C (kg/m<sup>3</sup>)</b>	54,5	0
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	194,357	182,261
<b>Picos isométricos en GC</b>	6	3
<b>Viscosidad din. a 20°C (mPa/s)</b>	7	4
<b>Punto de fusión (atm/°C)</b>	-80-70	-30
<b>Punto de ebullición (atm/°C)</b>	264-272	277-290
<b>Densidad a 20°C (kg/m<sup>3</sup>)</b>	876	996
<b>Δ<sub>r</sub>H° a 25°C por mol H<sub>2</sub> (kJ/mol)</b>	+63,5	-63,6

En la Tabla 7, se puede ver una comparación de las propiedades del H0-BT y el H12-BT como potencial compuesto para sistemas de LOHCs.

## 5.2. Síntesis de catalizadores: impregnación húmeda

El proceso de síntesis de los catalizadores se llevó a cabo mediante el método de impregnación húmeda. Este método se basa en poner en contacto el soporte con una disolución acuosa de concentración determinada del precursor metálico, que posteriormente se evapora, dejando así el precursor metálico depositado sobre la superficie del soporte.

Para empezar, los soportes utilizados han sido principalmente alúmina, en concreto  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y en menor medida carbón activado (AC) y óxido de grafeno reducido (rGO), con puntos isoeléctricos de 9 en el caso de los dos primeros, y de 2,5 para el rGO [76], [77]. El tamaño de partícula utilizado es de  $dp < 250 \mu\text{m}$  para la alúmina y el carbón activado.

Por otra parte, para conseguir obtener el porcentaje de metal deseado, es necesario realizar cálculos previos que dependerán de la cantidad total de catalizador que se desea obtener y del porcentaje metálico. También es importante tener en cuenta la cantidad de líquido total es limitada. En este caso para la alúmina se utilizó agua destilada con una relación de 3,5 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$  de soporte, para el carbón activado 2,2 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$  AC y en el caso del rGO se utilizó etanol con una relación de 10 ml  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}/\text{g}$  rGO.

Teniendo en cuenta todos los datos necesarios y realizados los cálculos pertinentes, se procede primeramente a pesar la cantidad de soporte en un balón, se adiciona agua destilada o etanol, según corresponda y, se deja la mezcla bajo agitación durante 30 minutos. Este procedimiento se repite para la sal precursora, teniendo en cuenta que es necesario realizar una distribución adecuada del líquido en los diferentes pasos.

Finalizado el tiempo de agitación, se pasa a realizar la medición de pH del soporte y se adiciona poco a poco la disolución del precursor. En este momento, el pH de la disolución varía por lo que es necesario añadir una base o ácido, para subirlo o bajarlo, en función del soporte y la sal que se utilicen. Alcanzado el pH óptimo, se deja la disolución agitando durante 1 h. Transcurrido ese período de tiempo, se lleva la disolución al rotavapor con una temperatura del baño de  $70^\circ\text{C}$ . Cuando se consigue evaporar el agua lo suficiente, se pasa a la estufa con una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  donde se deja secar por completo toda la noche. Por último, para estabilizar la fase activa en el soporte, se calcina en la mufla a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 h con una rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Antes de probar cualquier catalizador, es necesario el proceso de reducción bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo, con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , pero se realiza en un horno tubular con un flujo de 15%  $\text{N}_2$ -85%  $\text{H}_2$ . En el caso de los catalizadores soportados sobre rGO y AC, en las etapas de calcinación y reducción, se utilizaron rampas de calentamiento mucho más suaves para evitar la pérdida de masa.

Para los catalizadores bimetálicos, se realiza el mismo procedimiento hasta la calcinación, donde se obtiene el catalizador monometálico, y a este se le adiciona el segundo precursor de la misma manera hasta la calcinación y reducción antes de ser utilizado en la reacción.

### 5.3. Procedimiento experimental

La hidrogenación del bencil tolueno (H0-BT) se realiza en un reactor batch modelo X-H50. Para empezar, una vez reducido el catalizador se coloca dentro del liner y se pesa consiguiendo aproximadamente 0,75g. Posteriormente, se agregan con una pipeta 7 ml de H0-BT y la mosca para la agitación. Preparado el liner, este se introduce dentro del reactor, el cual se encuentra conectado a un nanómetro y a una botella de hidrógeno gas. Además, el reactor se encuentra en una camisa metálica, tal y como se puede ver en la siguiente figura. Dentro de la camisa se coloca un termopar, con el cual se medirá la temperatura para la reacción.



Figura 12. Esquema para la hidrogenación del H0-BT utilizado.

Antes de comenzar la hidrogenación, se purga el sistema con  $H_2$  y luego, se presuriza hasta 40 bares. A continuación, se calienta la placa poco a poco hasta alcanzar la temperatura de reacción de  $185^\circ C$ . Llegados a este punto, para que empiece la reacción hay que agitar a 1200 rpm y se observa que la presión del manómetro se va reduciendo, con lo cual el hidrógeno se está adsorbiendo en la molécula LOHC.

La toma de datos se realiza de la siguiente manera; se recogen los datos de presión, temperatura y tiempo para realizar los cálculos pertinentes y, cada 10 minutos se aumenta de nuevo la presión a 40 bares. El tiempo máximo empleado para las reacciones es de 180 minutos, si no se ha producido la desactivación del catalizador.

Terminada la reacción, se filtra el líquido de la muestra para ser analizada mediante cromatografía de gases mediante el equipo GC Agilent 61701EA versión E.02.01.1177, equipado con un detector de ionización de llama (FID) para los hidrocarburos. Los datos obtenidos del GC permiten el cálculo del grado de hidrogenación (DoH) junto con el porcentaje de error de carbono, que indica la posibilidad de subproductos no identificados que se han obtenido en la reacción. Respecto al catalizador, este se recupera y almacena.

## 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se resume la evolución de los ciclos de hidrogenación y el análisis de los productos obtenidos mediante cromatografía de gases para la reacción de hidrogenación del bencil tolueno.

### 6.1. Catalizadores de molibdeno

Los ciclos de hidrogenación/deshidrogenación se exponen en la siguiente figura, donde se puede ver como varía la presión con el tiempo. Cabe destacar que estos valores se toman de forma manual por lo que son una estimación de la actividad catalítica, no obstante, gracias a la cromatografía de gases (GC) se puede obtener un resultado más real del grado de hidrogenación (DoH) en cada caso.

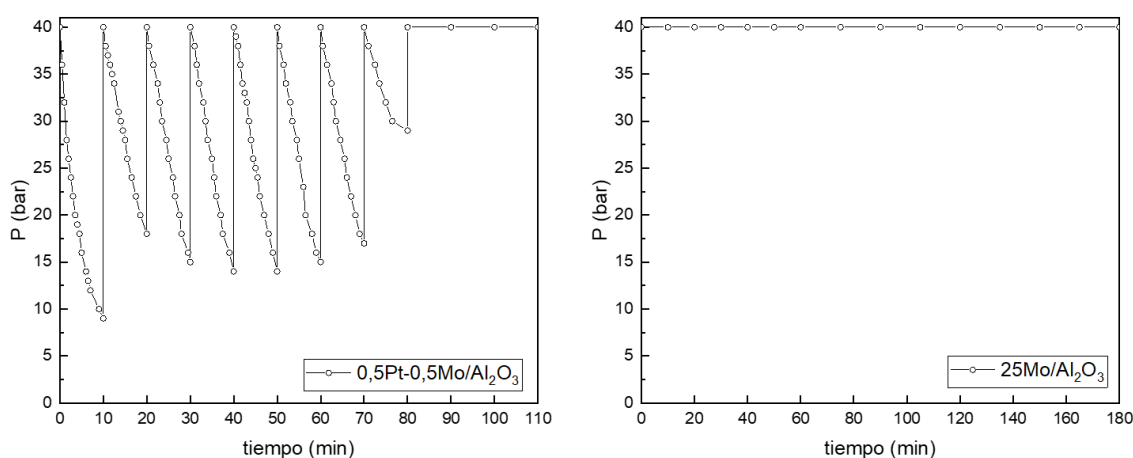


Figura 13. Evolución de la presión con el tiempo para los catalizadores 0,5Pt-0,5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 25Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para empezar, se observa que el catalizador 25Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no presenta actividad para esta reacción, sin embargo, cuando se encuentra acompañado del Pt su comportamiento cambia, por lo que el catalizador 0,5Pt-0,5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta bastante actividad además de que el tiempo de la reacción es viable al durar aproximadamente 80 minutos.

Tabla 8. Tendencia de las fracciones molares del BT con los catalizadores 0,5Pt-0,5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 25Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	H12-BT	H10-BT	H6-BT	H4-BT	H0-BT
25Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8E-04	0	3E-03	0	0,9966
0,5Pt-0,5Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9989	0	0,0008	0	3E-04

En estos gráficos se pueden observar las fracciones molares de los compuestos obtenidos mediante GC al final del experimento. En este caso, la reacción con el catalizador 0,5Pt-0,5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> logra hidrogenar prácticamente toda la molécula a H12-BT, obteniendo un grado de hidrogenación bastante alto, de 99,93% (7,26% error de carbono). Respecto al catalizador 25%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no se observa actividad por lo que la molécula LOHC no se hidrogena.

## 6.2. Catalizadores de níquel

Se empieza con un catalizador 5% níquel, el cual presenta actividad catalítica pero no hidrogena de forma óptima el bencil tolueno, al conseguir un grado de hidrogenación bastante bajo del 26%. Además, como se puede ver en la Tabla 10, predomina la fracción de H6-BT por lo que la selectividad de este catalizador no es la deseada.

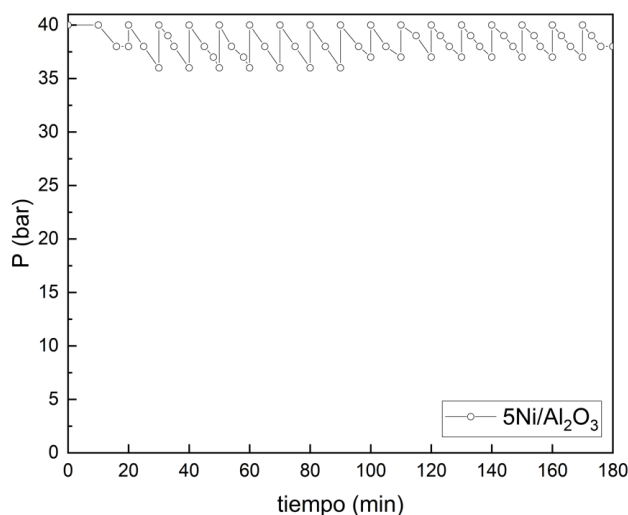


Figura 14. Evolución de la presión con el tiempo para el catalizador 5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A continuación, se puede observar que los catalizadores bimetálicos de níquel y platino, comienzan a ser más activos en la hidrogenación, con lo cual para estos casos el DoH aumenta notablemente con respecto al anterior. En la siguiente tabla, se puede ver el DoH obtenido mediante GC junto con el % de error de carbono y el DoH experimental obtenido mediante el análisis de datos de los ciclos de hidrogenación/deshidrogenación.

Estos catalizadores, presentan grados de hidrogenación muy similares, con valores bastante elevados y tiempos de reacción aceptables excepto el primero, 0,5Pt-0,5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que, tras 180 minutos la reacción seguía continuando con lo cual, se podría haber obtenido un DoH más elevado, sin embargo, es importante que los tiempos de reacción no sean demasiado largos.

Tabla 9. Grados de hidrogenación del GC y experimental y error de carbono de los catalizadores bimetálicos platino-níquel expresados en porcentaje.

Catalizador	DoH (%)	error de C (%)	DoH <sub>EXP</sub> (%)
0,5Pt-0,5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,88	13,40	72,32
0,5Pt-5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,13	9,30	91,88
0,5Pt-17Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,88	6,93	89,59
0,5Pt-25Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,83	16,93	87,81

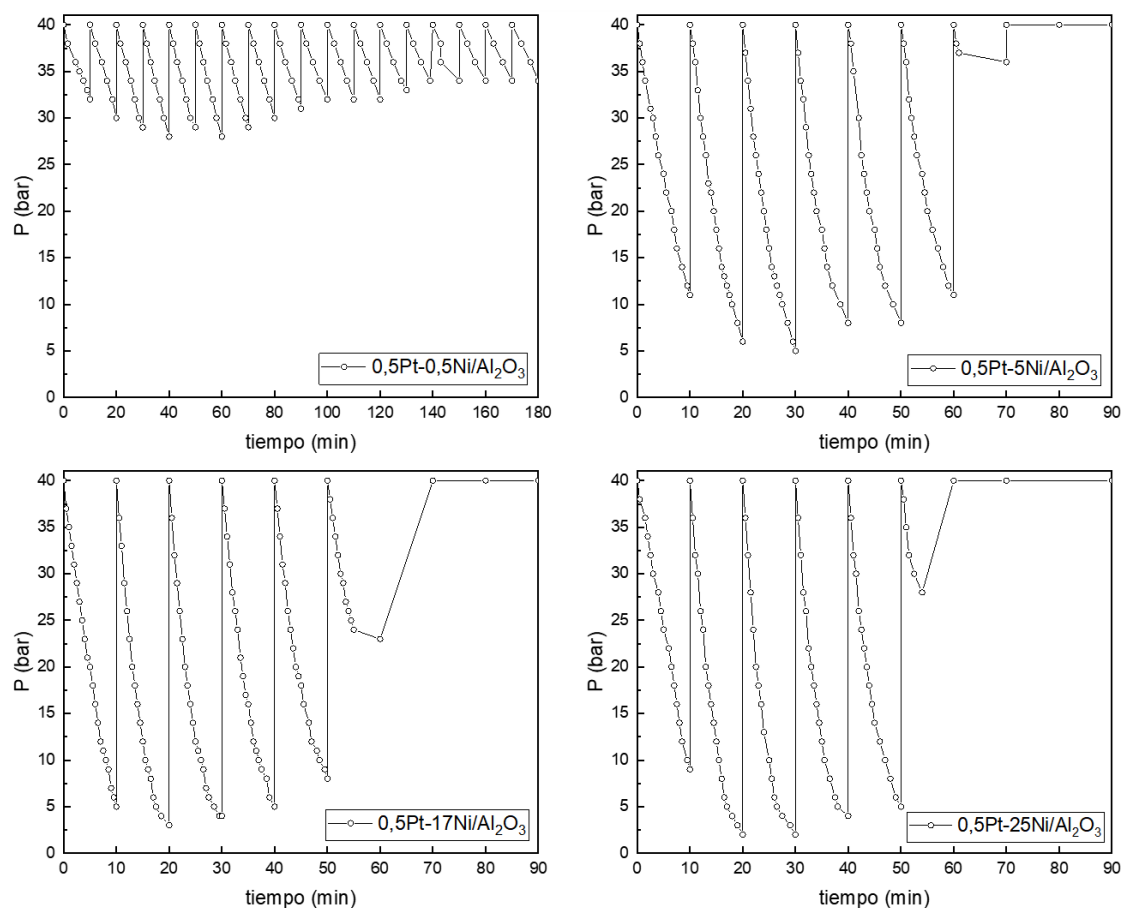


Figura 15. Evolución de la presión con el tiempo para los catalizadores 0,5Pt-0,5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5Pt-5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5Pt-17Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0,5Pt-25Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Respecto a las fracciones molares, cuando el contenido de níquel es de 0,5% se puede ver una tendencia mayoritaria al H12-BT, aunque también hay una cantidad importante de la fracción H6-BT. La tendencia hacia esta última fracción, se ve que reduce conforme aumenta el contenido de níquel, cuando hay un 5% de níquel el porcentaje de H6-BT es prácticamente cero. De esta forma, los catalizadores 0,5Pt-5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5Pt-17Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0,5Pt-25Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienden a hidrogenar la molécula LOHC completamente. Teniendo en cuenta que para estos porcentajes de níquel el tiempo de reacción, el grado de hidrogenación y la selectividad hacia la fracción molar H12-BT es muy similar, es preferible utilizar aquel que posea menor cantidad de níquel. Por lo que, de los cinco catalizadores analizados, el catalizador 0,5Pt-5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta buenas propiedades en la reacción de hidrogenación del bencil tolueno.

Tabla 10. Tendencia de las fracciones molares del BT con los catalizadores 5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5Pt-0,5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5Pt-5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5Pt-17Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0,5Pt-25Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalizador	H12-BT	H10-BT	H6-BT	H4-BT	H0-BT
5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,041	6E-03	0,46	9E-03	0,48
0,5Pt-0,5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,734	5E-03	0,25	0	0,01
0,5Pt-5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,981	0	0,02	0	0
0,5Pt-17Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,998	0	1E-03	0	7E-04
0,5Pt-25Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,998	0	0	0	2E-03

### 6.3. Catalizadores de cobalto

El catalizador  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  no presenta actividad en la hidrogenación, y respecto a las fracciones molares (Tabla 11) se puede ver que tiene ligera tendencia hacia el H6-BT.

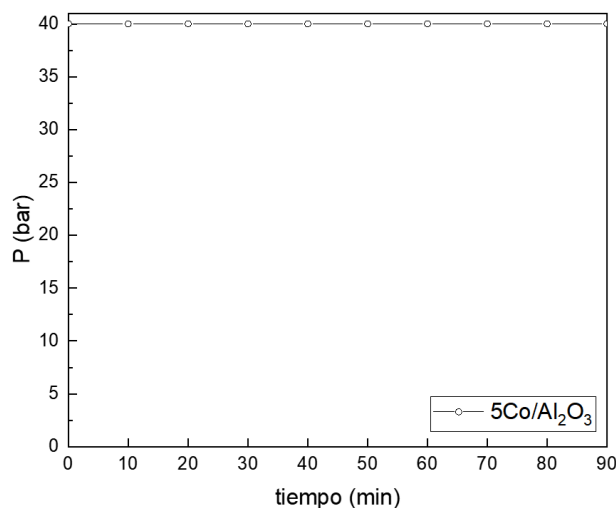


Figura 16. Evolución de la presión con el tiempo para el catalizador  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Respecto a los siguientes catalizadores bimetálicos, se observa que para el catalizador  $0,5\text{Pt}-0,5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  la reacción no es muy activa, obteniendo un DoH de 39,48% (error de carbono de 9,64%) y el tiempo de reacción es muy largo. En el caso del catalizador,  $0,5\text{Pt}-5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta más actividad con un grado de hidrogenación del 99,83 (22,85% de error) y el tiempo empleado es de 70 minutos, con lo cual es viable. No obstante, el alto % de error puede indicar la posibilidad de generación de subproductos no identificados en el GC.

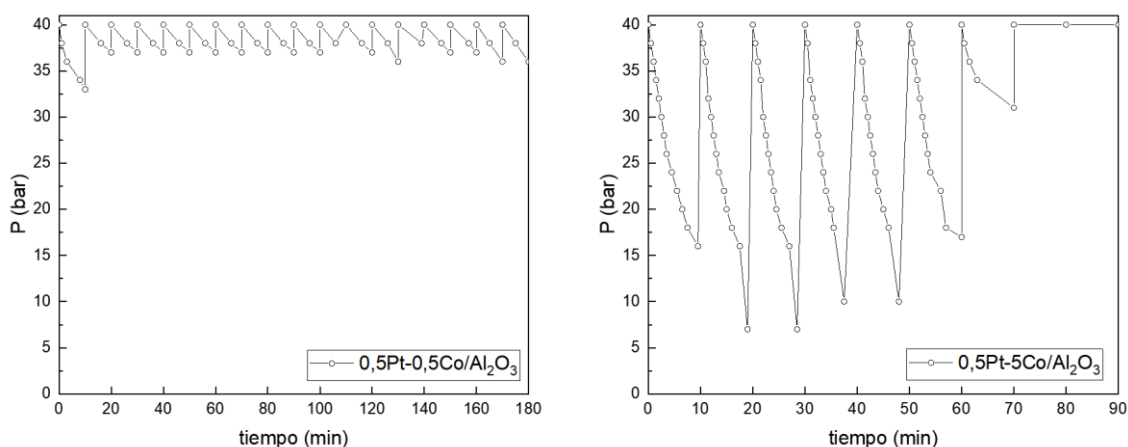


Figura 17. Evolución de la presión con el tiempo para los catalizadores  $0,5\text{Pt}-0,5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $0,5\text{Pt}-5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En el caso de las fracciones molares, se observa que para el primer catalizador la selectividad se da para la fracción H6-BT, sin embargo, cuando el porcentaje de cobalto es del 5% la reacción tiende a hidrogenar totalmente la molécula, produciendo H12-BT.



Tabla 11. Tendencia de las fracciones molares del BT con los catalizadores 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5Pt-0,5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,5Pt-5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	H12-BT	H10-BT	H6-BT	H4-BT	H0-BT
5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8E-04	0	3E-03	0	0,997
0,5Pt-0,5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	6E-04	0,5	0	0,41
0,5Pt-5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,996	0	3E-03	0	6E-04

#### 6.4. Catalizadores de rGO y AC

Por último, se analizan los catalizadores soportados sobre óxido de grafeno reducido y carbón activado. Ambos con un porcentaje del 1% en platino.

En primer lugar, para el catalizador 1Pt/rGO se ha obtenido un DoH de 57,42% (error de carbono del 20,39%) y la reacción no ha presentado un tiempo elevado, aunque según el gráfico se puede ver que a partir de los 40 minutos los ciclos son más irregulares hasta que luego ya se desactiva.

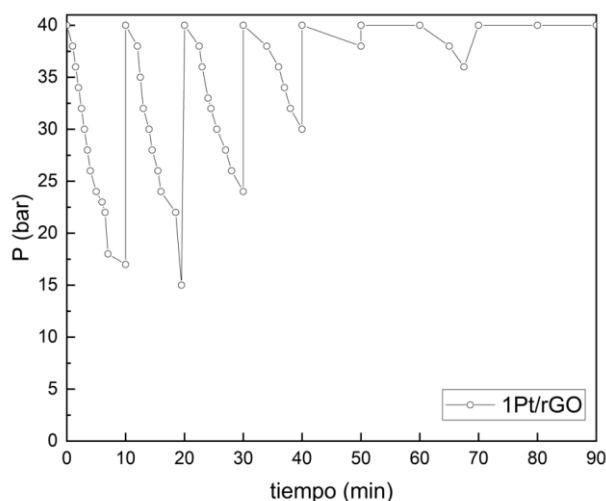


Figura 18. Evolución de la presión con el tiempo para el catalizador 1Pt/rGO.

Como se puede observar en la siguiente tabla, la selectividad de este catalizador es hacia el H6-BT (66%) presentando un pequeño porcentaje del 14% hacia la forma más hidrogenada del BT.

Tabla 12. Tendencia de las fracciones molares de BT para el catalizador 1Pt/rGO.

Catalizador	H12-BT	H10-BT	H6-BT	H4-BT	H0-BT
1Pt/rGO	0,14	2E-03	0,66	4E-04	0,20

En el caso del catalizador 1Pt/AC, se observa que los ciclos de hidrogenación/deshidrogenación son más homogéneos y el tiempo de reacción es corto, de 80 minutos. Presenta un grado de hidrogenación elevado, 99,99% (error de 19,84%), y la selectividad a productos es hacia el H12-BT, no obstante, el elevado porcentaje del error de carbono,

indica que existe la posibilidad de generación de subproductos no identificados en la cromatografía de gases.

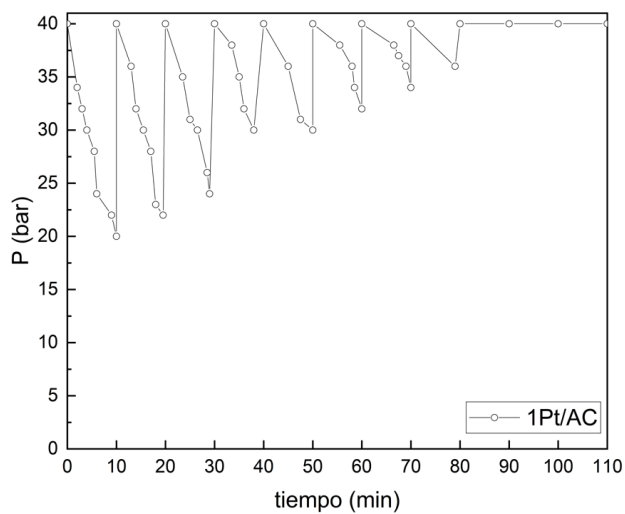


Figura 19. Evolución de la presión con el tiempo y tendencia de las fracciones molares de BT para el catalizador 1Pt/AC.

Tabla 13. Tendencia de las fracciones molares de BT para el catalizador 1Pt/AC.

<b>Catalizador</b>	<b>H12-BT</b>	<b>H10-BT</b>	<b>H6-BT</b>	<b>H4-BT</b>	<b>H0-BT</b>
1Pt/AC	0,9997	0	3E-04	0	0

## 6.5. Selectividad

Un catalizador es más selectivo cuanto mayor sea la concentración del producto deseado respecto al total de productos posibles. En esta reacción de hidrogenación, se busca obtener la forma más hidrogenada del bencil tolueno, es decir H12-BT.

En los apartados anteriores se ha analizado la selectividad de cada uno de los catalizadores, no obstante, en la siguiente gráfica se puede ver de forma más clara aquellos que presentan una selectividad hacia el H12-BT, así como los menos activos y los que se decantan por el H6-BT. Respecto a las otras fracciones molares, H10-BT y H4-BT, apenas se logran apreciar en el catalizador 0,5Pt-0,5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para el primero, el catalizador 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para el segundo y el catalizador 5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que presenta ambos.

Los catalizadores que menos actividad o selectividad hacia el H12-BT han presentado, son el 25Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5Pt-0,5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el 1Pt/rGO. Además de que los dos últimos, son más selectivos hacia el H6-BT.

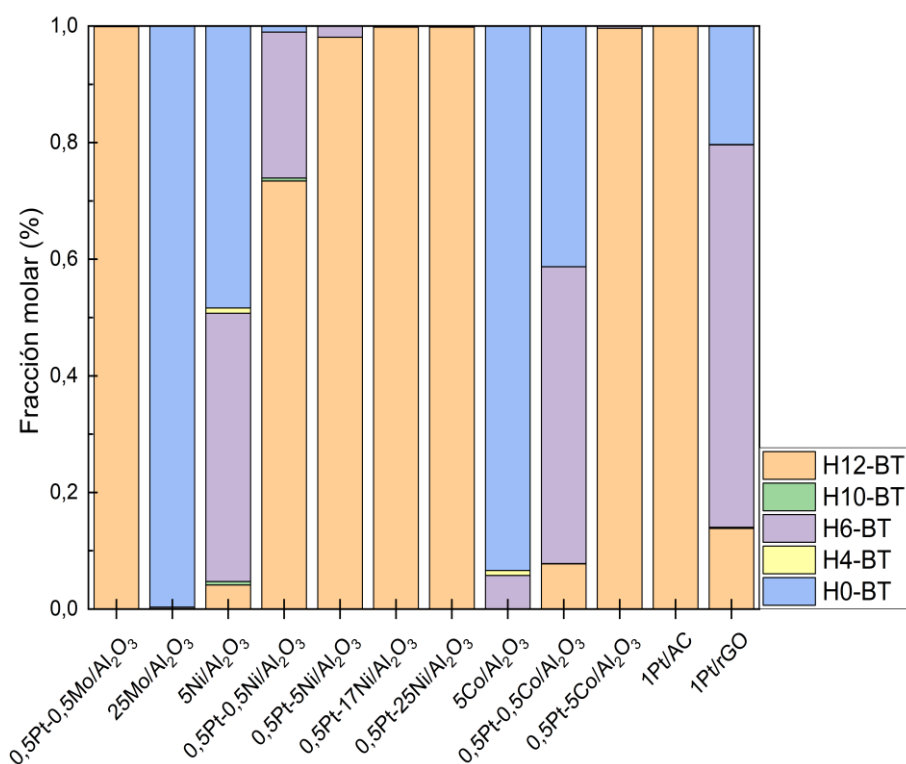


Figura 20. Selectividad a productos de los catalizadores utilizados en la hidrogenación de bencil tolueno expresados en fracción molar.

Respecto a los más selectivos, destacan 0,5Pt-0,5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5Pt-17Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5Pt-25Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1Pt/AC, 0,5Pt-5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,5Pt-5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 7. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se establecen las siguientes conclusiones:

Los catalizadores estudiados que no tienen platino, como son el 25Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no presentan o presentan muy poca actividad en la hidrogenación del bencil tolueno. Sin embargo, cuando se encuentran combinados junto con el platino, la actividad catalítica y el grado de hidrogenación aumentan significativamente.

Aquellos que han presentado mejor actividad catalítica y selectividad hacia el H12-BT son los catalizadores de níquel, 0,5Pt-5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,5Pt-17Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambos, presentan DoH elevados y un porcentaje de error de carbono relativamente bajo, entre el 6 y 9%, por lo que podría haber una generación de subproductos, pero en cantidades menores en comparación con los otros catalizadores. También, el catalizador 0,5Pt-5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha presentado características óptimas al igual que los anteriores, siendo selectivo, con un grado de hidrogenación elevado y un error de carbono bajo, de 7,27%. Además, los tiempos de estos catalizadores son viables al encontrarse en un rango de entre 70 y 80 minutos.

Otro catalizador con buena actividad catalítica y selectividad, ha sido el 0,5Pt-25Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque se ha obtenido un error de carbono mayor, de 16,93% y al igual que el 0,5Pt-17Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentan un porcentaje bastante elevado de este metal de transición.

Dentro de los catalizadores de cobalto, el 0,5Pt-5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha resultado ser bastante activo y selectivo, con un DoH elevado, 99,83%, aunque el error de carbono también lo es, con un 22,85%. Lo cual puede indicar una generación considerable de subproductos en la reacción.

Por otro lado, el catalizador 1Pt/AC, también ha presentando un grado de hidrogenación elevado, y al igual que el anterior, el error de carbono también es considerable, 19,84%, lo cual no es del todo favorable en la hidrogenación, además teniendo en cuenta que los catalizadores bimetalicos de platino-níquel y platino-molibdeno, presentan propiedades más óptimas para esta reacción.

Finalmente, se puede decir que el catalizador 0,5Pt-0,5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el más prometedor de todos los catalizadores estudiados, al presentar una hidrogenación prácticamente completa, un bajo error de carbono y una buena selectividad hacia el H12-BT, además de un tiempo de reacción bajo, de 80 minutos. También, dado que el catalizador más empleado tiene un contenido en Pt de 1%, se ha logrado conseguir disminuir su contenido a la mitad con este catalizador.

## 8. NOMENCLATURA

CA	Acetato de celulosa
HCO <sub>2</sub> H	Ácido fórmico
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
Al	Aluminio
S	Azufre
BT	Bencil tolueno
Be	Berilio
B	Boro
CCUS	Carbon capture, use and storage / Captura almacenamiento y uso de carbono
Co	Cobalto
Cu	Cobre
COPV	Composite Overwrapped Pressure Vessels
GC	Cromatografía de gases
DBT	Dibencil tolueno
DMEA	Dimetiletilamina
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
GT	Gigatoneladas
DoH	Grado de hidrogenación
H	Hidrógeno
H <sub>2</sub>	Hidrógeno diatómico
IEA	International Energy Agency
FID	Ionización de llama
LOHCs	Liquid organic hydrogen carriers / Líquidos orgánicos portadores de hidrógeno
Li	Litio
Mg	Magnesio

MJ	Megajulios
Mt	Megatonelada
MOFs	Metal organic Framework / Estructuras metalorgánicas
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
MCH	Metilciclohexano
Mo	Molibdeno
NZE	Net Zero Emissions / Cero emisiones netas
Ni	Níquel
N <sub>2</sub>	Nitrógeno diatómico
rGO	Óxido de grafeno reducido
ZnO	Óxido de zinc
Pd	Paladio
PDBT	Perhidro-dibenciltolueno
Pt	Platino
K	Potasio
Re	Renio
Rh	Rodio
Ru	Rutenio
TMA	Trimetilamina
u	Uma
HHV	Valor calorífico superior
FCEV	Vehículo de celda combustible

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] «World Energy Consumption Statistics | Enerdata», 2021. <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html> (accedido may 02, 2022).
- [2] «Global share of total energy supply by source, 2019 - AIE». <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-share-of-total-energy-supply-by-source-2019> (accedido may 03, 2022).
- [3] «La Unión Europea», 2013. <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/la-union-europea/> (accedido may 03, 2022).
- [4] «Renewables - Fuels & Technologies - IEA», 2020. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/renewables> (accedido may 13, 2022).
- [5] «Renewable Power – Analysis - IEA». <https://www.iea.org/reports/renewable-power> (accedido jun. 09, 2022).
- [6] A. S. Kocaman y V. Modi, «Value of pumped hydro storage in a hybrid energy generation and allocation system», *Appl Energy*, vol. 205, pp. 1202-1215, nov. 2017, doi: 10.1016/J.APENERGY.2017.08.129.
- [7] Hydrogen Council y McKinsey & Company, «Hydrogen for Net-Zero», 2021. [En línea]. Available: [www.hydrogencouncil.com](http://www.hydrogencouncil.com)
- [8] «Net Zero by 2050 – Analysis - IEA». <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050> (accedido jul. 10, 2022).
- [9] IPCC, «Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development», *Global Warming of 1.5°C*, pp. 93-174, may 2022, doi: 10.1017/9781009157940.004.
- [10] «Hidrógeno - Enciclopedia de Energia». [https://energyeducation.ca/Enciclopedia\\_de\\_Energia/index.php/Hidr%C3%B3geno#cite\\_note-2](https://energyeducation.ca/Enciclopedia_de_Energia/index.php/Hidr%C3%B3geno#cite_note-2) (accedido jul. 11, 2022).
- [11] «Hidrogeno (H) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente». <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/h.htm> (accedido jul. 11, 2022).
- [12] J. Ramón, M. Teresa, A. Gotzon, G. J. Guilera, A. Tarancón, y M. Torrell, *Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada*, 2ª. 2020.
- [13] «Run on Less with Hydrogen Fuel Cells - RMI». <https://rmi.org/run-on-less-with-hydrogen-fuel-cells/> (accedido jul. 12, 2022).

- [14] N. Brückner *et al.*, «Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems», *ChemSusChem*, vol. 7, n.º 1, pp. 229-235, ene. 2014, doi: 10.1002/cssc.201300426.
- [15] K. Bennaceur, F. M. Orr, T. S. Ramakrishnan, C. R. Houston, y E. Stout, «El hidrógeno: ¿Un futuro portador energético?», Accedido: ago. 12, 2022. [En línea]. Available: [www.uigi.com/air.html](http://www.uigi.com/air.html)
- [16] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, y D. Hissel, «Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 146, p. 111180, ago. 2021, doi: 10.1016/J.RSER.2021.111180.
- [17] «View of El hidrógeno, una solución energética». <https://revistas.udea.edu.co/index.php/ingenieria/article/view/326351/20783626> (accedido jul. 12, 2022).
- [18] «Hydrogen Production: Electrolysis | Department of Energy». <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis> (accedido jul. 16, 2022).
- [19] P. Nikolaidis y A. Poullikkas, «A comparative overview of hydrogen production processes», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597-611, ene. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.044.
- [20] J. C. Giménez Elorriaga, «Reportaje La hora del Hidrógeno verde», *Gas Actual*, N.º. 153, pp. 24-30, 2019.
- [21] «hidrogenos». <https://view.genial.ly/5de92c148e90150f6b450028/horizontal-infographic-diagrams-hidrogenos> (accedido jul. 12, 2022).
- [22] «Executive summary – Global Hydrogen Review 2021 – Analysis - IEA». <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021/executive-summary> (accedido jul. 12, 2022).
- [23] «Chapter 2 2021 Hydrogen supply and demand», 2021, Accedido: jul. 15, 2022. [En línea]. Available: <https://www.fchobservatory.eu/>
- [24] P. Barthe, M. Chaugny, S. Roudier, y L. Delgado Sancho, «Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas», 2015, doi: 10.2791/010758.
- [25] «Procesamiento con hidrógeno en refinerías - Refinación de petróleo | Pall Corporation». <https://www.pall.com/ar/es/oil-gas/refining/refinery-hydrotreater-hydrocracker-solutions.html> (accedido jul. 15, 2022).
- [26] D. Eliezer, N. Eliaz, O. N. Senkov, y F. H. Froes, «Positive effects of hydrogen in metals», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 280, n.º 1, pp. 220-224, mar. 2000, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00670-X.



- [27] R. Ramachandran y R. K. Menon, «An overview of industrial uses of hydrogen», 1998.
- [28] «Generadores refrigerados por hidrógeno | Vaisala». <https://www.vaisala.com/es/industries-applications/power-industry-applications/hydrogen-cooled-generators> (accedido jul. 15, 2022).
- [29] J. M. Thomas, P. P. Edwards, P. J. Dobson, y G. P. Owen, «Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells», *Journal of Energy Chemistry*, vol. 51, pp. 405-415, dic. 2020, doi: 10.1016/J.JECHEM.2020.03.087.
- [30] «Hydrogen – Analysis - IEA». <https://www.iea.org/reports/hydrogen> (accedido jul. 15, 2022).
- [31] M. Balat, «Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, n.º 15, pp. 4013-4029, ago. 2008, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.05.047.
- [32] J. Cihlar, «Hydrogen generation in Europe: Overview of costs and key benefits». jul. 2020. doi: 10.2833/122757.
- [33] J. Andersson y S. Grönkvist, «Large-scale storage of hydrogen», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 23. Elsevier Ltd, pp. 11901-11919, may 03, 2019. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- [34] A. Körner, «Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells Technical Annex».
- [35] «Releases | The World's First Global Hydrogen Supply Chain Demonstration Project - MITSUI & CO., LTD.» [https://www.mitsui.com/jp/en/release/2017/1224164\\_10832.html](https://www.mitsui.com/jp/en/release/2017/1224164_10832.html) (accedido ago. 26, 2022).
- [36] E. Wolf, «Large-Scale Hydrogen Energy Storage», *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, pp. 129-142, ene. 2015, doi: 10.1016/B978-0-444-62616-5.00009-7.
- [37] H. Barthelemy, M. Weber, y F. Barbier, «Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 11, pp. 7254-7262, mar. 2017, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2016.03.178.
- [38] «Métodos de almacenamiento del hidrógeno | SynerHy». <https://synerhy.com/2022/02/metodos-de-almacenamiento-del-hidrogeno/> (accedido jul. 19, 2022).
- [39] J. L. Gillette y R. L. Kolpa, «Overview of interstate hydrogen pipeline systems. », feb. 2008, doi: 10.2172/924391.
- [40] «HYBRIT: A unique, underground, fossil-free hydrogen gas storage facility is being inaugurated in Luleå». <https://www.hybritdevelopment.se/en/hybrit-a>

unique-underground-fossil-free-hydrogen-gas-storage-facility-is-being-inaugurated-in-lulea/ (accedido jul. 19, 2022).

- [41] C. Fernández-Bolaños Badía, «Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro. 3.2 Almacenamiento del hidrógeno 3.2.1 Introducción».
- [42] Michael. Hirscher, *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage*. Wiley-VCH Verlag & Co, 2010. Accedido: ago. 10, 2022. [En línea]. Available: [https://books.google.com/books/about/Handbook\\_of\\_Hydrogen\\_Storage.html?hl=es&id=4ga2wu26XMwC](https://books.google.com/books/about/Handbook_of_Hydrogen_Storage.html?hl=es&id=4ga2wu26XMwC)
- [43] S. Krasae-in, J. H. Stang, y P. Neksa, «Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 10, pp. 4524-4533, may 2010, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.02.109.
- [44] Á. Berenguer-Murcia, J. P. Marco-Lozar, y D. Cazorla-Amorós, «Hydrogen Storage in Porous Materials: Status, Milestones, and Challenges», *The Chemical Record*, vol. 18, n.º 7-8, pp. 900-912, jul. 2018, doi: 10.1002/TCR.201700067.
- [45] D. P. Broom *et al.*, «Outlook and challenges for hydrogen storage in nanoporous materials», *Applied Physics A 2016 122:3*, vol. 122, n.º 3, pp. 1-21, feb. 2016, doi: 10.1007/S00339-016-9651-4.
- [46] J. Bellosta von Colbe *et al.*, «Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 15, pp. 7780-7808, mar. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.104.
- [47] L. E. Klebanoff, K. C. Ott, L. J. Simpson, K. O'Malley, y N. T. Stetson, «Accelerating the Understanding and Development of Hydrogen Storage Materials: A Review of the Five-Year Efforts of the Three DOE Hydrogen Storage Materials Centers of Excellence», *Metallurgical and Materials Transactions E 2014 1:2*, vol. 1, n.º 2, pp. 81-117, abr. 2014, doi: 10.1007/S40553-014-0011-Z.
- [48] A. Godula-Jopek, W. Jehle, y J. Wellnitz, «Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport and Infrastructure», *Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport and Infrastructure*, pp. 130-156, nov. 2012, doi: 10.1002/9783527649921.
- [49] N. L. Rosi *et al.*, «Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks», *Science*, vol. 300, n.º 5622, pp. 1127-1129, may 2003, doi: 10.1126/SCIENCE.1083440.
- [50] G. Sandrock, «A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view», *J Alloys Compd*, vol. 293-295, pp. 877-888, dic. 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00384-9.
- [51] J. Graetz *et al.*, «Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future», *J Alloys Compd*, vol. 509, n.º SUPPL. 2, sep. 2011, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2010.11.115.

- [52] G. Sandrock, «Panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view», *J Alloys Compd*, vol. 293, pp. 877-888, dic. 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00384-9.
- [53] J. A. Puszkiel, «Preparación, estudio y optimización de hidruros complejos para almacenamiento de hidrógeno», Universidad Nacional de Cuyo (Argentina), 2012. Accedido: ago. 23, 2022. [En línea]. Available: <http://ricabib.cab.cnea.gov.ar/328/1/1Puszkiel.pdf>
- [54] M. Behrens y M. Armbrüster, «Methanol steam reforming», *Catalysis for Alternative Energy Generation*, vol. 9781461403449, pp. 175-235, abr. 2012, doi: 10.1007/978-1-4614-0344-9\_5/FIGURES/19\_5.
- [55] «Página nueva — CRI - Carbon Recycling International». <https://www.carbonrecycling.is/project-goplant> (accedido ago. 27, 2022).
- [56] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, y T. Vegge, «Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities», *J Mater Chem*, vol. 18, n.º 20, pp. 2304-2310, may 2008, doi: 10.1039/B720020J.
- [57] S. Mukherjee, S. v. Devaguptapu, A. Sviripa, C. R. F. Lund, y G. Wu, «Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation», *Appl Catal B*, vol. 226, pp. 162-181, jun. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.12.039.
- [58] M. Grasmann y G. Laurency, «Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends», *Energy Environ Sci*, vol. 5, n.º 8, pp. 8171-8181, jul. 2012, doi: 10.1039/C2EE21928J.
- [59] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, y K. Bonhoff, «Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 13, pp. 6631-6654, mar. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.199.
- [60] P. C. Rao y M. Yoon, «Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress», *Energies 2020, Vol. 13, Page 6040*, vol. 13, n.º 22, p. 6040, nov. 2020, doi: 10.3390/EN13226040.
- [61] P. M. Modisha, C. N. M. Ouma, R. Garidzirai, P. Wasserscheid, y D. Bessarabov, «The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers», *Energy and Fuels*, vol. 33, n.º 4, pp. 2778-2796, abr. 2019, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B00296/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2019-00296D\_0019.JPEG.
- [62] R. H. Crabtree, «Nitrogen-Containing Liquid Organic Hydrogen Carriers: Progress and Prospects», *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, n.º 6, pp. 4491-4498, jun. 2017, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B00983/ASSET/IMAGES/LARGE/SC-2017-00983V\_0010.JPEG.
- [63] P. T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kiviaho, y T. Repo, «Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and

- discussion», *J Power Sources*, vol. 396, pp. 803-823, ago. 2018, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2018.04.011.
- [64] A. C. Cooper, K. M. Campbell, y G. P. Pez, «An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-Phase Carriers».
- [65] J. Fernández, G. Roberto, Á. Hermana, y J. Menéndez Sánchez, «IMPLICACIONES PARA LA CAPV», Accedido: ago. 25, 2022. [En línea]. Available: [www.orkestra.deusto.es](http://www.orkestra.deusto.es)
- [66] P. Preuster, C. Papp, y P. Wasserscheid, «Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): Toward a hydrogen-free hydrogen economy», *Acc Chem Res*, vol. 50, n.º 1, pp. 74-85, ene. 2017, doi: 10.1021/ACS.ACCOUNTS.6B00474/ASSET/IMAGES/LARGE/AR-2016-00474U\_0005.JPEG.
- [67] P. C. Rao y M. Yoon, «Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress», *Energies 2020, Vol. 13, Page 6040*, vol. 13, n.º 22, p. 6040, nov. 2020, doi: 10.3390/EN13226040.
- [68] M. H. Hamayun, I. M. Maafa, M. Hussain, y R. Aslam, «Simulation Study to Investigate the Effects of Operational Conditions on Methylcyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Production», *Energies 2020, Vol. 13, Page 206*, vol. 13, n.º 1, p. 206, ene. 2020, doi: 10.3390/EN13010206.
- [69] C. Hank *et al.*, «Energy efficiency and economic assessment of imported energy carriers based on renewable electricity», *Sustain Energy Fuels*, vol. 4, n.º 5, pp. 2256-2273, may 2020, doi: 10.1039/D0SE00067A.
- [70] «Crude Naphthalene/refined Naphthalene». [https://www.alibaba.com/product-detail/Crude-Naphthalene-Refined-Naphthalene\\_1600155342217.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_image.45012eecdYqK6](https://www.alibaba.com/product-detail/Crude-Naphthalene-Refined-Naphthalene_1600155342217.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.45012eecdYqK6) (accedido ago. 20, 2022).
- [71] C. Shinohara *et al.*, «Local structure around platinum in Pt/C catalysts employed for liquid-phase dehydrogenation of decalin in the liquid-film state under reactive distillation conditions», *Appl Catal A Gen*, vol. 266, n.º 2, pp. 251-255, jul. 2004, doi: 10.1016/J.APCATA.2004.02.014.
- [72] S. Park, M. Naseem, y S. Lee, «materials Experimental Assessment of Perhydro-Dibenzyltoluene Dehydrogenation Reaction Kinetics in a Continuous Flow System for Stable Hydrogen Supply», 2021, doi: 10.3390/ma.
- [73] «Hydrogenious Technologies Products & Projects LOHC Technology Applications».
- [74] F. Alhumaidan, D. Cresswell, y A. Garforth, «Hydrogen storage in liquid organic hydride: Producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane», *Energy and Fuels*, vol. 25, n.º 10, pp. 4217-4234, oct. 2011, doi: 10.1021/EF200829X/ASSET/IMAGES/EF-2011-00829X\_M071.GIF.

- [75] A. Leinweber y K. Müller, «Hydrogenation of the Liquid Organic Hydrogen Carrier Compound Monobenzyl Toluene: Reaction Pathway and Kinetic Effects», *Energy Technology*, vol. 6, n.º 3, pp. 513-520, mar. 2018, doi: 10.1002/ente.201700376.
- [76] M. Kosmulski, «The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update», *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 275. Elsevier B.V., ene. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cis.2019.102064.
- [77] M. Kosmulski, «The pH dependent surface charging and points of zero charge. IX. Update», *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 296, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102519.

## 10. ANEXO: SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

Tabla 14. Fracciones molares de todos los catalizadores empleados.

Catalizador	H12-BT	H10-BT	H6-BT	H4-BT	H0-BT
1Pt-AC	0,9997	0	3E-04	0	0
1Pt-rGO	0,14	2E-03	0,66	4E-04	0,20
5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5E-04	2E-04	0,06	9E-03	0,93
0,5Pt-0,5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	6E-04	0,51	0	0,41
0,5Pt-5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,996	0	3E-03	0	6E-04
0,5Pt-0,5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	5E-03	0,25	0	0,01
0,5Pt-5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,981	0	2E-02	0	0
0,5Pt-17Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,998	0	1E-03	0	7E-04
0,5Pt-25Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,998	0	0	0	2E-03
5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	6E-03	0,46	9E-03	0,48
25Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8E-04	0	3E-03	0	0,997
0,5Pt-0,5Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,999	0	8E-04	0	3E-04