

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



Análisis del grado de sostenibilidad entre procesos de producción de hidrógeno

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO
DE BACHILLER EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA**

AUTOR:

Miguel Angel Carlos Quinteros

ASESOR:

Dr. Maynard Jorge Kong Moreno

Lima, abril de 2022

RESUMEN

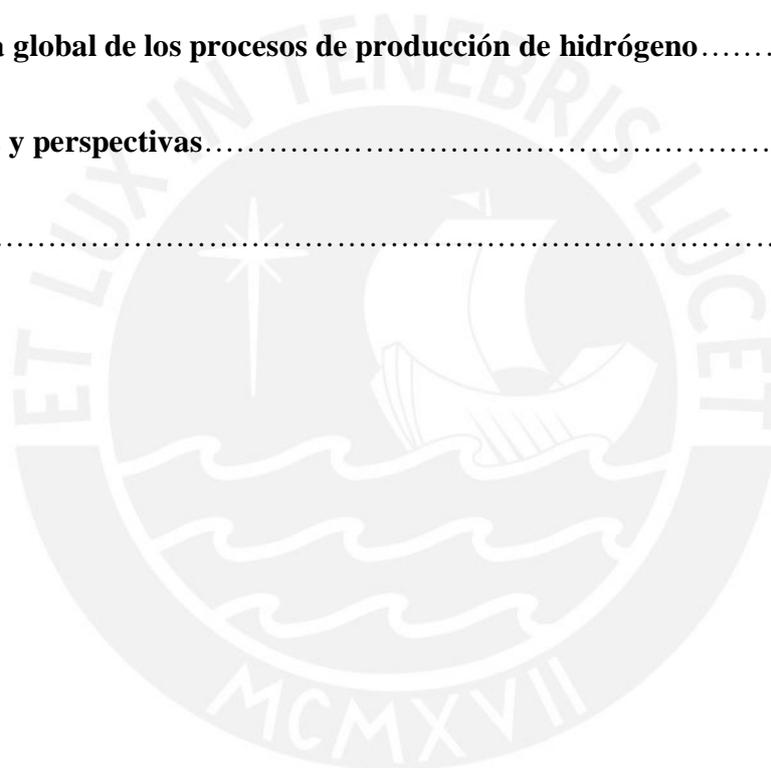
El hidrógeno como un vector energético y combustible renovable es una de las mejores alternativas a los combustibles fósiles tradicionales por su alta densidad de energía y nula generación de gases de efecto invernaderos durante su combustión. Por esta razón, en los últimos años se han desarrollado múltiples métodos para su producción a partir de fuentes renovables como el agua y la biomasa. Sin embargo, actualmente la producción mayoritaria de hidrógeno proviene de fuentes no renovables, de modo que el impacto medioambiental de una economía basada en hidrógeno como fuente de energía puede resultar negativa. Bajo este contexto surge la necesidad de evaluar el nivel de sostenibilidad de los métodos de producción para garantizar que una eventual economía basada en este elemento sea sustentable desde su etapa de síntesis hasta el momento de su aplicación.

El presente trabajo de investigación presenta una revisión crítica de los principales procesos de obtención de hidrógeno, así como de alternativas emergentes, tras lo cual se realiza una evaluación del grado de sostenibilidad de cada uno en base a los doce principios de química verde. A partir de esta valoración se proponen las alternativas más favorables para la producción de hidrógeno. Asimismo, se ofrecen opciones para desarrollar una metodología flexible que permita cuantificar el grado de sostenibilidad con el fin de eliminar la ambigüedad y subjetividad inherentes a realizar una evaluación con criterios descriptivos.

TABLA DE CONTENIDOS

1. Introducción	1
1.1. Cambio climático.....	1
1.2. Hidrógeno y sus aplicaciones.....	4
2. Producción de hidrógeno	11
2.1. Producción a partir de fuentes fósiles.....	13
2.1.1. Reformado de metano con vapor.....	14
2.1.2. Oxidación parcial.....	16
2.1.3. Reformado autotérmico.....	18
2.1.4. Pirólisis de hidrocarburos.....	20
2.1.5. Gasificación del carbón.....	22
2.2. Producción a partir de recursos renovables.....	24
2.2.1. Producción a partir del agua.....	24
2.2.1.1. Electrólisis.....	25
2.2.1.2. Termólisis del agua.....	30
2.2.1.3. Fotocatálisis del agua.....	32
2.2.2. Producción a partir de la biomasa.....	33
2.2.2.1. Gasificación de biomasa.....	34
2.2.2.2. Pirólisis de la biomasa.....	35
2.2.2.3. Fermentación oscura.....	37

2.2.2.4. Fotofermentación.....	39
2.2.2.5. Biofotólisis.....	40
3. Enfoque de la química verde sobre la sostenibilidad de la producción de hidrógeno.....	43
3.1. Principios de Química Verde.....	43
3.2. Evaluación de los 12 principios en la industria de producción de hidrógeno.....	45
4. Comparativa global de los procesos de producción de hidrógeno.....	48
5. Conclusiones y perspectivas.....	53
6. Referencias.....	55



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Porcentajes de emisión de CO ₂ por cada sector económico.....	2
Figura 2. Tecnologías emergentes y competitividad del hidrógeno frente a las alternativas convencionales.....	6
Figura 3. Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno.....	8
Figura 4. Métodos establecidos de producción de hidrógeno	11
Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de reformado de metano con vapor.....	14
Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de oxidación parcial.....	17
Figura 7. Esquema de un reformador de ATR.....	19
Figura 8. Esquema del proceso de pirólisis catalítico.....	21
Figura 9. Diagrama de flujo de un proceso de gasificación del lignita.....	23
Figura 10: Esquemización básica de una celda electrolítica para la electrólisis del agua....	25
Figura 11: Esquema de un electrolizador alcalino	27
Figura 12: Esquema de un electrolizador de electrólito de membrana polimérica	28
Figura 13: Diagrama de flujo de la electrólisis de óxido sólido.....	29
Figura 14: Diagrama ΔG -T de la termólisis del agua (a) y composición en equilibrio de la disociación de vapor de agua (b).....	31
Figura 15: Esquema de división del agua mediante fotocatalisis empleando un fotoánodo de TiO ₂ (A) y el modelo de circuito de la celda (B).....	32
Figura 16: Diagrama de flujo de la gasificación de biomasa.....	34

Figura 17: Ruta de digestión anaeróbica y sus cuatro pasos principales.....37

Figura 18: Producción de hidrógeno fotofermentativo en una bacteria púrpura sin azufre....39

Figura 19: Procesos de biofotólisis directa e indirecta de microorganismos fotosintéticos....41

Figura 20: Potencial de calentamiento global (GWP) y potencial de acidificación (AP) para diferentes métodos de producción de hidrógeno.....51



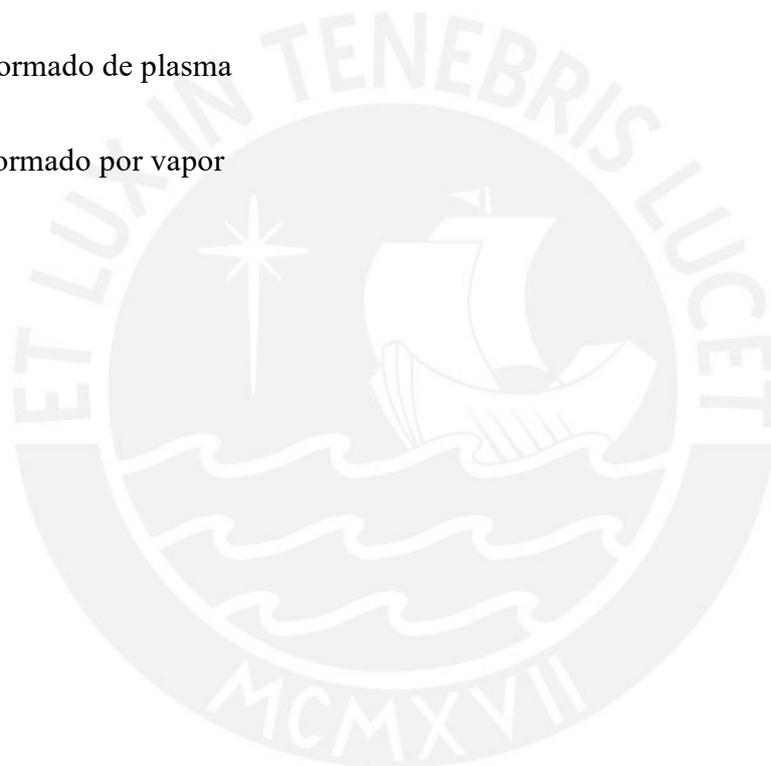
INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Densidades de energía de combustibles comunes.....	3
Tabla 2. Producción global de hidrógeno.....	10
Tabla 3: Reacciones de oxidación y reducción de cada método de electrólisis y temperaturas de operación.....	26
Tabla 4: Lista de las principales reacciones y productos de pirólisis a diferentes temperaturas.....	36
Tabla 5: Resumen de los métodos de producción de hidrógeno.....	42
Tabla 6: Principios de química verde y su descripción.....	44
Tabla 7: Evaluación los 12 principios de química verde a cada proceso de producción de hidrógeno con asignación positiva (S), negativa (N) o sin aplicación (-).....	45

ABREVIATURAS

AP	Potencial de acidificación (<i>Acification potential</i>)
COF	Estructura orgánica covalente (<i>Covalent-organic framework</i>)
CCS	Captura y almacenamiento de carbono (<i>Carbon capture and storage</i>)
EAA	Electrólisis alcalina del agua
GB	Gasificación de biomasa
GC	Gasificación de carbón
GWP	Potencial de calentamiento global (<i>Global warming potential</i>)
IPCC	Panel intergubernamental sobre el cambio climático (<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
MEP	Membrana de electrolito de polímero
MOF	Estructura metalorgánica (<i>Metal-organic framework</i>)
ONU	Organización de las Naciones Unidas.
OP	Oxidación parcial
PFSA	Ácidos perfluorosulfónicos
PH	Pirólisis de hidrocarburos
PB	Pirólisis de biomasa
PSA	Absorción por cambio de presión (<i>Presion switch absorption</i>)
PEM	Membrana de intercambio de protones (<i>Proton-exchange membrane</i>)
PIM	Polímeros de microporosidad intrínseca (<i>Polymer of intrinsic microporosity</i>)

PSI	Fotosistema 1
PSII	Fotosistema 2
RAT	Reformado autotérmico
RDH	Reacción de desprendimiento de hidrógeno
RDO	Reacción de desprendimiento de oxígeno
RMV	Reformado de metano con vapor
RP	Reformado de plasma
RV	Reformado por vapor



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Cambio climático

El informe del IPCC sobre el calentamiento global, publicado el 9 de agosto de 2021, detalla que la temperatura media de la superficie terrestre se ha elevado en promedio 1,09 °C con respecto a los niveles preindustriales. También advierte de que el calentamiento del planeta sigue aumentando a un ritmo vertiginoso con consecuencias irreversibles y con una alta probabilidad de alcanzar los 1,5 °C por encima de los niveles preindustriales para el año 2040¹. Aunque un incremento de 1,09 °C parezca un valor poco significativo, este es un valor promedio de todos los aumentos de temperatura registrados a lo largo de la superficie terrestre, lo cual indica que, mientras que en algunas regiones del planeta las elevadas temperaturas provocarán olas de calor cada vez más extremas y frecuentes, en otras zonas las épocas de frío serán menos intensas y duraderas. A pesar de que el peor escenario climático está proyectado para un eventual aumento de temperatura por encima de los 1,5 °C, el incremento actual ya está generando graves impactos en determinados ecosistemas y ciudades, tales como los constantes incendios forestales, las inundaciones mortales en países europeos, o la pérdida del hielo en el ártico. Además, ya se han producido efectos que serán irreversibles durante miles de años como el aumento del nivel del mar². El informe detalla que la actual crisis del calentamiento global ha sido mayoritariamente impulsada por las actividades humanas industriales y la constante emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. En este sentido, el informe enfatiza que, para no sobrepasar los 1,5 °C, es imperativo llegar a la meta de cero emisiones netas de CO₂, el principal gas de efecto invernadero, con reducciones progresivas, pero rápidas y efectivas, antes del 2050.

El informe anterior de IPCC, publicado en 2016, detalló de forma completa el porcentaje de emisiones de CO₂ total que emite cada industria con datos del 2010. Un gráfico que esquematiza los datos reportados se muestra en la Figura 1.

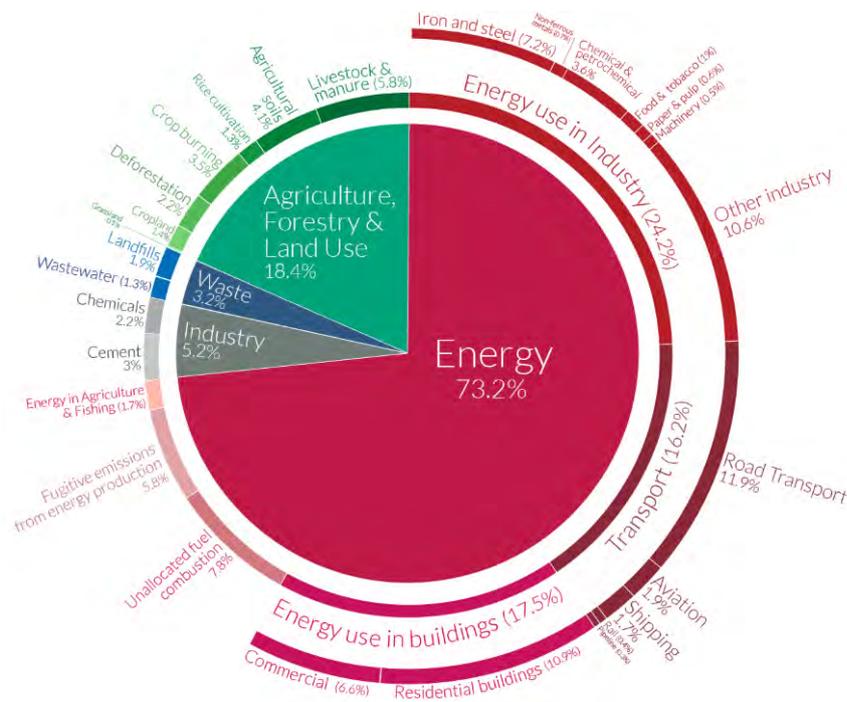


Figura 1. Porcentajes de emisión de CO₂ por cada sector económico (Adaptado de Ritchie y Roser)³.

En general se observa que el sector que mayores emisiones de CO₂ genera es el sector energético con un 73,2% de las emisiones totales. Este dominio abarca tanto la producción como el almacenamiento de energía basados en combustibles fósiles no renovables, para las áreas del transporte y de industria en general³. La quema de estos combustibles libera enormes cantidades de energía por unidad de materia, haciéndolos muy atractivos para la industria energética por su alta eficiencia y relativos bajos costes, pero presentan una nula sostenibilidad por las altas cantidades de CO₂ que se liberan, producto de la combustión de estos compuestos a base de carbono. En aras de cumplir con la meta para reducir las consecuencias catastróficas del aumento de temperatura global, es imperativo que el sector energético migre hacia la utilización de una fuente de

energía que garantice la seguridad energética que proveen los combustibles actuales, pero con bajas o nulas emisiones contaminantes para garantizar su sostenibilidad. En este contexto, el gas hidrógeno (H₂) se presenta como una alternativa viable para migrar hacia una economía energética verde y hacer frente al cambio climático. Esto se debe a que no genera ningún gas de efecto invernadero, sino vapor de agua, y porque la densidad de energía por unidad de masa que aporta es tres veces superior a los combustibles fósiles como el Diesel o el petróleo⁴. En la Tabla 1 se muestran las diferentes densidades de energía que ofrecen los diferentes tipos de combustibles más comunes.

Tabla 1. Densidades de energía de algunos combustibles comunes⁴

Combustible	Densidad de energía (MJ/Kg)	Densidad de energía (MJ/L)
Nitrato de amonio	1.4	2.5
TNT	4.2	6.9
Madera	6-18	
Metanol	19.7	15.6
Carbón	29	
Gas natural licuado	37	24
Petróleo crudo	42	37
Biodiesel	42.2	33
Diesel	45.8	42.3
Gasolina	46.9	34.6
Gas natural	53.6	10
Hidrógeno gaseoso	143	5.6

Por las razones expuestas, la Comisión Europea considera establecer un mercado de hidrógeno competitivo como parte de los 8 escenarios de cero emisiones netas para el año 2050⁵. Sin embargo, la adopción de hidrógeno como la fuente energética principal aún debe superar importantes barreras científicas, tecnológicas y económicas que garanticen su uso sostenible y seguro.

1.2. Hidrógeno y sus aplicaciones

El hidrógeno es el elemento más simple de la tabla periódica, pues está conformado únicamente por un protón y un electrón. En condiciones estándar, sin embargo, este elemento se encuentra presente en su forma gaseosa como moléculas diatómicas cuya fórmula es H_2 . Su descubrimiento se atribuye a Henry Cavendish, quien en 1766 descubrió que este gas ligero podía combustionar en el aire para producir agua⁶. Posteriormente, se determinó que el proceso contrario ocurre si se aplica corriente eléctrica al agua para formar hidrógeno y oxígeno gaseosos. El estudio fisicoquímico del hidrógeno permitió desarrollar la teoría de la mecánica cuántica debido a que su estructura química simple favorece el análisis por diferentes métodos analíticos que fueron evolucionando desde su descubrimiento. Su aplicación, sin embargo, no se ha limitado al ámbito de la investigación, pues también es utilizado por la industria química como materia prima en diversos procesos industriales. Tradicionalmente, la mayor demanda de hidrógeno proviene de la industria de refinación de petróleo y de la agricultura para la producción de amoníaco, con consumos de 44 y 38% del total de hidrógeno producido, respectivamente⁷. En la industria de la refinación en particular, el hidrógeno se utiliza en los procesos de hidrosulfuración para la eliminación de azufre de los combustibles, el cual se reduce a sulfuro de hidrógeno (H_2S), y también en procesos de hidrocrackeo y desaromatización para la obtención de hidrocarburos de cadena corta (gasolina, Diesel) y de compuestos cíclicos saturados (cicloparafinas, cicloalcanos)⁸. En la industria del amoníaco (NH_3), el hidrógeno se utiliza junto a nitrógeno gaseoso (N_2) para la producción de dicho fertilizante mediante el proceso Haber-Bosch. Este proceso se basa en el uso de catalizadores y altas presiones para acelerar la hidrogenación del nitrógeno, de modo que se puedan obtener altos rendimientos de producción⁹. El amoníaco obtenido es indispensable para la agricultura global, pues es el fertilizante más

empleado en los cultivos de tierra para la producción de alimentos. Aparte de estas dos aplicaciones, el hidrógeno también forma parte de otros procesos industriales que no lo emplean como reactivo de síntesis, cuya demanda actualmente es mucho menor a los sectores previamente descritos, como la producción de acero por reducción directa o la producción de metanol, sectores que poseen un consumo del 13 y 12% del total de hidrógeno producido, respectivamente^{7,10}. Adicionalmente se usa en la industria alimenticia y de síntesis química para la obtención de productos hidrogenados¹⁰. Estos son algunos ejemplos de las aplicaciones tradicionales del hidrógeno; sin embargo, actualmente existe un fuerte interés en aplicar este elemento como un medio combustible de obtención energía tanto para la industria automotriz como para la industria energética global. De hecho, desde el despliegue de la industria espacial, este elemento se ha utilizado como combustible para cohetes⁷. Adicionalmente, desde hace años existe la tendencia del desarrollo de vehículos eléctricos por parte de la industria automotriz para frenar la emisión de gases de efecto invernadero con la quema de combustible, y muchas empresas ya se han consolidado en el mercado con estas nuevas tecnologías. La mayoría de autos eléctricos utilizan las baterías de ion-litio para operar, debido a su alta densidad de energía y potencia, además de una vida larga¹¹. No obstante, la alternativa más viable y prometedora son las pilas a base de hidrógeno, las cuales son celdas de combustión que utilizan el hidrógeno en una reacción electroquímica de oxidación para producir y generar un flujo de iones que permite la obtención de energía eléctrica¹². En el proceso, el único residuo que se genera es vapor de agua, por lo que con esta tecnología se evita la quema y liberación de gases contaminantes y, además, son pilas más amigables con el medio ambiente por no llevar litio en su proceso de operación, pues este es un metal sumamente contaminante. Esta sostenibilidad, sumado a la gran potencia y densidad de energía que puede ofrecer el hidrógeno en sus celdas de combustión, es lo que ha vuelto esta

tecnología atractiva para ciertas compañías como Toyota, Hyundai, Honda y BMW, los cuales tienen prospectos de diseño para autos basados en este tipo de baterías¹³. No obstante, la industria automotriz no es la única que considera al hidrógeno como una alternativa de combustible. Diversos sectores de transporte y del sector energético tienen perspectivas optimistas respecto a este elemento y a la economía que se puede desarrollar a partir de él en el futuro, como competencia de los combustibles actuales (Figura 2)¹⁴.

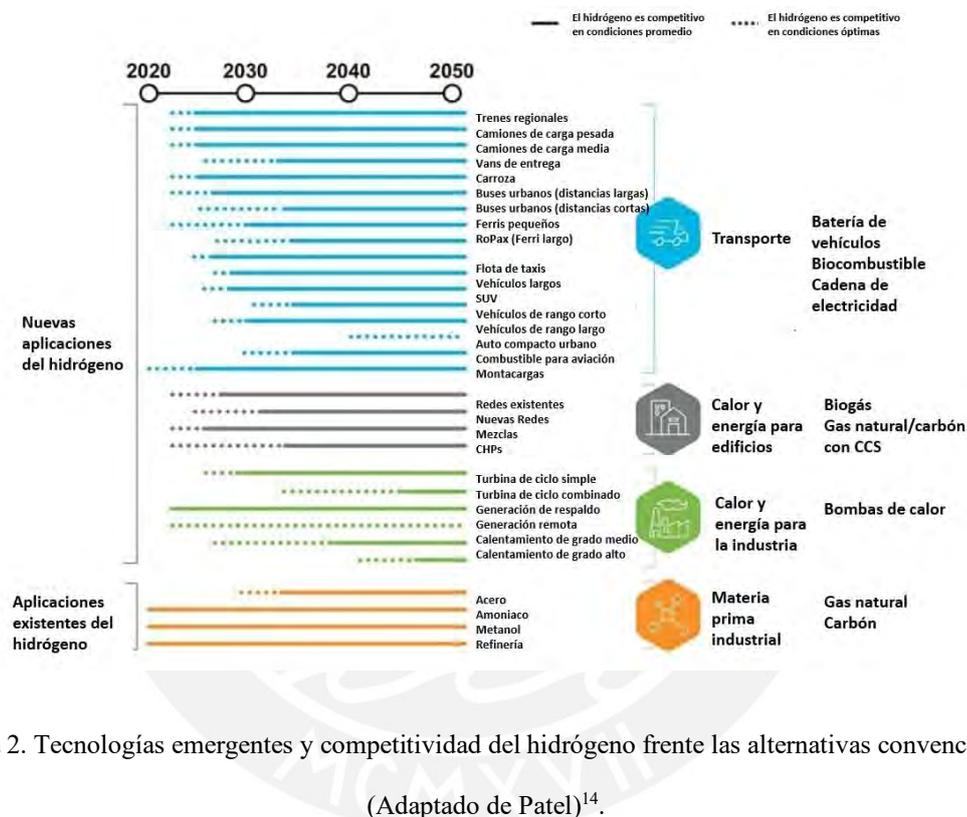


Figura 2. Tecnologías emergentes y competitividad del hidrógeno frente las alternativas convencionales (Adaptado de Patel)¹⁴.

A todo este conglomerado de tecnologías emergentes a base de hidrógeno se le denomina Economía de Hidrógeno. Este término fue acuñado por John Bockris en 1970⁶ y contempla la utilización de hidrógeno no solo como materia prima para la industria productiva, sino también como un vector energético que sirva para proveer de electricidad a los sectores económicos que lo requieran, sustituyendo a los combustibles fósiles, de modo que se logre paulatinamente la descarbonización y limitar el cambio

climático¹⁵. No obstante, para lograr este cometido se deben superar los retos alrededor de la industria del hidrógeno.

Actualmente, el 95% del hidrógeno total que se requiere para la industria se produce *in situ*, es decir, cerca o en el mismo lugar en el que va a utilizar este gas, mientras que solo el 5% se transporta desde el lugar de producción hasta los centros industriales¹⁶. Esto se debe a que el hidrógeno es un reactivo altamente inflamable y explosivo, por lo que su almacenamiento y transporte es muy riesgoso si no se utiliza el método y las condiciones apropiadas. Además, como se observa de la Tabla 1, si bien el hidrógeno es el combustible con mayor densidad de carga por unidad de materia, es también el que menor densidad de energía por volumen posee, de modo que para un mismo volumen almacenado de hidrógeno y combustible fósil, este último generará mayor energía⁴. Estos dos aspectos forman parte de las razones que limitan el uso masivo de hidrógeno como una fuente de energía. Por ejemplo, para los vehículos con celdas de combustión se requeriría que este combustible se produzca en el mismo lugar de abastecimiento o recarga, lo cual aumentaría los costes por el espacio total que se utiliza. Para afrontar estos retos, existen múltiples alternativas de almacenamiento que garantizan la seguridad y permiten almacenar diferentes cantidades de hidrógeno utilizando principios físicos y químicos (Figura 3).

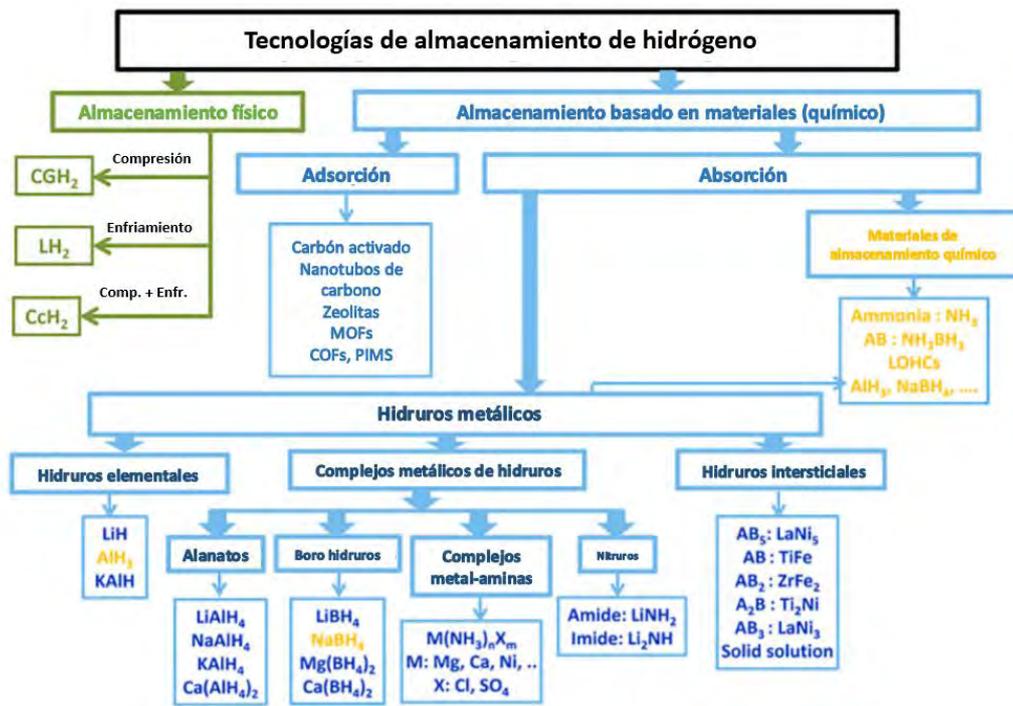


Figura 3. Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno (Tomado de Hassa y Ramadan)¹⁷.

Los sistemas de almacenamiento físicos se basan en la compresión o enfriamiento del gas hidrógeno para mantenerlo en su forma líquida o en su forma de gas, pero en un volumen menor utilizando presión. La compresión de hidrógeno es la forma más utilizada para su almacenamiento por su costo y la versatilidad que brinda para una rápida carga y descarga del gas¹⁸. Sin embargo, a pesar de la simpleza de esta tecnología, es uno de los métodos más riesgosos por el peligro que representa comprimir un gas tan explosivo. Por esta razón, diversas alternativas de almacenamiento basadas en sistemas químicos se están desarrollando para eliminar el problema de la compresión y de las condiciones de operación extremas como las bajas temperaturas que se deben alcanzar para almacenar hidrógeno en forma líquida, las cuales son rondan valores cercanos a los $-252.87\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas alternativas se basan en el uso de un determinado material que interactúa con el hidrógeno y permite almacenarlo dentro de su estructura cristalina (por adsorción) o a través de una reacción química que genera un nuevo compuesto hidrogenado (por

absorción) que posteriormente es liberado por un proceso inverso¹⁷. Los materiales basados en adsorción para almacenamiento de hidrógeno más destacables son las estructuras metalorgánicas (MOF), las estructuras orgánicas covalentes (COF), los polímeros de microporosidad intrínseca (PIM), las nanopartículas de carbono y las zeolitas. Estos materiales destacan por su cinética rápida, buena reversibilidad y alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno¹⁹. Respecto a la absorción, destacan compuestos como los hidruros metálicos, covalentes y complejos. Para separar el hidrógeno de estos compuestos deben pasar por un proceso de desorción que incluyen elementos adicionales para las reacciones, los cuales generan subproductos irreversibles. Los procesos empleados son la hidrólisis, la amonólisis y la termólisis²⁰. La optimización en la síntesis de estos materiales y en las reacciones involucradas para almacenar hidrógeno en ellos, es un factor que a futuro servirá para aplicaciones comerciales a escala industrial y permitirá el transporte y almacenamiento de hidrógeno de forma segura y eficiente.

Para la aplicación generalizada de hidrógeno a nivel industrial, actualmente no basta con que la implementación de la tecnología sea segura, sino que también debe ser sostenible. Si bien el uso de hidrógeno no es contaminante porque su combustión no libera CO₂, la mayor cantidad de este gas se produce por métodos nada sostenibles. A pesar de que el hidrógeno es el elemento más abundante del universo, representando alrededor del 75% de toda la materia, en la Tierra solo representa un 0,14% en peso de toda la corteza terrestre²¹. Además, el hidrógeno no se encuentra mayoritariamente en su forma dimolecular, sino que forma parte de la estructura de diferentes compuestos químicos que hay en la naturaleza, por lo que su extracción no es trabajo sencillo. Generalmente estas fuentes de hidrógeno son compuestos no renovables que permiten

obtenerlo de forma eficiente y con bajos costes de operación. El 96% del total de hidrógeno proviene de combustibles fósiles no renovables, mientras que solo el 4% proviene de la electrólisis, proceso que utiliza electricidad para separar el agua en hidrógeno y oxígeno molecular. La Tabla 2 resume el porcentaje de hidrógeno obtenido de cada fuente en billones de metros cúbicos por año (Bcm/yr).

Tabla 2. Producción global de hidrógeno²².

Fuente	Bcm/yr	Porcentaje (%)
Gas Natural	240	48
Petróleo	150	30
Carbón	90	18
Electrólisis	20	4
Total	500	100

Se ha planteado que la electrólisis pueda suplir a las demás fuentes de producción de hidrógeno como la manera principal de obtener este gas. Sin embargo, la electrólisis requiere electricidad, la cual también es generada por la quema de combustibles fósiles. De esta manera, si se busca que el hidrógeno sea realmente una alternativa sostenible como fuente de energía, se deben considerar todos los factores involucrados en su producción, almacenamiento, transporte y aplicación. Por lo tanto, un análisis exhaustivo de cada tipo de producción de hidrógeno es necesario para poder establecer la idoneidad de cada uno de ellos, considerando las metas de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero para contener el calentamiento global. En este contexto, el presente trabajo plantea utilizar los criterios de química verde para evaluar cada uno de los procesos de producción de hidrógeno a nivel industrial que se utilizan actualmente. De esta manera, aplicando una metodología para cuantificar los parámetros de química verde, se busca determinar el nivel de sostenibilidad de cada proceso para poder

compararlos y establecer cuál de ellos es el más idóneo para la producción masiva de hidrógeno.

2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Existen diversas formas de obtener hidrógeno a escala industrial, las cuales involucran procesos de producción para obtenerlo como producto principal o como un producto secundario de pureza variable. Por ejemplo, la industria cloro-alcalina genera alrededor de 0,27 millones de toneladas de hidrógeno de alta pureza como subproducto en las reacciones de electrólisis para la producción de cloro e hidróxido de sodio a partir de soluciones de cloruro de sodio²³. A pesar de que estos sectores pueden aportar cantidades sustanciales de hidrógeno, la economía de hidrógeno debe cimentarse sobre los métodos de producción directa para garantizar un flujo de distribución continuo de combustible y limitar su dependencia de la demanda de otras industrias en las que se forma como un subproducto. En este sentido, el hidrógeno como producto principal se puede obtener a partir de métodos industriales que utilizan fuentes fósiles o recursos renovables. La Figura 4 muestra de forma esquemática los principales métodos industriales utilizados en la actualidad.

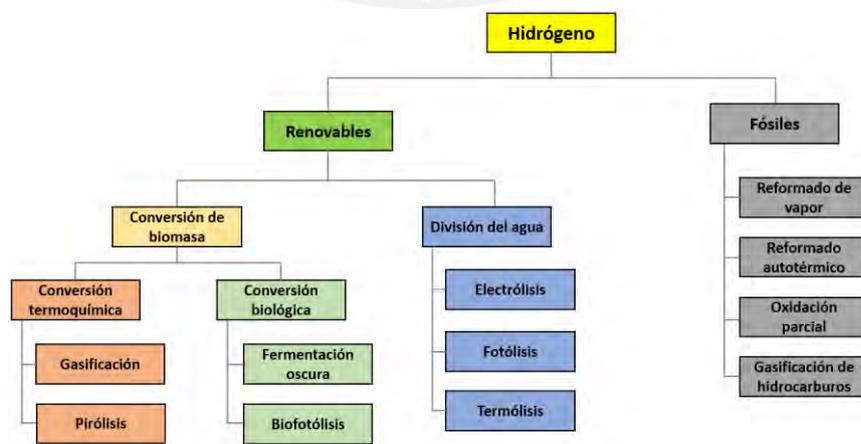


Figura 4. Métodos de producción de hidrógeno establecidos (Tomado de Okolie *et al.*)²⁴

Además de su clasificación por fuente de procedencia, otra forma didáctica en la que se clasifica a los métodos de producción son por su denominación en colores, tradicionalmente en gris, azul y verde. El hidrógeno gris es aquel que deriva de fuentes fósiles, principalmente de gas natural por el proceso de reformado de vapor, lo que lo convierte en la forma de hidrógeno menos renovable. Actualmente la mayor cantidad de hidrógeno producido es de denominación gris, pues representa el 96 % del total²². La denominación azul corresponde al hidrógeno producido bajo la misma metodología que el gris, pero con una gestión adicional del CO₂ producido para evitar su liberación a la atmósfera. Para este propósito se emplean sistemas de captura para almacenarlo por separado en el subsuelo mediante la tecnología de almacenamiento de carbono (CSS, por sus siglas en inglés). Los altos costes que involucra utilizar este tipo de sistemas adicionales y la escasa reutilización que se le puede dar al CO₂ almacenado, son desafíos económicos y logísticos que aún deben superarse. Por otra parte, el hidrógeno azul no es completamente carbono neutro, pues solo se puede capturar entre un 10 a 20% del total de CO₂ generado²⁵, de modo que sigue resultando una propuesta poco sostenible. La alternativa más cercana a la sostenibilidad real es el denominado hidrógeno verde. Bajo esta denominación se agrupan todos los métodos de producción que utilizan la electrólisis del agua para generar hidrógeno, pues es la única técnica que no genera gases de efecto invernadero como productos secundarios. Además, para que se considere hidrógeno verde la electricidad utilizada para la electrólisis debe provenir exclusivamente de fuentes renovables, tales como la eólica o la solar. Las ventajas medioambientales del hidrógeno verde son potencialmente de gran alcance. Sin embargo, tanto el limitado suministro de electricidad proveniente de las fuentes renovables como los costosos equipos utilizados para la electrólisis, constituyen dos desafíos importantes para hacer que esta fuente de energía alternativa sea práctica y completamente sostenible.

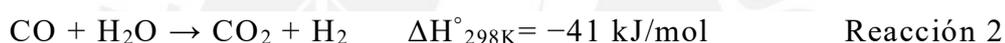
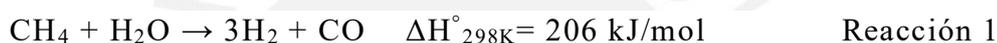
La categorización por colores sirve primordialmente para brindar una visión general de la sostenibilidad y las ventajas de cada fuente de producción. Una constante en todos es la rentabilidad que se puede obtener a partir de ellos. El hidrógeno gris es el más extendido precisamente por los bajos costes de producción que requiere, los cuales oscilan entre 1 y 2 dólares por kilogramo de hidrógeno. Para las denominaciones azul y verde, por el contrario, los costes se quintuplican con respecto al gris, pues los sistemas de reformado más el almacenamiento pueden rondar los 5 a 7 dólares por kg para el hidrógeno azul, mientras que para el hidrógeno verde los precios oscilan entre los 6 y 12 dólares por kg o incluso más, dependiendo del precio de la fuente renovable que se utilice²⁶. Así como la rentabilidad, se necesita considerar múltiples parámetros correspondientes exclusivamente a cada fuente de producción para evaluar el nivel de sostenibilidad de cada uno de ellos, por lo que es importante conocer el proceso de funcionamiento de cada uno.

2.1. Producción a partir de fuentes fósiles

Existen tres alternativas principales para producir hidrógeno a partir de combustibles fósiles: el reformado de hidrocarburos, la pirólisis de hidrocarburos (PH) y la gasificación de carbón (GC). El reformado de hidrocarburos comúnmente utiliza gas natural para producir hidrógeno, tanto por el bajo coste de adquisición del gas, como por la menor cantidad de CO₂ que produce en relación a otros hidrocarburos. En general se suele implementar utilizando diferentes rutas que incluyen el reformado con vapor (RV), la oxidación parcial (OP), el reformado autotérmico (RAT) y el reformado de plasma (RP)²⁷. Todas las tecnologías mencionadas están comercialmente establecidas, con excepción del RP que tiene un buen prospecto de desarrollo a largo plazo, pero sin implementación industrial a la actualidad²⁸.

2.1.1. Reformado con vapor

La mayor cantidad de hidrógeno producido en la actualidad proviene del método de reformado de vapor, alrededor del 50% del total que se produce²². En particular, se usa gas natural de metano en el proceso denominado reformado de metano con vapor (RMV). La operación general consiste en la reacción de metano con agua a altas temperaturas para formar hidrógeno y CO (Reacción 1). Este último compuesto no es útil y, por el contrario, es altamente tóxico, por lo que se reincorpora al sistema para hacerlo reaccionar con agua y producir más hidrógeno con la consecuente producción de CO₂ (Reacción 2).



La primera reacción es endotérmica, por lo que requiere una fuente de energía en forma de calor, la cual es proporcionada por un horno externo que rodea al reactor donde ocurre el reformado²⁹. La segunda reacción, por el contrario, es exotérmica y ocurre en un intercambiador de gases, un reactor diferente que forma parte de la planta de producción en un proceso intermedio. La Figura 5 muestra el diagrama básico para el proceso de reformado de metano con vapor.

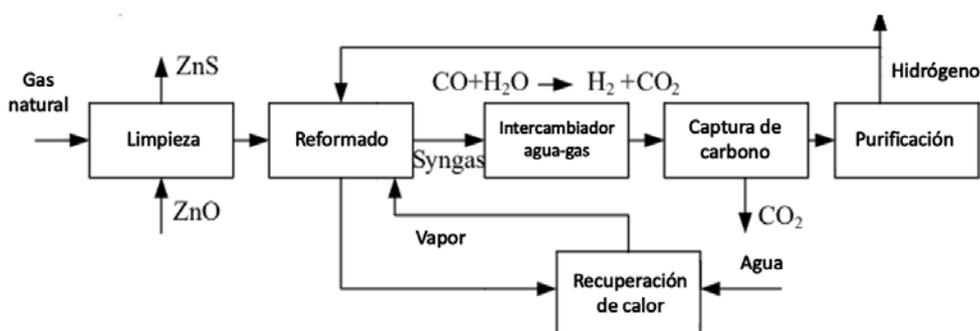


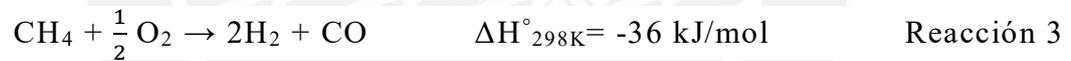
Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de reformado de metano con vapor (Adaptado de Matzen *et al.*)³⁰

El proceso inicia con una etapa de pretratamiento para desulfurar el gas natural, para lo cual se emplean catalizadores de óxidos metálicos como el óxido de zinc³⁰. Para la reacción en el reactor de reformado, el agua debe estar en forma de vapor, por lo que es precalentada en el horno adyacente al reactor a temperaturas superiores a los 815°C. La elevada temperatura a la que entra el vapor de agua al reformador que contiene metano fomenta la reacción endotérmica entre ambos para producir *syngas*³¹, término con el que se denomina a la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción se da en presencia de un catalizador de Ni que se encuentra en forma de lecho. El monóxido de carbono del *syngas* es tóxico y contaminante, por lo que estos sistemas de reformado incluyen un reactor de desplazamiento de gas de agua para consumirlo y generar más hidrógeno. Este reactor contiene agua y un catalizador a base de cromo o hierro que permite la descomposición del vapor de agua a H₂ y O₂. Así, el hidrógeno se extrae como producto principal, mientras que el oxígeno reacciona con el CO para producir CO₂. La mezcla de gases que sale del reactor no es hidrógeno puro, por lo que debe refinarse antes de su comercialización. Existen múltiples formas de purificación del hidrógeno, pero la adsorción por cambio de presión (PSA, por sus siglas en inglés) es la más común en un entorno industrial³². En estos sistemas, la mezcla de gases producidos entra en un depurador, donde los materiales adsorbentes específicos atrapan contaminantes a altas presiones, mientras que el hidrógeno purificado es bombeado hacia un contenedor aparte. Finalmente, el recipiente se despresuriza para liberar los contaminantes adsorbidos. El PSA se utiliza para la eliminación de agua, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono. También se suelen utilizar membranas de separación de hidrógeno como una alternativa prometedora cuando se requieren purezas extremadamente altas, pues estos sistemas otorgan niveles de purezas superiores al 99%³³. La eficiencia de la producción de hidrógeno mediante el proceso reformado de metano con vapor a escala industrial es

de alrededor del 74-85%²⁸. Esta alta eficiencia, los bajos costes de operación y los altos niveles de pureza que posee el hidrógeno generado es lo que ha permitido al RMV acaparar cerca de la mitad del mercado de producción de hidrógeno, pese a no ser nada sostenible, pues es el método que más CO₂ genera, alrededor de 7,05 kg CO₂/kg H₂.

2.1.2. Oxidación parcial

La alternativa comercialmente disponible frente al RMV es el reformado de hidrógeno por oxidación parcial (OP), el cual es más eficiente energéticamente ya que posee una cinética rápida y la reacción de formación es exotérmica (Reacción 3), evitando así la necesidad de emplear reactores grandes y enormes volúmenes de vapor de agua para calentar el sistema. Este proceso utiliza principalmente al metano como materia prima, pero también se pueden emplear otras fuentes fósiles como carbón o hidrocarburos (Reacción 4).



Los procesos de OP no requieren catalizadores debido a las altas temperaturas de trabajo. Sin embargo, el rendimiento de hidrógeno se puede incrementar significativamente mediante el uso de catalizadores basados en metales de transición como el níquel, el cual es el más empleado debido a su disponibilidad, bajo costo y alta actividad catalítica³³. Una planta de hidrógeno basada en OP incluye un reactor de oxidación parcial, seguido de un reactor de turno y un equipo de purificación de hidrógeno (Figura 6). Un reactor de oxidación parcial es más compacto que un reformador de vapor porque no necesita un intercambiador de calor.

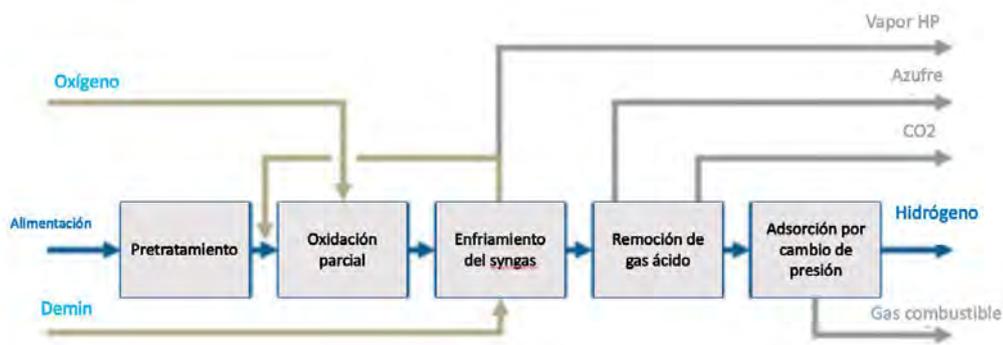


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de oxidación parcial (Tomado de Linde)³⁴.

La eficiencia de una unidad OP es relativamente alta, del 70 al 80%. Sin embargo, para lograr una reacción casi completa se requieren muy altas temperaturas, aproximadamente 1300 °C, de modo que se necesita un consumo mayor de oxígeno al que se consideraría por estequiometría, lo cual también genera la necesidad de utilizar presiones más elevadas para garantizar la entrada de oxígeno a un flujo estable. Esto implica elevar los gastos operativos, que de por sí suelen ser altos, debido a la existencia de una etapa previa de preprocesamiento de aire para extraer solo el oxígeno y eliminar el nitrógeno y otros contaminantes. Si bien el nitrógeno es inerte, la presencia de este gas en el sistema de reacción produce un gran aumento de volumen que solo puede ser soportado por equipos y reactores de mayor tamaño. Por otro lado, cuando el proceso de OP se lleva a cabo en reactores con catalizadores, las altas temperaturas que alcanza la reacción exotérmica pueden provocar la desactivación del catalizador debido a la deposición de carbono en su superficie³⁵. Pese a ello, el proceso de oxidación parcial sigue siendo una alternativa favorable cuyos retos se han ido superando con el desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes.

2.1.3. Reformado autotérmico

El reformado autotérmico (RAT) es un proceso que combina los métodos de reformado de metano con vapor y oxidación parcial con oxígeno para producir *syngas* en un solo reactor denominado reformador. La combinación de ambos procesos genera una reacción termodinámicamente neutra, debido a que la energía que se necesita para las reacciones endotérmicas de RMV es provista por la reacción exotérmica del proceso OP. El proceso de RAT es adiabático y las condiciones de reacción se rigen por varios parámetros operativos como la temperatura y composición química del combustible, del agua y del aire, además de la presión, las pérdidas de calor y el vapor³⁶. El RAT puede utilizar como materia prima un gran número de combustibles orgánicos como los hidrocarburos gaseosos (metano, gas natural, GLP) e hidrocarburos líquidos (gasolina, Diesel, alcoholes, nafta, aceite residual, etilenglicol y glicerol). En el proceso de RAT, la materia prima orgánica y el vapor se mezclan directamente con el oxígeno del aire en el reformador. El reformador es un recipiente revestido de un material refractario que contiene un catalizador, junto con un inyector ubicado en la parte superior del recipiente. Las reacciones de OP ocurren en la zona de combustión y luego la mezcla de productos fluye a través del lecho del catalizador donde ocurren las reacciones de RMV (Figura 7). Las condiciones de operación oscilan entre 900° C y 1500° C de temperatura y 1–80 bar de presión, con un aumento brusco de temperatura en las regiones exotérmicas y una disminución constante en la sección endotérmica subsiguiente³⁷.

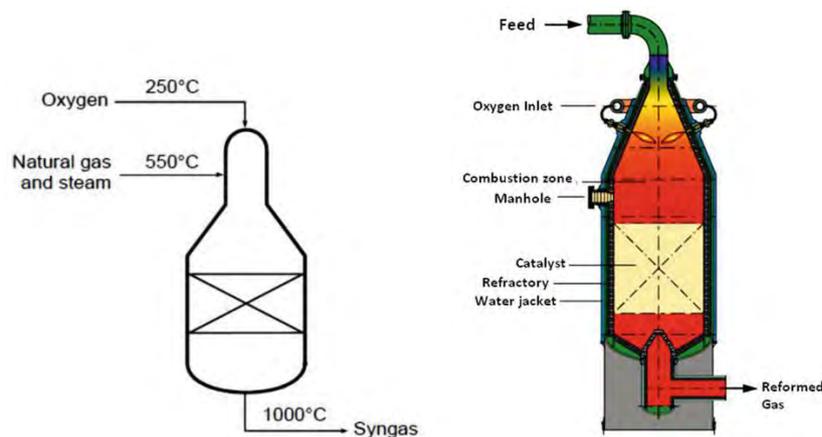


Figura 7. Esquema de un reformador de RAT (Adaptado de Sengupta)³⁸.

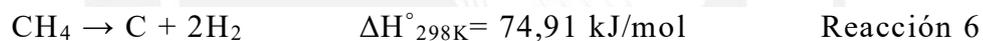
El gran desafío de estos sistemas de un solo reactor para RAT es que el catalizador debe ser óptimo tanto para las reacciones de oxidación parcial como para el reformado de metano con vapor, además de ser compatible con el tipo de combustible que se emplea como materia prima. Igual que en RMV y en OP el catalizador más adecuado para metano sigue siendo el de níquel, pero en el caso de otros hidrocarburos ligeros también se pueden emplear catalizadores a base de cobre con moléculas orgánicas de cadena larga o una combinación de un metal no noble soportado sobre un componente cerámico para la conducción iónica³⁶. En estos sistemas el metal se encarga de la deshidrogenación, mientras que los compuestos cerámicos se encargan de la oxidación selectiva.

Otro de los grandes retos que afronta el RAT es que el producto final es gas de síntesis, por lo que el proceso total debe incluir una o varias operaciones unitarias para separar el H₂ de la mezcla gaseosa. Estos aspectos han limitado la consolidación del RAT como un sistema comercial industrial para producir hidrógeno, pero cabe destacar que frente a las alternativas de RMV y OP, el RAT ha demostrado tener mayor eficiencia

energética a escala de pruebas, además de tener un tiempo de arranque más rápido respecto al RMV y de lograr un mejor rendimiento en producción respecto al OP³⁷.

2.1.4. Pirólisis de hidrocarburos

Los procesos de producción descritos previamente que parten de un combustible fósil como materia prima, tienen en común la liberación CO₂ como un subproducto en mayor o menor medida. En contraste, la pirólisis es un proceso de descomposición térmica en ausencia de oxígeno que utiliza hidrocarburos ligeros para producir H₂ y carbono elemental, tal como se muestra en la Reacción 5. De ellos, el gas natural es el combustible que más se utiliza en este proceso; la ecuación de síntesis respecto al metano se muestra en la Reacción 6.



En la Reacción 6 se muestra una entalpía positiva para la formación de hidrógeno, por lo que la reacción no es termodinámicamente favorable a condiciones estándar, observación que se complementa con la energía de Gibbs positiva de valor $\Delta G^\circ_{298K} = 25,4 \text{ kJ/mol}$ ³⁹. En este sentido, los parámetros termodinámicos sugieren que la reacción no procede espontáneamente a 25 °C. Sin embargo, a mayores temperaturas se sabe que la reacción sí se lleva a cabo. Debido a esto es que el proceso se divide en 3 categorías de acuerdo a las condiciones de reacción: pirólisis por plasma, térmica y catalítico⁴⁰. Los 2 primeros utilizan elevadas temperaturas para que la reacción proceda espontáneamente. En el primer caso se utiliza un soplete de plasma para alcanzar temperaturas de 1000 °C a 2000 °C, a las cuales se alcanzan una conversión de 50 y 90%, respectivamente. Para la pirólisis térmica se utiliza un horno para alcanzar temperaturas de aproximadamente

1200 °C, por lo que el rendimiento puede llegar a ser mucho más bajo que el caso anterior y solo se emplea para producir hidrógeno a escala de laboratorio. La pirólisis catalítica utiliza un catalizador metálico, generalmente a base de níquel, para conducir la reacción a temperaturas inferiores a los 1000 °C. Este es el proceso de pirólisis más empleado a nivel comercial para producir hidrógeno debido a que favorece la cinética de reacción limitada por la alta energía de activación que posee, de la cual se ha reportado un valor de hasta 452 kJ/mol⁴¹. Este proceso catalítico solo logra rendimientos intermedios, del 58%, lo cual repercute en los costos de venta del hidrógeno producido por este método⁴². Sin embargo, lo destacable de este proceso es que su emisión de CO₂ es prácticamente nula debido a que el metano solo se descompone en carbono y este no se quema, pues se almacena en un compartimento especial del sistema tal como se observa en la Figura 8. Sin embargo, en procesos técnicos se trabaja con gas natural como materia prima, el cual contiene otros compuestos orgánicos que también pueden reaccionar en condiciones de pirólisis y formar los óxidos de carbono correspondientes.

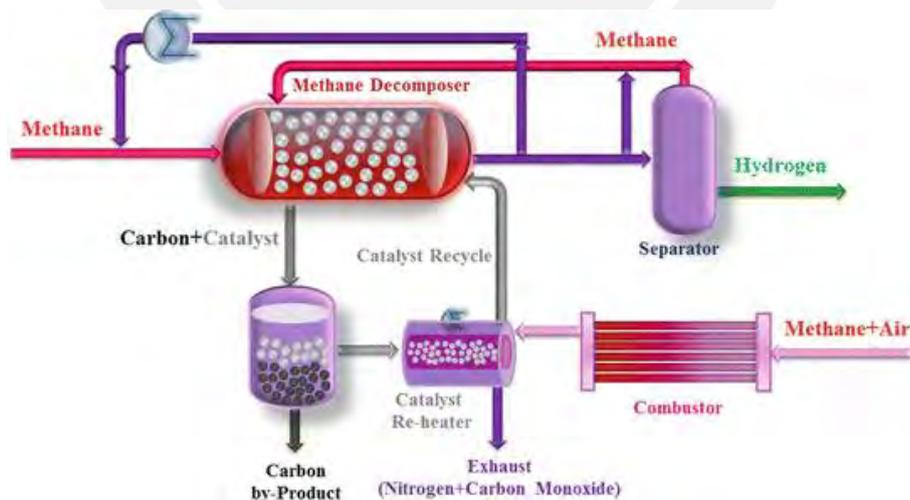
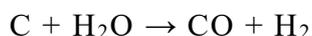


Figura 8. Esquema de proceso de pirólisis catalítica (Adaptado de Bakhtyari et al.)⁴³.

El hidrógeno producido por este proceso cabe dentro de la denominación de hidrógeno azul, pues todo el carbono que se produce se almacena. No obstante, las enormes cantidades de carbono que se pueden llegar a producir en esta industria pueden generar controversia si no se pudiera reutilizar. Afortunadamente, el carbón que se obtiene es un polvo altamente puro⁴³, cuya morfología también se puede controlar durante la reacción para dar materiales de interés como grafeno, nanotubos de carbono y fibras de carbono, entre otros, los cuales son muy demandados en industrias específicas como la electrónica o de materiales.

2.1.5. Gasificación del Carbón

La industria de la gasificación de carbón (GC) es otro sector económico consolidado que produce cerca del 18% del total de hidrógeno comercial²². El proceso de gasificación consiste en la conversión termoquímica de cualquier materia prima a base de carbono en gas de síntesis utilizando aire, agua, vapor u oxígeno. A partir del carbón se obtiene el *syngas* con un alto contenido de H₂ (Reacción 7), pero como cualquier proceso de gasificación también genera residuos secundarios como cenizas, alquitrán, Hg, H₂S, NH₃, HCl y HCN, por lo que el proceso suele incluir etapas de procesamiento adicionales en los que se eliminan estos gases nocivos⁴⁴ (Figura 9).



Reacción 7

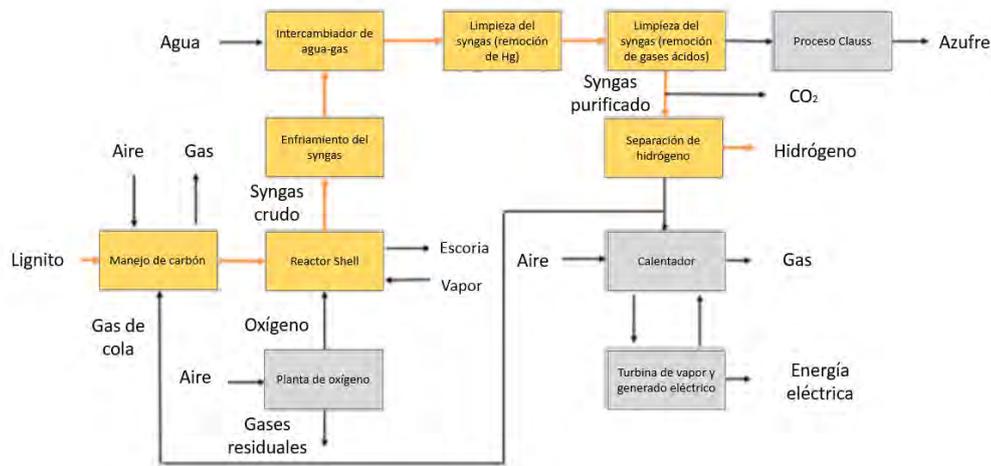


Figura 9. Diagrama de flujo de un proceso de gasificación del lignito, un tipo de carbón mineral (Adaptado de Kaplan y Kopacz)⁴⁵.

El proceso consta de 5 etapas que incluyen el pretratamiento, la gasificación, el enfriamiento y limpieza, el intercambio gas-agua y la purificación. En la primera etapa de pretratamiento se pulveriza la materia prima y se mezcla con aire y vapor para mejorar el transporte del material pulverizado a las otras etapas. En la segunda etapa se transportan todos los componentes necesarios para la síntesis al reactor, donde ocurrirá la reacción a una temperatura entre 1400 a 1800 °C y a presiones elevadas de hasta 4,2 MPa⁴⁵. La tercera etapa consiste en el enfriamiento de la mezcla heterogénea obtenida para sedimentar las impurezas sólidas y líquidas presentes. Solo los componentes gaseosos pasan a la cuarta etapa que emplea un reactor de intercambio de agua-gas, en el que se produce la reacción entre el CO y H₂O para aumentar el contenido de H₂ en el *syngas*, aunque también produce más CO₂. La última etapa es la purificación del *syngas* para obtener tanto el H₂ y el CO por separado para su consiguiente distribución. La purificación en este sistema se lleva a cabo con tecnologías de absorción física industriales como el Selexol y Rectisol, los cuales permiten separar los gases tóxicos de hidrógeno, logrando una eficiencia del 99,9% respecto a dicho producto, y un 90% respecto al CO⁴⁵. Al finalizar las separaciones se obtienen grandes cantidades de CO₂,

por lo que estos procesos ahora incluyen sistemas de almacenamiento de carbono, los sistemas CCS, para minimizar la huella de carbono de la industria. En general, el proceso logra una eficiencia del 63%, y tiene la ventaja de que se produce mayor cantidad de hidrógeno por unidad de carbón en comparación con la pirólisis. Asimismo, el hidrógeno obtenido es mucho más puro que en el proceso mencionado y algunos de los productos que se generan tienen utilidad aparte, como el CO para las industrias de síntesis química de metanol y ácido acético, entre otros⁴⁶. Sin embargo, el proceso también posee muchas limitaciones como la necesidad de implementar sistemas para separar las impurezas gaseosas tóxicas del *syngas*, pero también requiere plantas de tratamiento adicionales para reducir la liberación CO₂ que se produce. Adicionalmente, este proceso es uno de los que requiere más cantidad de agua por kilogramo de hidrógeno producido, por lo que el consumo de reactivos es mucho mayor y aumenta los costes de producción en hasta 1,5 veces más sobre el precio del hidrógeno obtenido por RMV⁴⁴.

2.2. Producción de hidrógeno a partir de recursos renovables

2.2.1. Producción de hidrógeno a partir del agua

La producción de hidrógeno mediante el uso de tecnologías de división de agua tiene la ventaja exclusiva de utilizar como materia prima al agua, una de las materias primas renovables más abundantes del planeta. En las últimas décadas se han desarrollado tres procesos diferentes de separación del agua, la electrólisis, la fotoelectrólisis y la termólisis. Entre ellos, la electrólisis del agua es la técnica industrial más popular para la división del agua, pues cubre más del 4% de la demanda de hidrógeno a nivel global²². La variedad de fuentes de energía renovables que incluyen la energía solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica, la energía de las mareas y las olas, la energía térmica oceánica y la energía nuclear, se pueden utilizar producir hidrógeno casi

totalmente puro por medios electroquímicos y sin la generación de gases contaminantes. Además, el continuo desarrollo de estas fuentes de energía va a permitir una eventual reducción en los costos de electricidad que producen, de modo que se pueda favorecer la utilización de energía eléctrica renovable para los procesos de electrosíntesis de hidrógeno.

2.2.1.1. Electrólisis del agua

La electrólisis del agua es un proceso electroquímico que permite dividir al agua en sus 2 componentes elementales, hidrógeno y oxígeno, mediante la aplicación de una corriente eléctrica. El sistema más básico para realizar este tipo de reacción consiste de una celda electrolítica con 2 electrodos, cátodo y ánodo, en los que se producen la reducción y la oxidación del agua, respectivamente, cuando se aplica una diferencia de potencial (Figura 10). Los electrodos están separados por el electrolito y están conectados a una fuente de alimentación que permite aplicar el voltaje necesario para que ocurra la reacción.

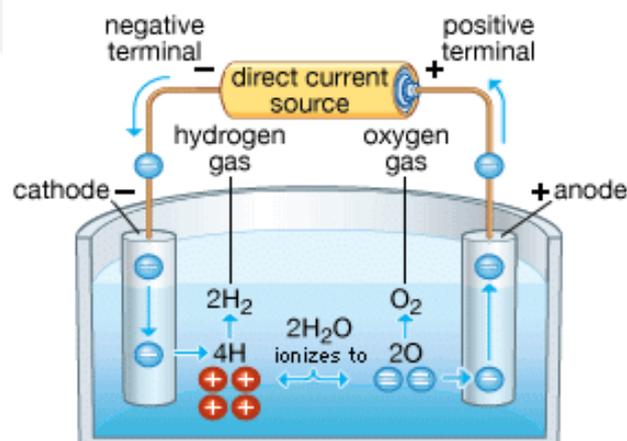


Figura 10: Esquematización básica de una celda electrolítica para la electrólisis del agua (Adaptado de

Abed)⁴⁷

La división del agua es una reacción endotérmica y requiere una energía de entrada de $\Delta G = 237,1 \text{ kJ/mol}$ en condiciones estándar de 25°C y 1 atm^{48} , así como un voltaje estándar mínimo de $1,23 \text{ V}$, tal como se observa en la Reacción 8. La reducción del agua produce H_2 y se denomina reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH), mientras que la oxidación del agua produce O_2 y se denomina reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO). Las vías de reacción para ambos casos van a depender del tipo de electrolito y su pH. En este sentido, existen 3 métodos principales que se emplean a nivel comercial para la electrólisis en función del electrolito empleado: electrólisis alcalina, electrólisis de membrana de electrolito de polímero y electrólisis de óxido sólido. A nivel industrial estos procesos ocurren en plantas con electrolizadores de gran tamaño, el cual es el reactor donde se produce la electrólisis. Cada uno de los procesos posee diferentes RDH y RDO debido a las condiciones diferentes de electrolitos. Estas reacciones se muestran en la Tabla 3, donde se comparan los 3 procesos de electrólisis convencionales.



Tabla 3: Reacciones de oxidación y reducción de cada método de electrólisis y temperaturas de operación (Adaptado de Rashid *et al.*)⁴⁹.

Tecnología de electrólisis	Alcalina	Membrana de polímero	Óxido sólido
Reacción de oxidación - RDO	$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^-$
Reacción de reducción - RDH	$\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
Portador de carga	OH^-	H^+	O^{2-}
Temperatura de operación	$40 - 90^\circ \text{C}$	$20-100^\circ \text{C}$	$700- 1000^\circ \text{C}$

En la electrólisis alcalina del agua (EAA) la reacción se produce en un electrolizador que opera con una solución electrolítica alcalina a base de hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH) en concentraciones típicas de 20-40% en masa. Los electrodos se encuentran en compartimentos distintos del reactor, los cuales se encuentran separados por un diafragma permeable a hidróxidos y agua que evita la migración de los gases generados en cada electrodo, de modo que estos no se mezclan (Figura 11). Las condiciones de operación suelen ser de 70 a 90 °C con presiones máximas de 30 bar⁵¹.

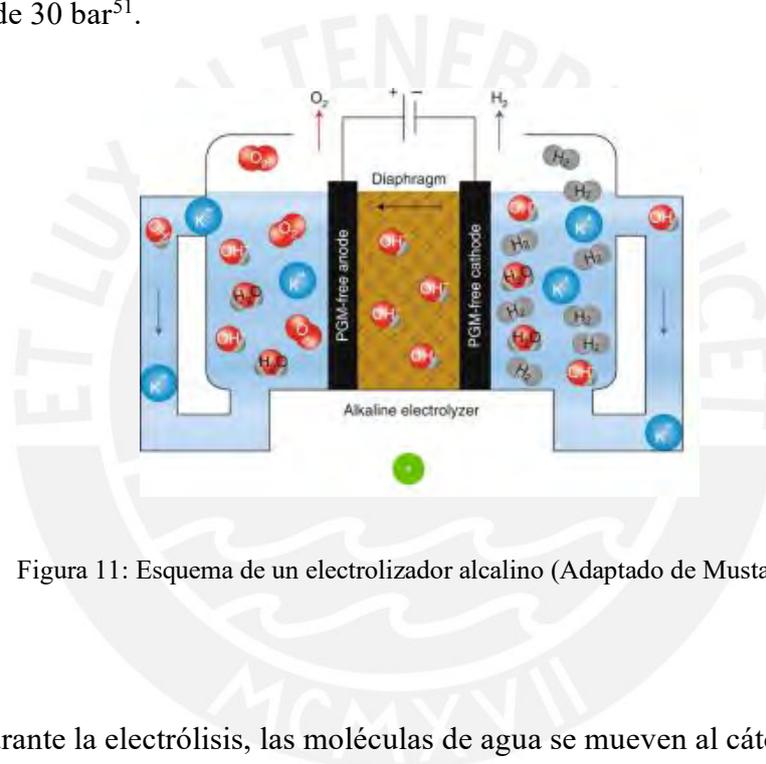


Figura 11: Esquema de un electrolizador alcalino (Adaptado de Mustain)⁵⁰.

Durante la electrólisis, las moléculas de agua se mueven al cátodo por difusión a medida que se consumen, y los iones hidróxido se mueven al ánodo por migración por tener una carga opuesta y por difusión al consumirse. Este proceso logra una eficiencia del 80% con una entrega de hasta 25 Nm³ H₂/h⁵⁰. Los diafragmas que se emplean en EAA solían ser de asbestos, pero a raíz de su prohibición por medidas sanitarias ahora se emplean materiales cerámicos con microporos como el polietersulfato (PES) o el sulfuro de polifenileno (PPS)⁵¹. Los electrodos más empleados suelen ser a base de níquel

elemental, tanto por su actividad como su estabilidad durante el desprendimiento de los gases.

En la electrólisis de membrana de electrolito de polímero (MEP), el electrolito es una membrana polimérica especializada semipermeable que permite el intercambio de protones. El sistema solo requiere de agua sin ningún aditivo electrolítico. El agua se oxida en el ánodo y forma oxígeno a la par que libera protones, los cuales se solvatan y migran selectivamente a través de la membrana hacia el cátodo, donde se reducirán para generar H₂ gaseoso (Figura 12). La celda suele operar en un rango de 50 a 80 °C y a presiones inferiores a 30 bar⁵¹.

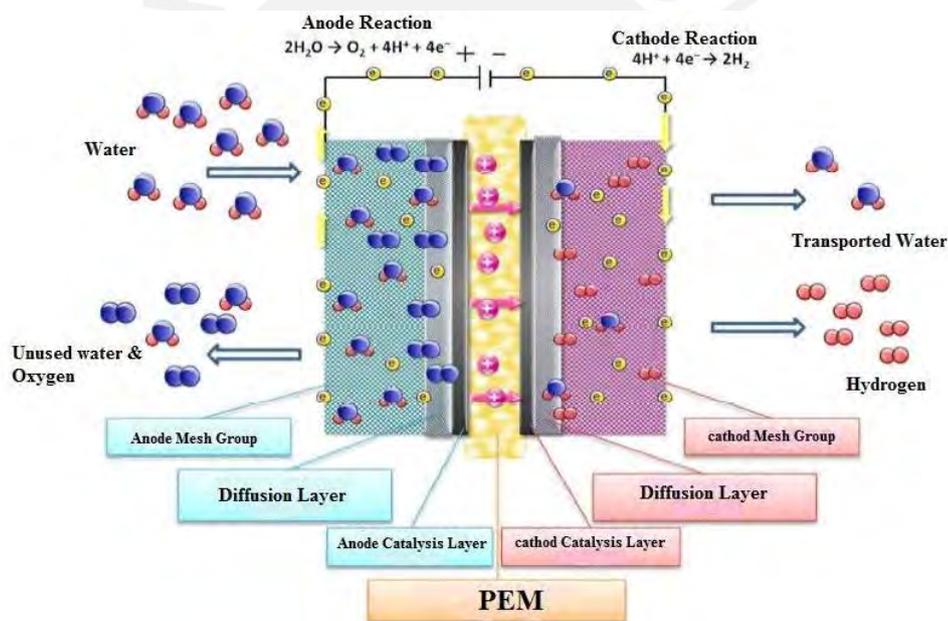


Figura 12: Esquema de un electrolizador de electrolito de membrana polimérica (Adaptado de Pashaei *et al.*)⁵².

Las membranas MEP se fabrican a partir de polímeros puros o con otros materiales incrustados en una matriz de polímeros. Las membranas más empleadas en este tipo de sistemas suelen ser polímeros ácidos perfluorosulfónicos (PFSA)⁵², que se caracterizan por alta estabilidad oxidativa y su alta eficiencia de reacción. En el proceso

PEM, los electrodos forman parte de la membrana electrolítica, por lo que esta se recubre con electrodos de metales nobles y sus óxidos que sirven como electrocatalizadores. Un ejemplo representativo comercialmente son los electrodos de iridio y su correspondiente óxido (IrO_2).

En la electrólisis de óxido sólido se emplean altas temperaturas ($500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$)⁵³ para favorecer la reacción electroquímica de reducción de agua a H_2 dentro de la pila. El sistema se alimenta de vapor de agua que difunde a través de la interfaz cátodo-electrolito y se reduce a H_2 y produce aniones O^{2-} , los cuales migran a través del electrolito hacia el cátodo donde se oxidan para formar O_2 gaseoso (Figura 13).

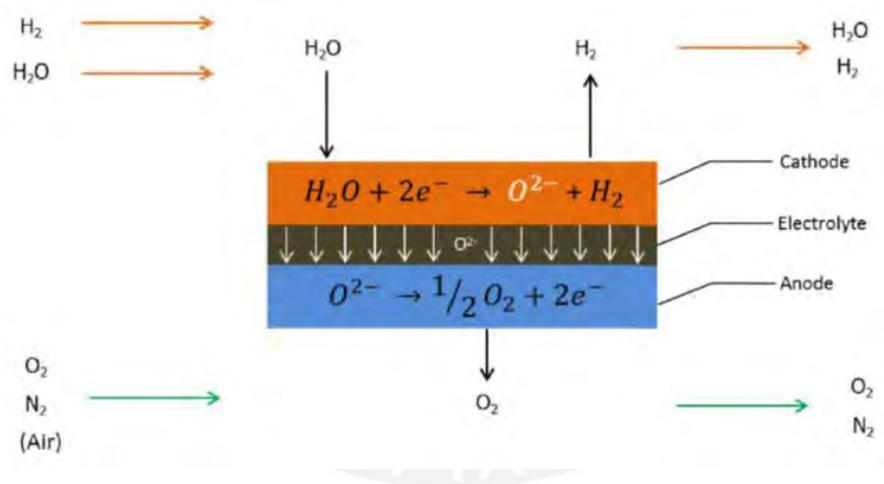


Figura 13: Diagrama de flujo y reacciones de electrosíntesis en una pila de combustible de óxido sólido

(Adaptado de Marsidi)⁵³.

El electrolito debe ser un sólido iónico denso capaz de permitir el flujo de iones y no de moléculas neutras, por lo que se suelen utilizar óxidos como el dióxido de circonio (ZrO_2) dopado con 8% molar de Y_2O_3 ⁴⁹. Un aspecto destacable de este proceso es que es el único de los 3 que otorga una eficiencia del 100%, pero aún se encuentra en

fase de laboratorio y no disponible comercialmente. Los dos procesos que compiten a nivel industrial son el EAA y el PEM, pues ambos destacan en aspectos diferentes. El EAA es más barato, pero ofrece menores rendimientos que el PEM, además de una capacidad de trabajo más limitada. No obstante, la eficiencia de este último llega al 80%, pero a costos muy elevados que no le permiten ser competitivo contra procesos de producción de hidrógeno que utilizan combustibles no renovables. Por este motivo, para que la electrólisis del agua se presente como la alternativa principal para generar hidrógeno verde, es necesario mejorar la eficiencia de su sistema, pero también garantizar que el suministro eléctrico para la electrólisis provenga de una fuente renovable, por lo que aún debe haber un desarrollo en ambos aspectos.

2.2.1.2. Termólisis del agua

La termólisis es un proceso que utiliza temperaturas elevadas para generar una serie de reacciones que conducen a la formación de hidrógeno. Se fundamenta en el hecho de que a una temperatura suficientemente alta los compuestos químicos pueden sufrir una descomposición, producto de la ruptura de sus enlaces. Para el caso del agua esta descomposición comienza a temperaturas superiores a los 2000°C ⁵⁴. La Figura 14 presenta 2 gráficos en los que se observa la disminución de la energía libre de Gibbs con el aumento de temperatura (14a) y la composición molar de los productos del agua dentro de un rango de temperatura específica (14b). El aumento de la temperatura impulsa que la reacción sea más favorable, lo cual se ve reflejado en una disminución proporcional de su energía libre de Gibbs o en el aumento de la entropía.

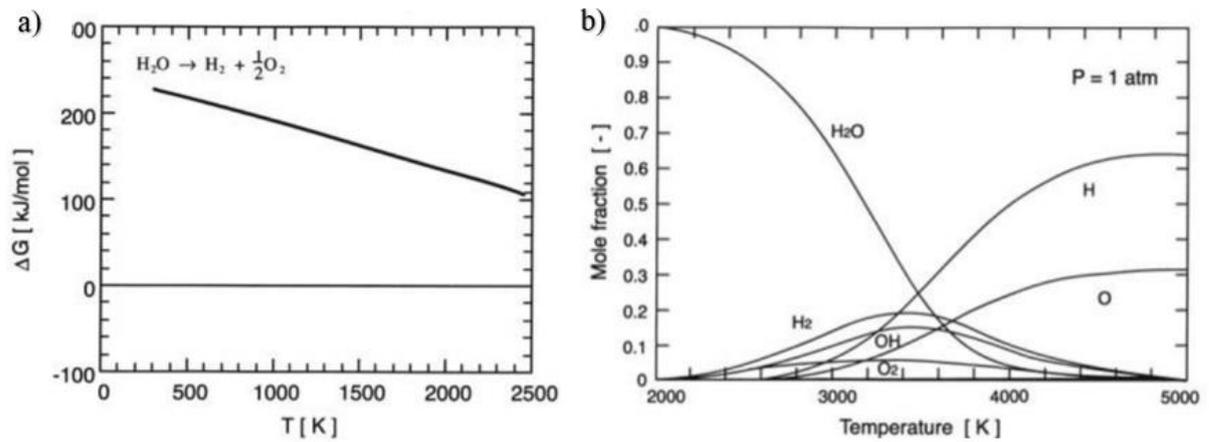


Figura 14: Diagrama ΔG -T de la termólisis del agua (a) y composición en equilibrio de la disociación de vapor de agua (b) (Adaptado de Tsutsumi)⁵⁴.

Como se observa de la Figura 14b, el aumento de temperatura también genera un aumento de la fracción molar de algunos los productos de la descomposición, pero solo hasta alcanzar un equilibrio, pues luego su fracción decae mientras se favorece la formación de otro tipo de productos, por ejemplo la generación de H a mayores temperaturas también implica una disminución de la fracción molar del H_2 . Es por este motivo que se suelen realizar los procesos termolíticos en ciclos donde se alcance la temperatura a la cual se obtiene la mayor fracción molar del producto de interés. Sin embargo, el proceso de descomposición es reversible y los productos se pueden recombinar para generar agua nuevamente, por lo que uno de los grandes desafíos de estos procesos es lograr una separación rápida del hidrógeno y oxígeno producidos. Adicionalmente, este proceso involucra muy altas temperaturas de trabajo que no pueden ser soportadas por la mayoría de reactores, por lo que es necesario el desarrollo de reactores más resistentes y eficientes. Finalmente, uno de los retos más importantes es conseguir una fuente limpia de energía que permita calentar dichos reactores sin generar contaminación. En respuesta a este problema las mejores alternativas actuales han sido

los sistemas fotovoltaicos y las plantas nucleares⁵⁵, ya que ambos pueden generar suficiente calor para permitir la reacción de descomposición del agua.

2.2.1.3. Fotocatálisis del agua

La división de agua por fotocatálisis es un proceso que utiliza la energía lumínica proveniente del sol para generar hidrógeno y oxígeno. El concepto se basa en una célula fotosintética, la cual funciona siguiendo el principio de dos sistemas redox en el electrolito. Tras la absorción de luz para la generación de pares de electrones y huecos en el fotoánodo semiconductor, un sistema redox reacciona con los huecos fotogenerados en la superficie del fotoánodo semiconductor y el otro reacciona con los electrones que entran en el contraelectrodo (Figura 15)⁵⁶.

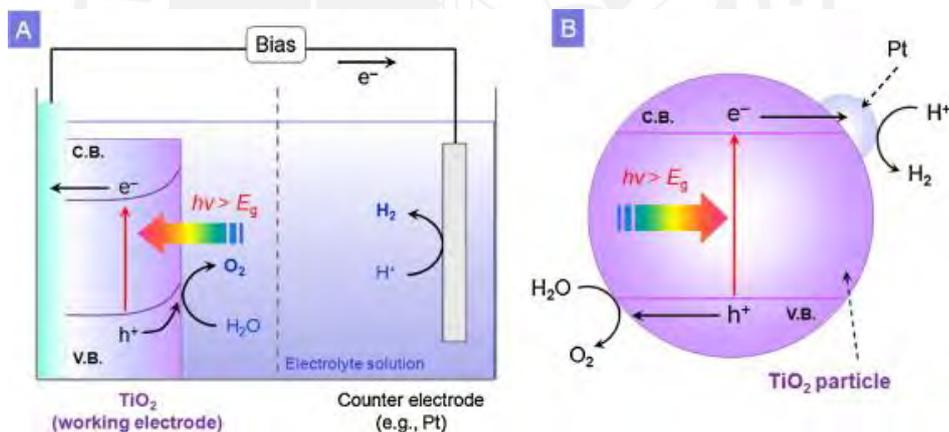


Figura 15: Esquema de división del agua mediante fotocatálisis empleando un fotoánodo de TiO_2 (A) y el modelo de circuito de la celda (B) (Adaptado de Maeda)⁵⁶.

En estos sistemas, la diferencia en energía para los potenciales de desprendimiento de oxígeno e hidrógeno es equivalente al potencial estándar de la reacción, 1,23 V, de modo que un semiconductor apropiado para este método debe tener una diferencia similar entre las bandas de conducción y de valencia. En general se

considera óptima la presencia de cationes de metales de transición con configuración electrónica d^0 o cationes metálicos con configuración d^{10} . El rendimiento está supeditado al tipo de material que absorbe la luz, las propiedades superficiales, la estructura cristalina y la reactividad⁵⁷.

2.2.2. Producción de hidrógeno a partir de la biomasa

La actividad humana genera una gran cantidad de fuentes de biomasa como los desechos municipales, los residuos agrícolas y forestales, las cuales pueden proveer de materias primas renovables para la producción de hidrógeno. En consecuencia, existen numerosos estudios en los que se proponen métodos novedosos para producir hidrógeno a partir de la biomasa. En general, estos métodos se pueden dividir en dos categorías principales: procesos termoquímicos y procesos biológicos. Respecto a los procesos termoquímicos las alternativas más prometedoras son la gasificación y la pirólisis de la biomasa, mientras que en referencia a los procesos biológicos se tiene las alternativas de fermentación oscura y biofotólisis. En general, los métodos biológicos han demostrado tener mayores beneficios ambientales por las condiciones de operación y por el menor consumo de energía que los procesos termoquímicos⁵⁸. Sin embargo, solo los métodos térmicos se encuentran consolidados comercialmente en la actualidad, mientras que los métodos biológicos aún continúan en investigación y desarrollo.

2.2.2.1. Gasificación de biomasa

La gasificación de la biomasa (GB) es un proceso análogo a la gasificación de carbón tratado previamente, pero en este caso la materia prima de reacción son todos los compuestos presentes en la muestra de biomasa. Sin embargo, a diferencia del GC, el GB es un proceso industrial establecido por las ventajas que ofrece utilizar un recurso renovable como materia prima. El proceso también consta de 4 etapas similares que incluyen el pretratamiento, la gasificación, el enfriamiento y limpieza, y la separación de los gases (Figura 16)⁵⁹. En este proceso no se considera el acoplamiento de un sistema de intercambio agua-gas porque al final se desea obtener una mezcla de gases que al separarse puedan comercializarse a los sectores que los requieran, por lo que el porcentaje de producción de hidrógeno es menor. Hay muchos productos útiles de la gasificación de biomasa, que incluyen el gas de síntesis, biocombustibles, fertilizantes y biocarbón, y energía en forma de calor que puede ser reutilizada tanto en el proceso de gasificación o en sistemas secundarios⁶⁰. El proceso en general se puede representar mediante la Reacción 9⁶¹.

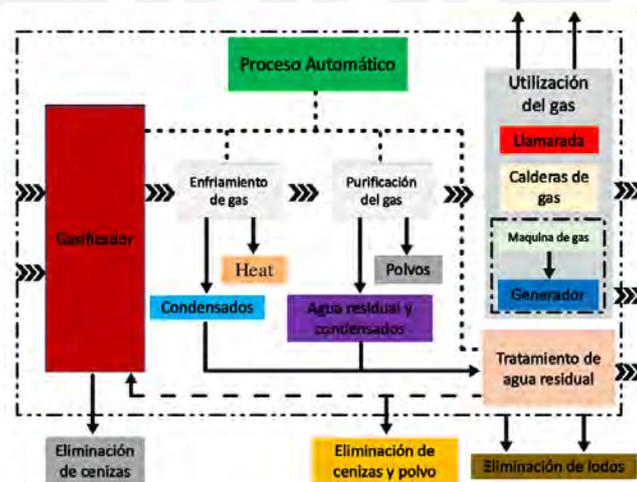
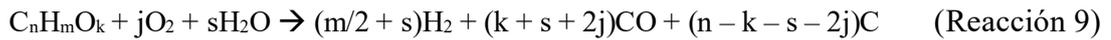


Figura 16: Diagrama de flujo de la gasificación de biomasa (Adaptado de Li *et al.*)⁵⁹.



En la reacción 9, $C_nH_mO_k$ representa como fórmula general a los compuestos de materia prima, cuya composición generalmente es de $n/m/k = 6/10/5$. La combustión parcial de biomasa ocurre con una cantidad controlada de oxígeno a alta presión y temperaturas superiores a los 700°C ⁶⁰. El proceso también puede utilizar otros medios gasificantes en forma de calor con vapor, dióxido de carbono o una mezcla de ambos. El contenido de calor que se obtiene al final de la formación del gas de síntesis dependerá del medio gasificante, así como el método de gasificación a emplear. La gasificación de biomasa con vapor es el proceso más ampliamente utilizado debido a que genera más H_2 que procesos similares de gasificación en aire y evita la separación del oxígeno. Una de las grandes desventajas que posee este método es la formación de alquitrán durante la reacción. Este líquido viscoso suele contener hidrocarburos aromáticos con un alto contenido de metales pesados⁶², por lo que puede presentar problemas tanto para los sistemas en las operaciones como para la salud humana. Este producto limita la eficiencia de la producción, pero su producción se puede reducir utilizando reactores de otros tipos como los de lecho fluidizado, aunque comúnmente se utilizan los de lecho fijo por su mayor rentabilidad por sus menores costos de operación. Los reactores de lecho fijo se caracterizan por tener a las partículas catalíticas soportadas por un flujo de gas, mientras que los de lecho fluidizado el catalizador se comporta como un fluido porque queda suspendido en un flujo líquido que pasa a altas velocidades.

2.2.2.2. Pirólisis de biomasa

La pirólisis de la biomasa (PB) es otro proceso industrial utilizado para obtener hidrógeno a partir de la biomasa. Este método se basa en la descomposición térmica de

la biomasa en ausencia de oxígeno. De forma análoga a la GB, la PB permite obtener biocarbón, bioaceite y gas de síntesis. La pirólisis de biomasa se realiza generalmente a temperaturas superiores a los 500 ° C, proporcionando suficiente calor para descomponer todos los compuestos orgánicos de la biomasa, incluidos los biopolímeros fuertes. Los productos obtenidos en forma de gases se pueden condensar en un líquido combustible o se pueden utilizar para retroalimentar el flujo de calor del sistema. La proporción de los productos depende de varios factores, incluida la composición de la materia prima y los parámetros del proceso^{63,64}. Dependiendo de la velocidad de calentamiento, se pueden clasificar los procesos de pirólisis en lento, rápido y flash, el cual llega a tener velocidades de calentamiento superiores a los 1000°C /s. La temperatura es un factor importante de controlar en la pirólisis, pues al tener una mezcla variada de compuestos, cada uno puede reaccionar de diferente manera y generar un mezcla de reacción de composición variable. La Tabla 4 resume las principales reacciones y productos que se generan a rangos de temperaturas distintos.

Tabla 4: Lista de las principales reacciones y productos de pirólisis a diferentes temperaturas (Adaptado de Chowdhury *et. al*)⁶⁴.

Temperatura	Tipo de reacción	Productos finales
Menos de 350 °C	Pérdida de humedad, despolimerización, generación de radicales libres.	Producción de grupos carbonilo y carboxilo, liberación de gas CO y CO ₂ , formación de biocarbón.
Entre 350 y 450 °C	Sustitución de la rotura de la cadena de glucósidos del polisacárido.	Producción de alquitrán que contiene levoglucosano, anhídridos y oligosacáridos.
Por encima de 450 °C	Deshidratación, reordenamiento y fisión de unidades de azúcar.	Producción de acetaldehído, glioxalina y acroleína.
Por encima de 500 °C	Una mezcla de todos los procesos anteriores	Una mezcla de todos los productos anteriores.
Condensación	Los productos insaturados se condensan y se adhieren al carbón.	Un residuo de carbón altamente reactivo que contiene radicales libres atrapados.

Como el proceso de pirólisis no es selectivo para la obtención de un producto específico, al final de la reacción se obtiene una mezcla cuyos rendimientos comúnmente

varían de entre 60-70 % en peso de bioaceite, 15-25 % en peso de biocarbón y el restante 10-15 % en peso de gas de síntesis que contiene al hidrógeno⁶⁵. Sin embargo, para aumentar el porcentaje de hidrógeno producido, se puede adicionar al proceso catalizadores metálicos (níquel o metales alcalinos) o no metálicos como el carbón activado. Estos procesos de pirólisis catalítica han demostrado tener la capacidad para aumentar la producción de hidrógeno⁶³.

2.2.2.3. Fermentación oscura

La fermentación oscura es un tipo de producción biológica de hidrógeno que ocurre en ciertos microorganismos anaeróbicos a partir de materia orgánica. Es un proceso que se lleva a cabo en la oscuridad, bajo condiciones anaeróbicas, y está relacionado con la etapa de acidogénesis del proceso de digestión anaeróbica⁶⁶. En la Figura 17 se muestra la ruta de digestión anaeróbica y los productos que se obtienen en cada paso. Esta fermentación es considerada como una alternativa viable y eficaz, ya que se realiza a temperaturas y presiones ambientales, además de que se logran altas tasas de producción de hidrógeno cuando se compara con métodos fotosintéticos.

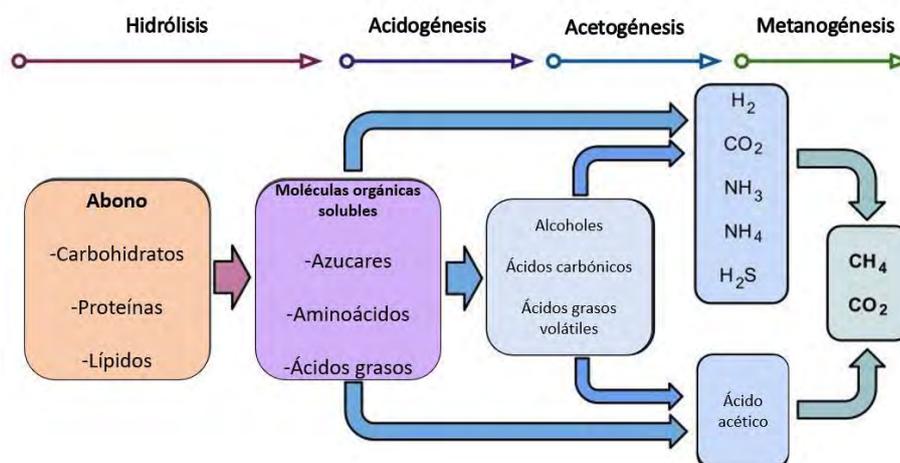


Figura 17: Ruta de digestión anaeróbica y sus cuatro pasos principales (Adaptado de Rea)⁶⁶.

La producción de hidrógeno por fermentación involucra el uso de bacterias anaeróbicas provenientes de cultivos microbianos puros y de una mezcla de microorganismos anaeróbicos⁶⁷. Las diversas vías metabólicas involucradas en el proceso de digestión pueden ser promovidas o inhibidas, dependiendo de las condiciones operativas con las que se trabaja para maximizar la generación de un determinado producto y o minimizar la formación de productos secundarios. Las reacciones ocurren dentro de grandes biorreactores anaeróbicos donde se introduce la biomasa después de un pretratamiento, siendo esta una etapa determinante que afecta en la eficiencia de la fermentación, así como también lo hacen el tipo de microorganismo utilizado y el contenido de azúcar del sustrato^{66,68}, pues es el componente principal para la síntesis de hidrógeno (Reacción 10).



Uno de los mayores problemas de este proceso fermentativo es que los rendimientos suelen ser muy variables y, en ocasiones, mucho menores que los valores teóricos esperados⁶⁹. Esto se debe a las restricciones metabólicas asociadas a este tipo de procesos, por lo que no se puede alcanzar un rendimiento total del 100%, pero sí se puede tratar de alcanzarlo modificando las técnicas y condiciones de reacción. Por otro lado, el producto final es una mezcla de gases que contiene también CH₄, H₂S, amoníaco y vapor de agua, por lo que en estos procesos es imperativo contar con herramientas de purificación para obtener hidrógeno de grado comercial. Pese a ello, la generación de hidrógeno por fermentación oscura sigue siendo la alternativa biológica con mejor perspectiva debido a su simpleza, bajos costes de operación gran velocidad de producción de hidrógeno con rendimientos moderados⁶⁶.

2.2.2.4. Fotofermentación

A diferencia de la fermentación oscura, la fotofermentación utiliza luz solar para que los microorganismos, bajo condiciones anaeróbicas, asimilen las moléculas orgánicas y se pueda obtener hidrógeno como un subproducto. En la fotofermentación, los ácidos carboxílicos de cadena corta se emplean como donantes de electrones, los cuales se transfieren a través el citocromo C de forma equivalente y llegan hasta el fotosistema 1 (PSI). Posteriormente, los electrones equivalentes viajan a través de proteínas transportadoras de electrones y se entregan a la ferredoxina (Fd), de donde se derivan hacia la nitrogenasa que cataliza la reducción de los protones con ATP, generándose hidrógeno en el proceso. (Figura 18).

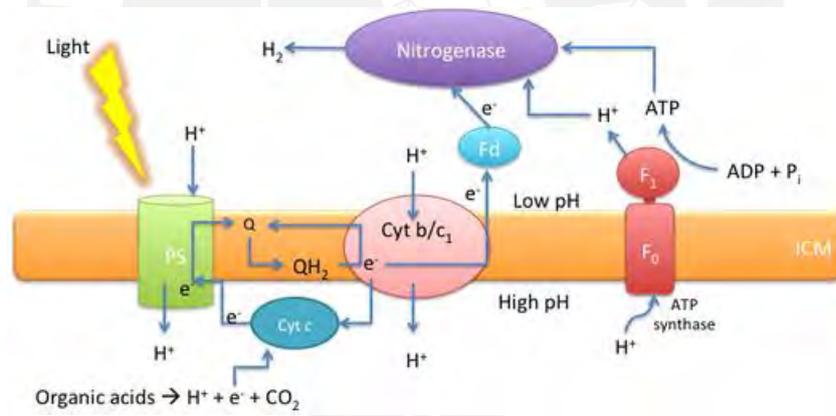


Figura 18: Producción de hidrógeno fotofermentativo en una bacteria púrpura sin azufre (Adaptado de Androga et. al)⁷⁰.

La fotofermentación tiene la ventaja de producir hidrógeno a partir de residuos orgánicos y luz suave a condiciones estándar de reacción. Además, tanto como proceso individual, como acoplado a un sistema de fermentación oscuro, puede generar altos rendimientos de producción de hidrógeno. Sin embargo, la tasa de producción es muy

baja comparada con la fermentación oscura. Además, este método también posee otras desventajas como la baja conversión de luz, que no permite suplir la alta demanda de energía de la nitrogenasa, por lo que el intercambio catalítico es lento⁷¹. Asimismo, la presencia de la hidrogenasa también implica un problema debido a que puede reoxidar al hidrógeno producido, provocando una pérdida de producto. Pese a ello, la fotofermentación no deja de ser una alternativa simple y de bajo coste para generar cantidades sustanciales de hidrógeno.

2.2.2.5. Biofotólisis

La biofotólisis es un proceso que permite obtener hidrógeno utilizando sistemas biológicos y energía solar como fuente de energía. Para ello se utilizan microorganismos fotosensibles que realizan la conversión bioquímica (Reacción 11 y 12). Estos pueden ser bacterias aisladas o cultivos de algas que se colocan en fotobiorreactores que aseguran su aislamiento para que ocurra el proceso de síntesis condiciones de temperatura y presión estándar⁷².



La bioelectrólisis se produce de forma directa o indirecta. El sistema directo se basa en los fotosistemas PSI y PSII de las células, que absorben la energía como fotones y se genera una fuerza oxidativa capaz de separar al agua de sus protones H^+ (por la formación de O_2), los cuales se reducen con los electrones del medio para formar H_2 (Figura 19). El sistema indirecto se basa en los compuestos reductores que se producen en a la fermentación oscura. Estos reductores equivalentes reducen al agua para formar H_2 (Figura 19).

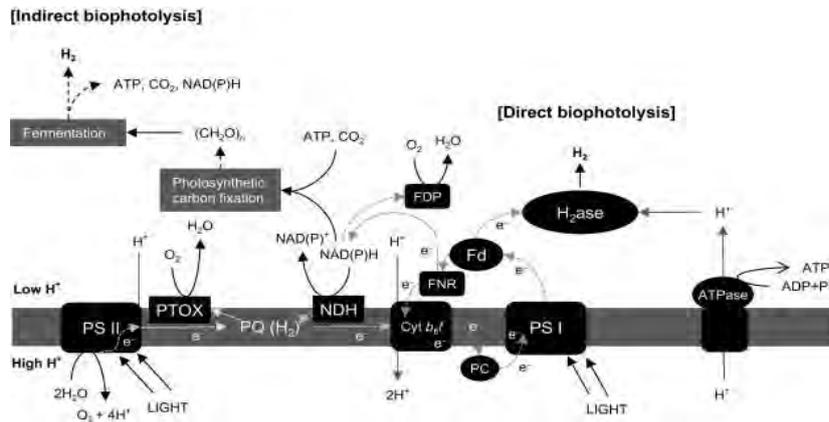


Figura 19: Procesos de biofotólisis directa e indirecta de microorganismos fotosintéticos (Adaptado de Oh *et. al*)⁷³.

Al igual que la fotofermentación, la biofotólisis tiene una baja eficiencia de conversión de luz y puede perder parte del hidrógeno generado por la presencia de la hidrogenasa que es altamente sensible al oxígeno y puede oxidar al H₂. Pese a ello, la biofotólisis continúa siendo una alternativa viable para producir de hidrógeno bajo condiciones estándar de trabajo y aprovechando los recursos y procesos naturales.

Una de las principales ventajas de los procesos biológicos analizados es que la materia prima son los residuos de otros sectores como la agricultura y la ganadería, por lo que es una forma de gestionar recursos mientras se genera hidrógeno. En este sentido, si bien la eficiencia no es tan alta en ninguno de los casos, son maneras pasivas de obtener hidrógeno con nulas emisiones de gases de efecto invernadero y ayudando a que los residuos tampoco contribuyan a formación de estos gases. Bajo estas premisas se podría considerar que son las alternativas más sostenibles de todas las presentadas previamente. Sin embargo, existen más criterios que se deben evaluar para comparar de forma crítica y equitativa la sostenibilidad de un conjunto de métodos de producción. La Tabla 5 muestra un resumen de los procesos estudiados y describe sus ventajas y desventajas.

Tabla 5: Resumen de los métodos de producción de hidrógeno (Adaptado de Bhandari)^{74,75}

Proceso	Materia prima	Método	Ventaja	Desventaja	Madurez	Eficiencia (%)
Reformado de metano con vapor	Recurso fósil	Reacción endotérmica entre el combustible y vapor de agua	Alta eficiencia y bajo coste de operación. H ₂ con 99.99% de pureza	Alta producción de CO ₂	Comercial	74-85
Oxidación parcial	Recurso fósil	Conversión exotérmica de combustible en H ₂	No emplea catalizador	Altas temperaturas de reacción	Comercial	60-75
Reformado autotérmico	Recurso fósil	Combinación de RMV y OP	No depende de una fuente externa de calor	Requiere catalizadores sofisticados	Desarrollo medio	50-75
Pirólisis de hidrocarburos	Recurso fósil	Descomposición de hidrocarburos	Reducción significativa de emisiones	Alta posibilidad de contaminación del producto	Comercial	35-50
Gasificación de carbón	Recurso fósil	Reacciones termoquímicas entre el carbón y un gasificador	El gas que se produce se puede utilizar para proveer de energía al sistema	Alta producción de CO ₂	Comercial	60
Electrólisis	Agua	División de los elementos del agua por aplicación de corriente.	No produce emisiones, solo O ₂ de alta pureza	Requiere mucha electricidad de fuentes renovables	Comercial	50-70
Termólisis del agua	Agua	Disociación térmica del agua en sus elementos	Alta eficiencia de conversión en una reacción de un solo paso	Requiere altas temperaturas de reacción que los reactores no resisten	Desarrollo temprano	20-45
Fotocatálisis del agua	Agua	Disociación del agua por acción de la radiación solar	La luz solar es suficiente para producir la reacción	Requiere materiales sofisticados y caros (semiconductores)	Desarrollo temprano	18
Gasificación de biomasa	Biomasa	Reacciones termoquímicas entre la biomasa y un gasificador	Mitiga las emisiones de CO ₂ de los residuos que utiliza como materia prima	Baja eficiencia térmica y altos costos de manejo	Desarrollo medio	35-50
Pirólisis de biomasa	Biomasa	Descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno	Descompone totalmente la biomasa e integra los productos a su flujo de calor	Produce otros compuestos que reducen el rendimiento de H ₂	Desarrollo medio	35-50
Fermentación oscura	Biomasa	Digestión anaeróbica sin luz	El hidrógeno se produce a temperaturas bajas	La biomasa debe procesarse y debe tener altos contenidos de carbohidratos degradables	Desarrollo temprano	60-80
Fotofermentación	Biomasa	Digestión anaeróbica con luz solar	Solo requiere luz solar	Tasa de producción lenta	Desarrollo temprano	0.1
Biofotólisis	Biomasa	Conversión bioquímica	Puede producir H ₂ del agua	Tecnología en desarrollo incipiente	Desarrollo temprano	10

3. ENFOQUE DE LA QUÍMICA VERDE SOBRE LA SOSTENIBILIDAD DE LA PRODUCCIÓN HIDRÓGENO

3.1. Principios de química verde

En respuesta al cambio climático y al deterioro del planeta por la excesiva cantidad de residuos que generan la mayoría de sectores económicos de actividad humana, múltiples industrias han cambiado su enfoque hacia uno más sostenible que tome en cuenta preservación del planeta y sus recursos naturales, así como una gestión de los residuos que sus actividades generan. La industria química no ha estado exenta de este cambio y, por el contrario, ha dirigido todos sus esfuerzos a contribuir el desarrollo sostenible de las demás industrias para mitigar sus contribuciones negativas al calentamiento global. Asimismo, este enfoque de sostenibilidad también se ha aplicado al propio sector de la industria química, con la búsqueda continua de nuevas alternativas a los procesos químicos convencionales que generan residuos y liberan especies contaminantes a la atmósfera. A este enfoque se le conoce como “química verde”, la cual aboga por el diseño de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso o la generación de sustancias peligrosas y contaminantes⁷⁶. En este sentido, la química verde se aplica durante todo el ciclo de vida de un producto, incluido su diseño, síntesis, fabricación industrial, uso y eliminación. Por lo tanto, la química verde no es solo un enfoque correspondiente de forma exclusiva al campo científico, sino que es un enfoque interdisciplinario basado en la responsabilidad química, ecológica y social que permite el avance y la innovación de forma sostenible en todos los sectores productivos. De esta manera, permite mantener un balance entre el crecimiento económico y la preservación del medio ambiente. Para lograr estos objetivos, la química verde moderna se fundamenta en los criterios de doce principios, los cuales fueron presentados y descritos por Paul

Anastas en 1998 en su libro “Green Chemistry: Theory and Practice”⁷⁷. Los 12 principios de química verde plantean la reducción o eliminación de sustancias peligrosas o nocivas de la síntesis, producción y aplicación de productos químicos. Los principios se muestran en la Tabla 6 junto a su correspondiente descripción.

Tabla 6: Principios de química verde y su descripción (Adaptado de De Marco *et. al*)⁷⁸.

Número	Principio	Descripción
1	Prevención	Se trata de la prevención de la generación de residuos. Es mejor evitar generar residuos que tratarlos después de su generación
2	Economía atómica	Los métodos sintéticos deben planificarse de modo que el producto final incorpore la mayor cantidad posible de reactivos utilizados durante el proceso. Así, se minimizará la generación de residuos
3	Síntesis química más segura	Los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y generar sustancias con baja o nula toxicidad ocupacional y ambiental. Por lo tanto, se recomienda encarecidamente la sustitución de disolventes tóxicos por disolventes de baja o nula toxicidad.
4	Diseño de productos químicos más seguros	Debe concederse gran importancia a la toxicidad de los productos químicos diseñados. Obviamente deben cumplir con sus funciones, pero también deben presentar la menor toxicidad posible.
5	Uso de disolventes y auxiliares más seguros.	Siempre que sea posible, debe evitarse el uso de disolventes y otros reactivos. Cuando no sea posible, estas sustancias deben ser inocuas.
6	Eficiencia energética	Los métodos sintéticos que tienen condiciones de equilibrio cerca o igual a la temperatura del ambiente y la presión atmosférica.
7	Uso de materias primas renovables	Siempre que sea económica y técnicamente viable, se deben utilizar materias primas renovables en lugar de no renovables.
8	Reducción de derivados	Se deben evitar o minimizar los procesos de derivatización innecesarios, ya que requieren el uso adicional de reactivos y, por tanto, generan residuos.
9	Catálisis	El uso de reactivos catalíticos (lo más selectivo posible) es mejor que el uso de reactivos estequiométricos
10	Diseño de productos de degradación	Los productos químicos deben diseñarse de modo que, al final de su función, se descompongan en productos de degradación inofensivos y no persistan en el medio ambiente.
11	Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación	Los métodos analíticos deben monitorearse en tiempo real para evitar la formación de sustancias peligrosas.
12	Prevención de accidentes	Tanto las sustancias como la forma en que se utilizan en un proceso químico deben elegirse considerando la minimización de accidentes potenciales, como fugas, explosiones e incendios, buscando una mayor seguridad laboral y ambiental.

3.2. Evaluación de los 12 principios en la industria de producción de hidrógeno

En base a los 12 principios de química verde y a toda la información referente a los métodos de producción de hidrógeno se puede realizar una evaluación preliminar del nivel de sostenibilidad que cada proceso posee de acuerdo a la cantidad de principios que aplican en toda su etapa productiva. Los resultados de esta evaluación se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Evaluación los 12 principios de química verde a cada proceso de producción de hidrógeno con asignación positiva (S), negativa (N) o sin aplicación (-).

Proceso	Principio												Total	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	(S)	(N)
Reformado de metano con vapor	N	N	N	S	S	N	N	S	S	N	-	-	4	6
Oxidación parcial	N	N	N	S	S	N	N	S	S	N	-	-	4	6
Reformado autotérmico	N	N	N	S	S	N	N	S	S	N	-	-	4	6
Pirólisis de hidrocarburos	N	N	N	S	S	N	N	S	S	S	-	-	5	5
Gasificación de carbón	N	N	N	S	S	N	N	S	N	N	-	-	3	7
Electrólisis	S	N	S	S	S	S	S	S	S	S	-	-	8	1
Termólisis del agua	S	N	S	S	S	N	S	S	-	S	-	-	7	2
Fotocatálisis del agua	S	N	S	S	S	S	S	S	-	S	-	-	8	1
Gasificación de biomasa	N	N	N	S	S	N	S	S	N	N	-	-	4	5
Pirólisis de biomasa	N	N	N	S	S	N	S	S	S	N	-	-	5	5
Fermentación oscura	S	N	S	S	S	S	S	S	S	N	-	S	9	3
Fotofermentación	S	N	S	S	S	S	S	S	S	S	-	S	10	2
Biofotólisis	S	N	S	S	S	S	S	S	S	S	-	S	10	2

De forma general se observa que los procesos que cumplen con la mayoría de los principios son aquellos que utilizan recursos renovables como materia prima, operan a condiciones estándar y generan menos compuestos como residuos. Por otro lado, los procesos más utilizados comercialmente, el reformado de metano y la gasificación de carbón, son los que menos principios satisfacen según los criterios de análisis. Además, los procesos de gasificación y pirólisis de la biomasa tampoco han obtenido un resultado favorable pese a utilizar un recurso renovable como fuente de materia prima. Sin

embargo, se debe considerar que son métodos que operan a temperaturas altas y generan más residuos que otros procesos que también utilizan biomasa^{62, 65}.

El proceso de evaluación y asignación se realizó en base a la información desarrollada a lo largo de este trabajo de investigación y centrándose en el hidrógeno como producto principal de todos los procesos estudiados. En este sentido, no se realizó una asignación respecto al principio 11, pues el monitoreo en tiempo real para evitar peligros en la síntesis, no es una condición que obedezca a los procesos de producción en sí, sino que es una práctica que puede implementar cada compañía que produzca hidrógeno, por lo que la información es limitada y no se pueden realizar generalizaciones. Esta misma premisa aplica al principio 12, pues la prevención de accidentes durante la síntesis de hidrógeno no depende del método que se utilice, sino del control y la seguridad de cada empresa. No obstante, este principio sí se puede asignar de manera positiva a los procesos fermentativos, pues operan a condiciones estándar y mediante procesos naturales, por lo que la posibilidad de que ocurran accidentes es prácticamente nula. Los principios 4, 5 y 8 se asignaron positivamente a todos los procesos porque estos evalúan la toxicidad del producto, el uso de disolventes, y el uso de derivados en la síntesis, respectivamente, los cuales son criterios que no aplican a la industria de hidrógeno. Estas observaciones muestran que, a pesar de que los 12 principios se apliquen de manera general para cualificar la sostenibilidad de un proceso químico, la asignación de cada criterio está supeditado a la interpretación y la forma de analizar del evaluador. Por ejemplo, respecto al proceso de oxidación parcial, se consideró que el método utiliza catalizadores que aumentan la selectividad y eficiencia de síntesis, y se le asignó un criterio positivo para el principio 9, pero esto es una aplicación adicional que en la práctica no siempre se implementa. De igual manera, para el proceso de pirólisis de

hidrocarburos se realizó la evaluación respecto al método catalítico porque es el más utilizado en la industria, pero la pirólisis como tal también posee otras alternativas⁴⁰. Asimismo, no se ha considerado que algunos procesos implementan tecnologías de almacenamiento de gases de efecto invernadero que ayudan a minimizar su huella de carbono o los métodos de purificación mediante los que se pueden aislar los subproductos para fines comerciales, reduciendo su grado de contaminación por la menor generación de residuos. Estas consideraciones demuestran que este tipo de evaluaciones pueden ser muy subjetivas y limitadas por la falta de información o especificidad que se aplique.

La simpleza de la evaluación tampoco permite discernir qué proceso es más o menos sostenible para aquellos procesos que cumplan con un mismo número de principios, como lo son el RMV, OP y el RAT. Comparativamente se conoce que el RMV es el proceso que mayores cantidades de CO₂ produce, por lo que si se realiza una generalización se podría mencionar que es el proceso menos sostenible. Sin embargo, no solo el nivel de CO₂ producido es un indicador de contaminación, sino también la generación de otros gases tóxicos como el HCN o H₂S que se generan en los procesos de gasificación. Bajo estas consideraciones, surge la necesidad de implementar una metodología que nos permita evaluar el nivel de sostenibilidad de un proceso preservando el enfoque de química verde, pero basándose en datos empíricos y específicos.

4. COMPARATIVA GLOBAL DE LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La evaluación preliminar de los 12 principios de química verde en base a los procesos de producción de hidrógeno muestra un patrón claro. Los procesos que parten de una misma materia prima cumplen con un número semejante de principios, por lo que, en conjunto, se puede establecer cuáles de las metodologías son menos sostenibles. Así, aquellos que emplean recursos orgánicos fósiles son los menos sostenibles, pues en promedio solo cumplen con 4 principios, destacando a la pirólisis que cumple con 5 de ellos debido a que es el único método que no produce gases de efecto invernadero, sino carbón. Los métodos de electrosíntesis que emplean agua como fuente de hidrógeno son más favorables en términos de sostenibilidad, pues cumplen con un promedio de 8 principios, exceptuando la termólisis que cumple con 7 debido a que se requieren altas temperaturas (condiciones no estándar) para poder descomponer el agua en hidrógeno⁵⁴.

Los métodos de síntesis que emplean biomasa y funcionan con procesos naturales son los que más destacan, pues cumplen con 10 principios, el máximo valor determinado en la evaluación preliminar, con excepción de la fermentación oscura que no satisface el principio número 10 referente a la subproducción de compuestos inocuos para los seres humanos y la naturaleza, pues se generan H₂S y CO₂ en cantidades pequeñas⁶⁶. La gasificación y pirólisis de la biomasa son dos procesos con sostenibilidad equiparable a los métodos que emplean recursos fósiles porque operan a condiciones no estándar y también producen subproductos nocivos y contaminantes.

Para poder cuantificar el grado de sostenibilidad de un determinado proceso bajo los criterios de la química verde es necesario relacionar cada uno de sus principios con parámetros cuantitativos que se puedan obtener directa o indirectamente. Una variable común para todos los procesos que se ha reportado en la literatura es la eficiencia de la producción, que cuantifica en porcentaje el rendimiento del hidrógeno generado. Este parámetro se puede relacionar con los principios 1 y 2 respecto a la prevención y economía atómica. Una mayor eficiencia implica una menor generación de subproductos, de modo que se minimiza la cantidad de residuos que posteriormente deben ser tratados. No obstante, bajo este criterio no se puede realizar una comparación de todos los procesos porque cada uno de ellos tiene características que pueden resultar positivas dependiendo del tipo de principio que se aplique para su evaluación. Sin embargo, sí se pueden comparar procesos similares en los que la eficiencia es lo más destacable, como en los métodos que utilizan recursos fósiles para la producción de hidrógeno. Dado que ellos no cumplen con la mayoría de principios, en su conjunto se puede usar el criterio de eficiencia como una opción preliminar de comparación. De esta forma, a partir de los datos de la Tabla 5 se tiene que la mayor eficiencia la puede alcanzar el proceso de reformado de metano, con valores de hasta 85%, seguido de la oxidación parcial y el reformado autotérmico que pueden alcanzar el 75%, mientras que los menores rendimientos se logran para la gasificación de carbón y la pirólisis de hidrocarburos con un 60 y 50%, respectivamente⁷⁹. En base a esta consideración, el proceso más sostenible de los 5 analizados sería el reformado de vapor porque genera una menor cantidad de residuos. Sin embargo, esta premisa corresponde a uno solo de los criterios, por lo que hay que considerar más parámetros para generar valores numéricos cuya suma nos permita obtener un valor de cuantificación para el grado de sostenibilidad teniendo en cuenta criterios equivalentes para todo el conjunto. Por ejemplo, respecto a la generación

de un subproducto en específico sería necesario conocer los equivalentes de CO₂ producidos por cada equivalente de hidrógeno, pues este parámetro se puede relacionar con el principio 3 que hace referencia a las sustancias con toxicidad ambiental. Con la adición de este criterio otros procesos tienen ventaja frente al reformado de metano porque es el método que más CO₂ produce²⁸. De igual forma se podría aumentar la precisión de la cuantificación si también se considera la formación de otros gases nocivos que se producen en menor cantidad como el H₂S, por lo que el proceso de gasificación de carbón reduciría su nivel de sostenibilidad debido a que es el método que más subproductos de este tipo genera⁴⁴.

Otro aspecto importante entre los procesos a partir de recursos fósiles son las condiciones operacionales. Tanto la temperatura de trabajo como la presión o la posibilidad de usar sistemas de retroalimentación de calor se pueden utilizar como variables que generen un valor de eficiencia energética, el cual se puede emplear para parametrizar cuantitativamente el principio 6. Bajo este criterio la gasificación de carbón tendría la ventaja respecto a los otros, pues es un método que puede emplear los gases que produce para proveer de energía al sistema de reacción. Por el contrario, la oxidación parcial utiliza las más altas temperaturas entre los 5 procesos que emplean recursos fósiles, por lo que su grado de sostenibilidad se reduciría. Por último, la mayoría de estos procesos emplea catalizadores a base de níquel, con eficiencia variable, cuya selectividad y rendimiento también se pueden emplear para cuantificar el principio 9 referente a catálisis.

El gran problema de tratar de relacionar los principios con las variables numéricas es que los datos necesarios para dicha asignación no se encuentran disponibles en la

literatura debido a que el proceso está en etapa incipiente de desarrollo o porque son magnitudes variables que no pueden ser reportadas por trabajos de investigación aislados, sino por las empresas que aplican los métodos de producción analizados para generar hidrógeno. Además, de los datos que sí se pueden encontrar en la literatura, solo se muestran para algunos procesos, por lo que no se podrían integrar en una metodología de cuantificación que busque obtener valores para comparar todos los procesos. Este es el caso de algunos índices, por ejemplo, el potencial del calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés) y el potencial de acidificación (AP, por sus siglas en inglés), que miden los kilogramos de CO₂ y SO₂ que se generan, respectivamente, por cada kilogramo de hidrógeno producido. Un estudio muestra los valores de estos índices para algunos procesos de producción de hidrógeno, los cuales se muestran en la Figura 20.

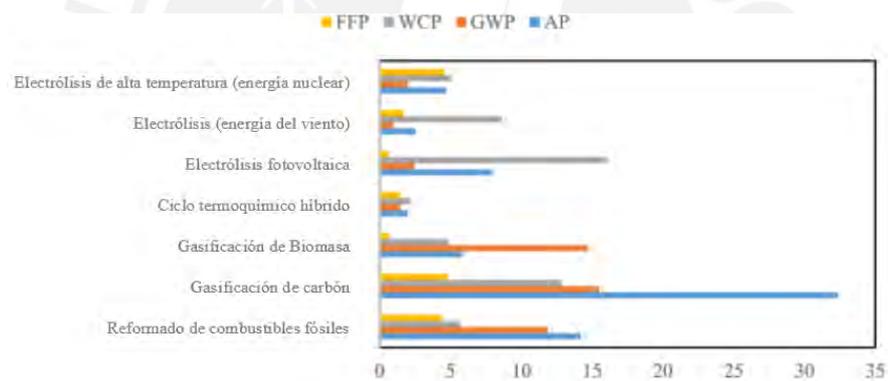


Figura 20: Potencial de calentamiento global (GWP) y potencial de acidificación (AP) para diferentes métodos de producción de hidrógeno (Adaptado de Norouzi)⁸⁰.

La introducción de estos índices nos permite comparar los procesos representativos de cada fuente de materia prima. De acuerdo al potencial de calentamiento global tanto el método gasificación de biomasa como el de carbón, emiten comparativamente mayor cantidad de CO₂ que el proceso de reformado, por lo que en términos de residuos nocivos para el medio ambiente referente al principio 3, los procesos de gasificación son mucho menos sostenibles que otros procesos que emplean fuentes

fósiles. Además, la gasificación del carbón muestra un potencial de acidificación muy superior a los demás por la cantidad de productos sulfurados que produce, lo cual también reduce su grado de sostenibilidad según el principio 3. Disponer de más valores numéricos como los índices presentados nos permite integrar más parámetros que en conjunto representen de forma más precisa las descripciones literales de los doce principios de química verde. En este sentido, para obtener datos que no se reportan directamente en la literatura, una alternativa es recrear los procesos de síntesis a escala de laboratorio para poder registrar los valores empíricos relevantes de cada proceso. Estos valores se pueden integrar a una metodología de cálculo que permita obtener un valor numérico con el que se pueda cuantificar el grado de sostenibilidad de un determinado proceso. No obstante, otra alternativa más eficiente en términos de inversión de tiempo y recursos es la simulación computacional de procesos industriales que permitan predecir o determinar las variables necesarias para la cuantificación de la sostenibilidad. La simulación es una práctica que se emplea comúnmente para buscar formas de optimizar los procesos de plantas específicas de producción de hidrógeno⁷⁹. Además, es un sistema que ofrece mayor flexibilidad pues se pueden evaluar criterios adicionales inherentes a los métodos de producción de hidrógeno como el almacenamiento de carbono y los procesos de purificación del hidrógeno producido⁸⁰. De esta manera, no solo se pueden recrear las condiciones básicas de un proceso industrial convencional, sino que también se puede modificar determinados parámetros en la simulación que nos permita establecer las condiciones adecuadas para mejorar el nivel de sostenibilidad de los procesos.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La evaluación de los 12 principios de química verde para los procesos de producción de hidrógeno estudiados muestra que el grado de sostenibilidad en función al número de principios que cumplen es semejante para los procesos que emplean una misma fuente como materia prima. Así, los métodos que emplean recursos fósiles en general cumplen con solo 4 principios, mientras que los métodos de electrosíntesis satisfacen 8 de los mismos, con ligeras excepciones en ambos casos como la gasificación del carbón y la termólisis del agua, que cumplen con un principio menos que sus procesos análogos. Esta diferencia resalta que las condiciones operativas de temperatura y presión, así como la generación de residuos son dos aspectos importantes al momento de evaluar la sostenibilidad. Esta premisa demuestra también por qué la gasificación y la pirólisis de la biomasa no satisfacen la mayoría de los principios pese a ser procesos que emplean como materia prima un recurso renovable.

La industria de producción de hidrógeno basada en fuentes no renovables ha demostrado ser la menos sostenible en términos de los criterios de química verde. Solo logra satisfacer 4 de los 12 criterios y estos no son exclusivos de este tipo de procesos, pues los 4 aplican satisfactoriamente para todos los métodos evaluados. Sus mayores ventajas son las altas eficiencias que alcanzan a costos de operación mucho más bajos, por lo que han logrado consolidarse como el sector industrial principal para la producción de hidrógeno, pese a los residuos contaminantes secundarios que genera. No obstante, es importante resaltar que una adecuada gestión de estos residuos mejoraría el nivel de sostenibilidad de estos procesos.

En base al análisis realizado, se puede concluir que los métodos de obtención de hidrógeno mediante electrosíntesis son los más favorables en términos eficiencia y generación de residuos, pues son los que menos compuestos nocivos y contaminantes generan, mientras logran un rendimiento medio del 50% alcanzado principalmente por la electrólisis del agua, por lo que este proceso es la alternativa más sostenible a nivel industrial (su principal limitante es la electricidad proveniente de fuentes renovables).

A su vez, se destaca que los procesos de producción de hidrógeno basados en mecanismos biológicos son los que más principios cumplen, llegando al máximo de 10 que sobresale de todos los procesos estudiados. Además, a pesar de no tener rendimientos altos, los métodos biológicos que producen hidrógeno también son alternativas a considerar como una fuente de hidrógeno pasiva, pues requieren condiciones naturales para operar y pueden servir como un sistema de gestión de residuos de biomasa.

En este trabajo se ha analizado el grado de sostenibilidad de cada método de producción de hidrógeno y se ha logrado discernir comparativamente cuáles de los procesos son más sostenibles. Sin embargo, la evaluación realizada puede resultar ambigua porque se basa en descripciones literales sujetas a la interpretación y criterio del evaluador. La alternativa es desarrollar una metodología de cuantificación versátil que permita relacionar los principios de química verde con valores numéricos para poder realizar una comparación más sofisticada. Para ello es necesario disponer de datos que nos permitan cuantificar variables relacionadas a la sostenibilidad como las cantidades de gases de efecto invernadero que se producen por equivalente de hidrógeno o la eficiencia energética, de modo que la suma del conjunto de variables nos dé un resultado que sirva para establecer un grado de sostenibilidad cuantitativo.

En este sentido, mientras más parámetros se incorporen como variables, mayor será la precisión de la evaluación cuando se busque comparar un proceso de producción con otro. Los datos necesarios por ahora se encuentran de manera limitada en la literatura, por lo que este trabajo sirve como precedente para desarrollar una futura investigación que permita obtener las mismas variables de interés para todos los procesos estudiados. Este objetivo se puede facilitar con la implementación de métodos computacionales, simulaciones o recreaciones a escala de laboratorio de los procesos de producción, debido a que requieren menos recursos y se pueden desarrollar en un periodo de tiempo más corto que un proceso industrial.

6. REFERENCIAS

- 1) IPCC (2021): Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press. In Press.
- 2) Solomon, S., Plattner, G. K., Knutti, R., & Friedlingstein, P. (2009). Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proceedings of the national academy of sciences*, 106(6), 1704-1709.
- 3) Ritchie, H., & Roser, M. (2020) - "CO₂ and Greenhouse Gas Emissions". Publicado online en OurWorldInData.org. Recuperado de: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> [Recurso Online]
- 4) Cimenti, M., & Hill, J. M. (2009). Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: challenges for the selection of alternative anodes. *Energies*, 2(2), 377-410.
- 5) Van Renssen, S. (2020) "The hydrogen solution?." *Nature Climate Change* 10, no. 9: 799-801.
- 6) Züttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., & Friedrichs, O. (2010). Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923), 3329-3342.

- 7) Mansilla, C., Bourasseau, C., Cany, C., Guinot, B., Le Duigou, A., & Lucchese, P. (2018). Hydrogen applications: Overview of the key economic issues and perspectives. *Hydrogen Supply Chains*, 271-292.
- 8) Smith, R., Zhang, N., & Zhao, J. (2012). Hydrogen integration in petroleum refining. *Chemical Engineering Transactions*, 29, 1099-1104.
- 9) Baltrusaitis, J. (2017). Sustainable ammonia production: 9527-9527.
- 10) Energy Transition Institute (2020): Hydrogen applications and bussiness models. Recuperado de: <https://www.energy-transition-institute.com/hydrogen/download> [Recurso Online].
- 11) Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., & Ouyang, M. (2013). A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *Journal of power sources*, 226, 272-288.
- 12) Manoharan, Y., Hosseini, S. E., Butler, B., Alzahrani, H., Senior, B. T. F., Ashuri, T., & Krohn, J. (2019). Hydrogen fuel cell vehicles; current status and future prospect. *Applied Sciences*, 9(11), 2296.
- 13) Mansilla, C., Bourasseau, C., Cany, C., Guinot, B., Le Duigou, A., & Lucchese, P. (2018). Hydrogen applications: Overview of the key economic issues and perspectives. *Hydrogen Supply Chains*, 271-292.
- 14) Patel, S. (2020). How Much Will Hydrogen-Based Power Cost?. Publicado online en Powermag.com. Recuperado de: <https://www.powermag.com/how-much-will-hydrogen-based-power-cost/> [Recurso Online].
- 15) National Hydrogen Association. (2010). The history of hydrogen. *United States Department of Energy: Washington, DC, USA*.
- 16) Zivar, D., Kumar, S., & Foroozesh, J. (2021). Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45), 23436-23462.
- 17) Hassan, I. A., Ramadan, H. S., Saleh, M. A., & Hissel, D. (2021). Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111311-111338.
- 18) Von Colbe, J. B., Ares, J. R., Barale, J., Baricco, M., Buckley, C., Capurso, G., ... & Dornheim, M. (2019). Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives. *international journal of hydrogen energy*, 44(15), 7780-7808.
- 19) Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., & Popoola, O. M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 44(29), 15072-15086.

- 20) Cheng, H. M., Yang, Q. H., & Liu, C. (2001). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 39(10), 1447-1454.
- 21) Liu, W., Zuo, H., Wang, J., Xue, Q., Ren, B., & Yang, F. (2021). The production and application of hydrogen in steel industry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(17), 10548-10569.
- 22) Tashie-Lewis, B. C., & Nnabuife, S. G. (2021). Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy-A Technology Review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100172-100191.
- 23) Khasawneh, H., Saidan, M. N., & Al-Addous, M. (2019). Utilization of hydrogen as clean energy resource in chlor-alkali process. *Energy Exploration & Exploitation*, 37(3), 1053-1072
- 24) Okolie, J. A., Patra, B. R., Mukherjee, A., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2021). Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(13), 8885-8905.
- 25) Howarth, R. W., & Jacobson, M. Z. (2021). How green is blue hydrogen?. *Energy Science & Engineering*, 9(10), 1676-1687.
- 26) Jacobs, T. (2021). Understanding the Barriers to Offshore Green-Hydrogen Production. *Journal of Petroleum Technology*, 73(10), 31-34.
- 27) Ren, X., Dong, L., Xu, D., & Hu, B. (2020). Challenges towards hydrogen economy in China. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(59), 34326-34345.
- 28) Acar, C., & Dincer, I. (2019). Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of cleaner production*, 218, 835-849.
- 29) Antonini, C., Treyer, K., Streb, A., van der Spek, M., Bauer, C., & Mazzotti, M. (2020). Hydrogen production from natural gas and biomethane with carbon capture and storage—A techno-environmental analysis. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(6), 2967-2986.
- 30) Matzen, M. J., Alhajji, M. H., & Demirel, Y. (2015). Technoeconomics and sustainability of renewable methanol and ammonia productions using wind power-based hydrogen. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 5, 1000128-1000140.
- 31) Liu, K., Song, C., & Subramani, V. (2010). *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. John Wiley & Sons.
- 32) Asgari, M., Anisi, H., Mohammadi, H., & Sadighi, S. (2014). Designing a commercial scale pressure swing adsorber for hydrogen purification. *Pet. Coal*, 56(5), 552-561.

- 33) Fakeeha, A., Ibrahim, A. A., Aljuraywi, H., Alqahtani, Y., Alkhodair, A., Alswaidan, S., ... & Al-Fatesh, A. S. (2020). Hydrogen production by partial oxidation reforming of methane over Ni catalysts supported on high and low surface area alumina and zirconia. *Processes*, 8(5), 499.
- 34) Linde Engineering (2021). Partial oxidation. Recuperado de:
https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/partial_oxidation/index.html [Recurso Online].
- 35) Puolakka, K. J., & Krause, A. O. I. (2007). Combined CO₂ reforming and partial oxidation of fuel compounds. *Catalysis letters*, 116(3), 87-93.
- 36) Garche, J., Dyer, C. K., Moseley, P. T., Ogumi, Z., Rand, D. A., & Scrosati, B. (Eds.). (2013). *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Newnes.
- 37) Voitic, G., Pichler, B., Basile, A., Iulianelli, A., Malli, K., Bock, S., & Hacker, V. (2018). Hydrogen production. In *Fuel Cells and Hydrogen* (pp. 215-241). Elsevier.
- 38) Sengupta, P. (2020). Refractories for Syngas Manufacturing. In *Refractories for the Chemical Industries* (pp. 149-171). Springer, Cham.
- 39) Abánades, A., Rubbia, C., & Salmieri, D. (2012). Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking. *Energy*, 46(1), 359-363.
- 40) Daliah, R. (2021). Technology landscape: key players in methane pyrolysis. Recuperado de:
<https://www.luxresearchinc.com/blog/technology-landscape-key-players-in-methane-pyrolysis> [Recurso Online].
- 41) Msheik, M., Rodat, S., & Abanades, S. (2021). Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis. *Energies*, 14(11), 3107.
- 42) Sánchez-Bastardo, N., Schlögl, R., & Ruland, H. (2021). Methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: A potential bridge technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(32), 11855-11881.
- 43) Bakhtyari A., Makarem M.A., Rahimpour M.R. (2018). Hydrogen Production Through Pyrolysis. In: Meyers R. (eds) *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Springer, New York, NY.
- 44) Stiegel, G. J., & Ramezan, M. (2006). Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology*, 65(3-4), 173–190.

- 45) Kaplan, R., & Kopacz, M. (2020). Economic conditions for developing hydrogen production based on coal gasification with carbon capture and storage in Poland. *Energies*, 13(19), 5074.
- 46) Midilli, A., Kucuk, H., Topal, M. E., Akbulut, U., & Dincer, I. (2021). A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(50), 25385–25412.
- 47) Abed, J. (2017). Characterization and Modification of Solar Energy Water Splitting Material for Storable Fuel Generation. Khalifa University.
- 48) Millet, P. (2015). Hydrogen production by polymer electrolyte membrane water electrolysis. In *Compendium of hydrogen energy*. Woodhead Publishing.
- 49) Rashid, M. D., Al Mesfer, M. K., Naseem, H., & Danish, M. (2015). Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 4, 2249-8958.
- 50) Mustain, W. E., & Kohl, P. A. (2020). Improving alkaline ionomers. *Nature Energy*, 5(5), 359-360.
- 51) Ursua, A., Gandia, L. M., & Sanchis, P. (2011). Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410-426.
- 52) Pashaei, A., Balouji, E., & Rahnama, A. (2014). Hydrogen production with water electrolysis method to use in fuel cell for electricity generation. In *4th Conference on Emerging Trends in Energy Conservation*.
- 53) Marsidi, M. (2021). Solid-Oxide Electrolysis. Recuperado de: <https://energy.nl/en/factsheet/solid-oxide-electrolysis/> [Recurso Online].
- 54) Tsutsumi, A. (2009). Thermodynamics of water splitting. *Energy Carriers and Conversion Systems (EOLSS)*, 1, 136-145.
- 55) Tee, S. Y., Win, K. Y., Teo, W. S., Koh, L. D., Liu, S., Teng, C. P., & Han, M. Y. (2017). Recent progress in energy-driven water splitting. *Advanced science*, 4(5), 1600337.
- 56) Maeda, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12(4), 237-268.
- 57) Vozniuk, O., Tanchoux, N., Millet, J. M., Albonetti, S., Di Renzo, F., & Cavani, F. (2019). Spinel mixed oxides for chemical-loop reforming: from solid state to potential application. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 178, pp. 281-302). Elsevier.

- 58) Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611.
- 59) Li, M., Luo, N., & Lu, Y. (2017). Biomass energy technological paradigm (BETP): trends in this sector. *Sustainability*, 9(4), 567.
- 60) Sikarwar, V. S., Zhao, M., Clough, P., Yao, J., Zhong, X., Memon, M. Z., ... & Fennell, P. S. (2016). An overview of advances in biomass gasification. *Energy & Environmental Science*, 9(10), 2939-2977.
- 61) Giaconia, A. (2014). Thermochemical production of hydrogen. *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, 263–280.
- 62) Sikarwar, V. S., Zhao, M., Clough, P., Yao, J., Zhong, X., Memon, M. Z., ... & Fennell, P. S. (2016). An overview of advances in biomass gasification. *Energy & Environmental Science*, 9(10), 2939-2977.
- 63) Wang, G., Dai, Y., Yang, H., Xiong, Q., Wang, K., Zhou, J., ... & Wang, S. (2020). A review of recent advances in biomass pyrolysis. *Energy & Fuels*, 34(12), 15557-15578.
- 64) Zaman, C. Z., Pal, K., Yehye, W. A., Sagadevan, S., Shah, S. T., Adebisi, G. A., ... & Johan, R. B. (2017). *Pyrolysis: a sustainable way to generate energy from waste*. IntechOpen.
- 65) Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., & Ashrafur, S. M. (2018). An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*, 11(11), 3115.
- 66) Rea, J. (2014). *Kinetic Modeling and experimentation of anaerobic digestion* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- 67) Cardoso, V., Romão, B. B., Silva, F. T., Santos, J. G., Batista, F. R., & Ferreira, J. S. (2014). Hydrogen production by dark fermentation. *Chem Eng Trans*, 38, 481-486.
- 68) Kamran, M. (2021). Fuel cell. In *Renewable energy conversion systems*. Academic Press.
- 69) Rizwan, M., Shah, S. H., Mujtaba, G., Mahmood, Q., Rashid, N., & Shah, F. A. (2019). Ecofuel feedstocks and their prospect. In *Advanced Biofuels*. Woodhead Publishing.
- 70) Androga, D. D., Özgür, E., Eroglu, I., Gündüz, U., & Yücel, M. (2012). Photofermentative hydrogen production in outdoor conditions. *Hydrogen energy challenges and perspectives*. In Tech, 77-120.
- 71) Dalena, F., Senatore, A., Tursi, A., & Basile, A. (2017). Bioenergy production from second-and third-generation feedstocks. In *Bioenergy Systems for the Future* (pp. 559-599). Woodhead Publishing.
- 72) Singh, V., & Das, D. (2019). Potential of hydrogen production from biomass. *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, 3, 123-164.

- 73) Oh, Y. K., Raj, S. M., Jung, G. Y., & Park, S. (2013). *Biohydrogen: Chapter 3. Metabolic Engineering of Microorganisms for Biohydrogen Production*. Elsevier Inc.
- 74) Bhandari, R., & Shah, R. R. (2021). Hydrogen as energy carrier: Techno-economic assessment of decentralized hydrogen production in Germany. *Renewable Energy*, 177, 915–931.
- 75) Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611.
- 76) Zimmerman, J. B., Anastas, P. T., Erythropel, H. C., & Leitner, W. (2020). Designing for a green chemistry future. *Science*, 367(6476), 397–400.
- 77) Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Green chemistry. *Frontiers*, 640, 1998-2041.
- 78) Norouzi, N. (2022). Hydrogen production in the light of sustainability: A comparative study on the hydrogen production technologies using the sustainability index assessment method. *Nuclear Engineering and Technology*, 54(4), 1288-1294.
- 79) Chehade, A. M. E. H., Daher, E. A., Assaf, J. C., Riachi, B., & Hamd, W. (2020). Simulation and optimization of hydrogen production by steam reforming of natural gas for refining and petrochemical demands in Lebanon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(58), 33235-33247.
- 80) Ahmad, M. M., Abrar, I., Suzana, Y., & Sabil, K. M. (2011). Simulation of oxygen-steam gasification with CO₂ adsorption for hydrogen production from empty fruit bunch. *Journal of Applied Sciences*, 11(12), 2171-2178.