
Abriendo los cuellos de botella de la economía del hidrógeno: Estudios de Almacenamiento y Factibilidad



TESIS DOCTORAL

Agustín Sigal



Mayo 2015



Abriendo los cuellos de botella de la economía del hidrógeno: Estudios de Almacenamiento y Factibilidad. Por Agustín Sigal. Se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons AtribuciónNoComercialSinDerivadas 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/argentina/).

**Abriendo los cuellos de botella de la
economía del hidrógeno:
Estudios de Almacenamiento y Factibilidad**

Memoria para optar al título de Doctor en Física
Agustín Sigal

Dirigida por el Doctor
Ezequiel P.M. Leiva

**Facultad de Matemática, Astronomía y Física
Universidad Nacional de Córdoba**

Mayo 2015

*A mi Negra,
compañera de mi vida.
El mismo sol, la misma patria.*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiese sido posible sin la motivación, la colaboración, las enseñanzas y la orientación de dos personas a las que les debo el entusiasmo que me acompañó durante todo el desarrollo de esta carrera de doctorado: Ezequiel Leiva y Ramiro Rodríguez. No sólo es un agradecimiento formal vinculado a la predisposición y a las excelentes recomendaciones y sugerencias, sino que también se funda en el optimismo, la manera complaciente de trabajar que me transmitieron durante las horas de trabajo y, fundamentalmente, sus invalorable calidades humanas. Ellos me introdujeron en esta área de investigación que considero, además de apasionante, indispensable para los tiempos venideros.

Tampoco hubiese sido posible este proyecto sin las condiciones de posibilidad establecidas por un Estado nacional presente que, después de décadas, apuntala y respalda la investigación, la innovación, la ciencia y la técnica en nuestro país, como parte de un modelo inclusivo de crecimiento y como herramienta estratégica de construcción de futuro.

Quiero agradecer también a todos los amigos y compañeros del Departamento de Matemática y Física de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física, y de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, con los cuales realizamos colaboraciones y discutimos los proyectos y resultados que forman parte de este trabajo. En particular a: Mariana Rojas, Marcos Villarreal, Guillermina Luque, Patricio Vélez, Daniel Barraco, Iván Berdakin, Marcela Cioccale. También reconocer a mis compañeros, a mis amigos, a mis viejos, hermanos y familiares, a Naty que me acompañó y me apoyó desde el principio en este proyecto.

La beca y los proyectos que me permitieron desarrollar este plan de trabajo están financiados por la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Córdoba. La Facultad de Matemática, Astronomía y Física aportó el lugar de trabajo y un marco institucional y académico inmejorable para el desarrollo de las tareas.

RESUMEN

El contexto ambiental y energético mundial de la actualidad se caracteriza por difíciles e inciertas realidades que podrían agravarse de manera crítica en un futuro no muy lejano [1]. El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles convencionales, los impactos ambientales e inestabilidades socioeconómicas y políticas que éstos encarnan, la fuerte dependencia que se generan con los mismos, el crecimiento de la demanda de energía, la necesidad urgente de reducir la emisión de gases de efecto invernadero son algunas de estas circunstancias que no son ajenas a nuestro país [2].

Esta situación alienta, desde hace algunas décadas, el interés por investigaciones, desarrollos y aplicaciones alternativas a las de uso convencional en el sector energético. En este sentido, las tendencias actuales comprenden el desarrollo de fuentes sustentables de energía y vectores energéticos o combustibles asociados a las mismas. Las nuevas tecnologías y recursos podrían permitirle al país mantener el consumo per cápita, ganar soberanía energética, generar un mayor alcance de la oferta de energía hacia una población careciente aún hoy en día de ella y mitigar el alto impacto sobre el medio ambiente. Uno de estos combustibles alternativos, no primario, es el hidrógeno, sustancia factible de almacenamiento, transporte, distribución y consumo. Actualmente, se están llevando a cabo acciones concretas a nivel internacional para el aprovechamiento de este combustible. Con la participación de los sectores público y privado, se están desarrollando estrategias de investigación que contribuirán de manera decisiva a una modificación de la producción y uso de la energía [3].

La vía limpia privilegiada para la producción de hidrógeno es la electrólisis del agua, para lo cual se necesita electricidad. Idealmente, sería deseable que ésta proviniese de fuentes de energía sustentables, tales como la energía eólica y la energía solar fotovoltaica. La producción de hidrógeno a partir de recursos eólicos es la que presenta, al día de hoy, el costo más bajo entre las que emplean recursos renovables.

En este marco, el objetivo general de la presente tesis de doctorado es realizar aportes y generar conocimientos que intenten sortear las dificultades para el desarrollo de una economía de hidrógeno en Argentina [4]. Por un lado, se realizan análisis de factibilidad técnica, económica y ambiental ligados a la producción de hidrógeno a partir de recursos renovables (hidrógeno renovable), así como también vinculados al transporte, la distribución y a los usos posibles del hidrógeno en la República Argentina. Sobre este eje de estudio cabe mencionar que, en esta tesis, por primera vez se desarrolla un mapa nacional de hidrógeno renovable a partir de las bases de datos de recursos renovables disponibles en el país. Se analiza la magnitud de los resultados comparándolos con el consumo anual de combustibles fósiles en el sector transporte.

Por otro lado, en otra línea de abordaje, se desarrollan estudios de almacenamiento de hidrógeno sobre materiales carbonosos [5]. Este último punto, es decir el almacenamiento efectivo y de bajo costo de hidrógeno, representa uno de los

cuellos de botella fundamentales para el avance de aplicaciones móviles impulsadas por celdas de combustible de hidrógeno, o por motores de combustión interna alimentados con hidrógeno puro o mezclas de hidrógeno con gas natural [6]. Sobre esta parte de la tesis, es preciso resaltar los resultados inéditos obtenidos en relación a la interferencia del oxígeno sobre superficies gráficas dopadas con metales. Se demuestra que el oxígeno obstruye los sitios metálicos preferenciales de adsorción de hidrógeno, bloqueándolos y, en algunos casos, oxidándolos de modo irreversible. En términos energéticos, se encuentra que los decorados metálicos más prometedores son el níquel, el paladio y el platino. Sin embargo, incluso en estos casos se encuentra que la presión parcial de oxígeno debe reducirse a niveles de ultra-alto vacío para permitir un almacenamiento eficiente de hidrógeno en este tipo de materiales. Estos hallazgos identifican la interferencia de oxígeno presente en el aire como un obstáculo fundamental para la adsorción de hidrógeno sobre superficies carbonosas híbridas.

Palabras clave: Hidrógeno, Vectores energéticos, Energías sustentables.

Clasificación del trabajo: PACS 88.80.-q: Energy delivery and storage

CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	5
RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIONES.....	13
1.1. Desafíos ambientales y energéticos	13
1.2. La matriz energética mundial	14
1.2.1. La teoría de Hubbert y la crisis del petróleo.....	16
1.2.2. Energías sustentables	19
1.2.3. Almacenamiento de energía	22
1.3. La economía del hidrógeno.....	23
1.3.1. Transición hacia una economía del hidrógeno	25
1.3.2. Innovaciones disruptivas	28
1.4. Producción y utilización de hidrógeno	29
1.4.1. Hidrógeno como vector energético.....	29
1.4.1.1. Vectores energéticos y energías primarias	31
1.4.2. Producción convencional de hidrógeno.....	32
1.4.3. Producción electrolítica de hidrógeno	33
1.5. Almacenamiento de hidrógeno	35
1.5.1. Almacenamiento convencional de hidrógeno.....	37
1.5.1. Almacenamiento en hidruros metálicos	38
1.5.2. Almacenamiento en materiales carbonosos.....	39
1.5.2.1. Mecanismos de adsorción	39
1.5.2.2. Tipos de materiales carbonosos.....	41
1.6. Transporte y distribución de hidrógeno	48
1.6.1. Hidrógeno gaseoso	49
1.6.1.1. Gasoductos	49
1.6.1.2. Por carreteras.....	50
1.6.2. Hidrógeno líquido.....	50
1.6.3. Portadores de hidrógeno	51
1.6.4. Comparación de costos.....	51
1.7. Usos finales del hidrógeno.....	52
1.7.1. Celdas de combustible	52

1.7.2.	Motores de combustión interna	55
1.7.2.1.	Mezclas de GNC + H ₂ (HGNC).....	57
1.8.	Estado de situación en Argentina.....	58
1.8.1.	Matriz energética	59
1.8.2.	El GNC en Argentina	60
1.8.3.	Energías renovables	61
1.8.3.1.	Energía eólica.....	61
1.8.3.2.	Energía solar.....	64
1.8.3.3.	Energía a partir de la biomasa.....	65
1.8.3.4.	Marcos normativos y Programas nacionales.....	66
1.8.4.	Hidrógeno en Argentina	68
1.8.4.1.	Planta Experimental de Pico Truncado	68
1.8.4.2.	Planta de Hidrógeno HYCHICO.....	68
1.8.4.3.	Grupos de Investigación. PAE de Hidrógeno	69
1.8.4.4.	Marco normativo	70
1.8.4.5.	Prospectiva energética de hidrógeno.....	70
1.8.4.6.	Escenarios de hidrógeno en Argentina.....	71
2.	HERRAMIENTAS Y METODOLOGÍA.....	73
<i>Parte I.</i>	<i>ESTUDIOS DE FACTIBILIDAD.....</i>	<i>73</i>
2.1.	Prospectiva de hidrógeno en Argentina. Modelo LEAP.....	73
2.1.1.	Condiciones iniciales e hipótesis.....	75
2.1.2.	Introducción de hidrógeno en el sistema de gas natural.....	76
2.1.3.	Escenarios LEAP.....	77
2.2.	Sistemas de Información Geográfica (SIG).....	78
2.2.1.	SIG de recursos renovables e hidrógeno en Argentina – Bases de datos y Producción de hidrógeno.....	79
2.2.1.1.	Hidrógeno eólico.....	79
2.2.1.2.	Hidrógeno solar.....	80
2.2.1.3.	Hidrógeno a partir de biomasa	81
2.2.2.	SIG eólico en Córdoba, Argentina – Costos de producción y delivery de hidrógeno.....	82
2.2.2.1.	Bases de datos y mediciones de campo.....	84
2.2.2.2.	Extrapolación vertical y coeficiente de Hellmann	86
2.2.2.3.	Método de interpolación.....	87

2.2.2.4.	Producción de hidrógeno eólico.....	88
2.2.2.5.	Delivery de hidrógeno.....	89
2.2.2.6.	Optimización de rutas. Método CVRP.....	91
Parte II.	ESTUDIOS DE ALMACENAMIENTO	93
2.3.	Almacenamiento de hidrógeno. Estudios teóricos.....	93
2.3.1.	Cálculos a partir de primeros principios. Teoría DFT.....	93
2.3.2.	Modelo mecánico estadístico de adsorción competitiva.	98
2.3.3.	Simulaciones de Dinámica Molecular.....	100
2.3.4.	Modelo de ciclado de hidrógeno	102
3.	RESULTADOS	107
Parte I.	ESTUDIOS DE FACTIBILIDAD	107
3.1.	Hidrógeno para la sustitución progresiva de gas natural en Argentina: Escenarios de LEAP al 2060.	107
3.1.1.	Desafíos técnicos	107
3.1.2.	Beneficios ambientales	109
3.2.	Evaluación del potencial de producción de hidrógeno a partir de recursos renovables en Argentina.....	112
3.2.1.	Hidrógeno eólico	112
3.2.2.	Hidrógeno solar	112
3.2.3.	Hidrógeno a partir de biomasa.....	113
3.2.4.	Hidrógeno renovable. Comparación con el consumo de combustibles..	113
3.2.5.	Consumo de combustibles para transporte	114
3.2.6.	Potencial de producción de hidrógeno relativo al consumo de combustibles	115
3.2.7.	Consideraciones finales	116
3.3.	Estudio del recurso y factibilidad económica de la producción y <i>delivery</i> de hidrógeno eólico en la provincia de Córdoba, Argentina.....	118
3.3.1.	Nuevo mapa eólico para Córdoba	118
3.3.2.	Potencial para la producción de hidrógeno eólico.....	120
3.3.3.	Estimación de costos de <i>delivery</i> de hidrógeno	121
3.3.3.1.	Distribución.....	121
3.3.3.2.	Transmisión.....	122
3.3.3.3.	Delivery.....	123
3.3.3.4.	Mezclas HGNC	124

Parte II. ESTUDIOS DE ALMACENAMIENTO	125
3.4. Almacenamiento de hidrógeno sobre materiales carbonosos híbridos. Interferencia del oxígeno	125
3.4.1. Sistemas gráfiticos 2-d dopados con metales.	126
3.4.2. Ni, Pd y Pt: los mejores candidatos para emplear en la decoración de compuestos grafénicos adsorbentes de hidrógeno.....	128
3.4.3. Lámina de grafeno decorada con Ni.....	130
3.4.3.1. Comparación con resultados previos – Adsorción de NiO sobre grafeno	130
3.4.3.2. Reacción de reducción NiO a Ni.....	132
3.4.3.3. Adsorción de Ni sobre grafeno.....	134
3.4.3.4. Capacidad de almacenamiento de hidrógeno del sistema grafeno/Ni... ..	134
3.4.3.5. La posibilidad de formación de hidruro	138
3.4.3.6. Decorado de Ni interactuando con oxígeno e hidrógeno	138
3.4.4. Adsorción competitiva. Simulaciones de Dinámica Molecular	141
3.4.4.1. Almacenamiento de hidrógeno.....	141
3.4.4.2. Adsorción de oxígeno.....	143
3.4.4.3. Almacenamiento de hidrógeno como función del número de ciclos	145
4. CONCLUSIONES	147
4.1. Estudios de factibilidad.....	147
4.1.1. Prospectiva de hidrógeno en Argentina.....	147
4.1.2. Potencial de producción de hidrógeno renovable en Argentina.....	148
4.1.3. Costos de Producción y delivery de hidrógeno eólico en Córdoba, Argentina	149
4.2. Estudios de almacenamiento de hidrógeno.....	149
4.2.1. Interferencia del oxígeno en la adsorción de hidrógeno sobre sistemas gráfiticos dopados con metales.....	149
4.3. Recomendaciones para estudios futuros	151
5. TRABAJOS PUBLICADOS.....	152
6. REFERENCIAS	153

1. INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIONES

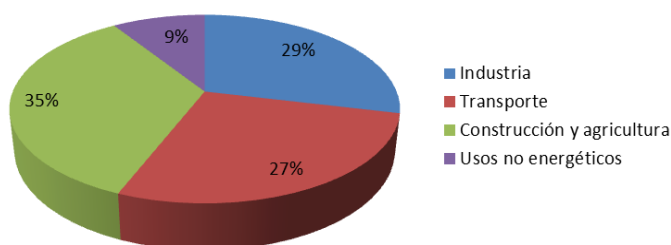
*Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor,
la electricidad y la energía atómica: la voluntad.*

Albert Einstein

1.1. Desafíos ambientales y energéticos

Uno de los desafíos más importantes que deberá afrontar la humanidad en las próximas décadas es la problemática energética. Por un lado, el contexto actual de agotamiento de reservas de combustibles fósiles convencionales, las oscilaciones de sus precios y el impacto ambiental, político y socioeconómico que éstos generan en nuestras sociedades ya avizoran escenarios muy críticos para el futuro de una economía basada en el petróleo. Por otra parte, la tendencia creciente de la población y la urbanización, el desarrollo de los países emergentes y la demanda de un mejor estándar de vida en general tienen una consecuencia directa en el aumento significativo de la demanda de energía a nivel mundial. El cambio climático global y la contaminación ambiental, sin dudas emparentados a estas circunstancias, son algunos de los problemas más acuciantes que también deberá resolver la humanidad en el futuro.

Según la Agencia Internacional de Energía, (International Energy Agency en inglés, IEA) [7], en el año 2012 más del 81% del abastecimiento de energías primarias de todo el mundo fue con carbón, petróleo y gas natural. Los requerimientos de energía para calentamiento, industria y transporte provienen principalmente de estos combustibles fósiles. En el 2011, se consumieron 8.917 Mtep en todo el mundo. La industria contribuyó con un 29%, el sector transporte con un 27%, las actividades ligadas a la construcción y la agricultura con un 35%, y los usos no energéticos con un 9%, tal como se indica en la [Figura 1.1.1](#).



[Figura 1.1.1](#). Consumo final total de energías primarias en el mundo, por sector, en 2011. (Fuente: IEA [7])

Las proyecciones de la IEA estiman que en 2035 se consumirán más de 10.390 Mtep, teniendo en cuenta un escenario plausible, dentro del marco de políticas climáticas, que logren estabilizar en las próximas décadas la concentración global de

gases de efecto invernadero en 450 ppm de CO₂ equivalente (políticas necesarias para limitar el incremento de la temperatura media global en menos de 2°C). Por su parte, el Quinto Informe de Evaluación del IPCC del año 2013 [8] afirma que, para ese año, las concentraciones atmosféricas de los gases de efecto invernadero de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O) excedieron los niveles de los tiempos preindustriales en 40%, 150% y 20%, respectivamente. Se establece además en esa referencia, con estimaciones altamente confiables, que el 60% de las emisiones de CO₂ es debido a la quema de combustibles fósiles. Existen numerosos análisis de escenarios que concuerdan en que debe revertirse con urgencia esta tendencia creciente de emisiones.

1.2. La matriz energética mundial

Las fracciones que forman las distintas fuentes de energía primaria en el total del consumo global de energía, conforman la matriz de demanda energética mundial. Según el BP Statistical Review of World Energy 2013 [9], en el año 2012, el 33% del total del consumo global de energías primarias fue abastecido con petróleo, el 30% con carbón, el 24% con gas natural, el 7% con energía hidroeléctrica, el 4% con energía nuclear y el restante 2% con otras fuentes renovables de energía. Ese año, el consumo de energías primarias en el mundo (cuya matriz se grafica, globalmente y por regiones, en la Figura 1.2.1) creció un 1,8% respecto del año anterior. Este crecimiento es muy inferior al 2,6% de crecimiento promedio de los últimos diez años. Mientras que en los países de la OCDE^a, la demanda disminuyó en un 1,2% (caída del 2,8% en Estados Unidos), en los países que no están en la OCDE, la demanda creció un 4,2%. Sin embargo, excepto en África, el crecimiento de la demanda fue menor al promedio histórico de corto plazo en todas las regiones del mundo.

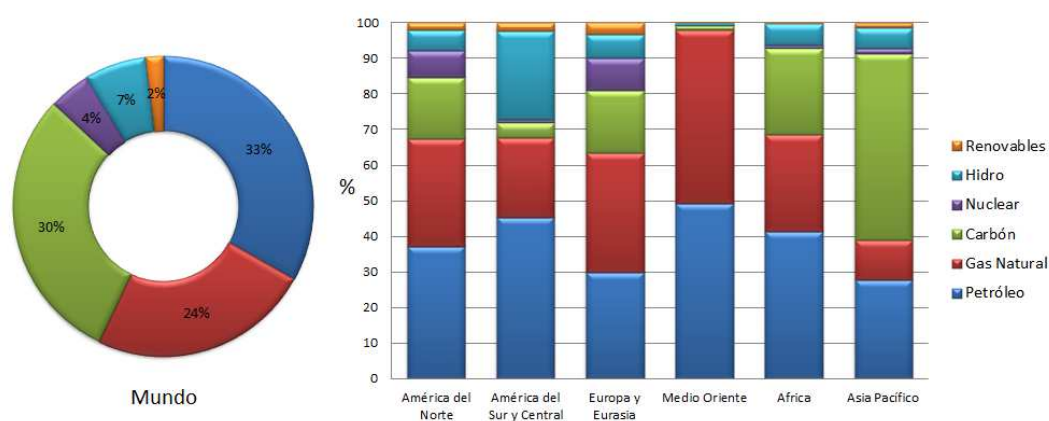
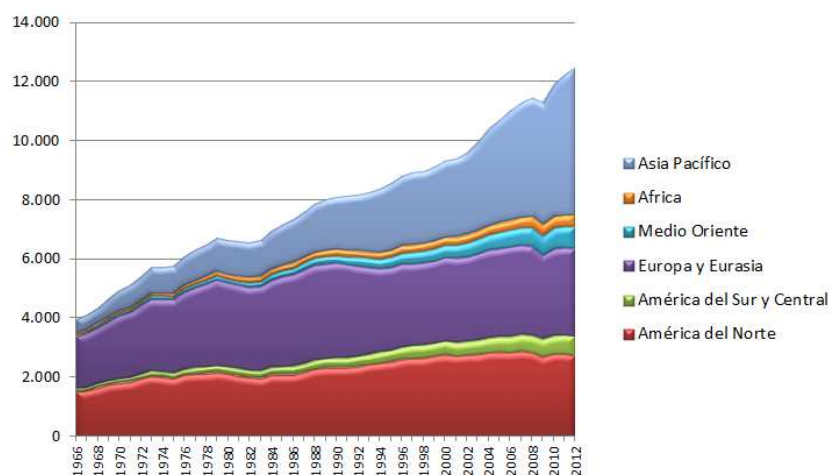


Figura 1.2.1. Consumo global de energías primarias, por combustibles y en las distintas regiones del mundo, año 2012 [9].

^a Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos

En la [Figura 1.2.2](#) se muestra la evolución histórica del consumo, por región en el mundo, desde 1966. En la misma, se puede apreciar la magnitud de la crisis económica mundial conocida como la Gran Depresión que se desató en 2008, en Estados Unidos, y que continúa en la actualidad generando efectos rebote en muchos países del mundo. Asimismo, se puede observar la rápida recuperación en la región de Asia Pacífico que logró sostener un ascenso inusitado de la demanda. Efectivamente, los casos más emblemáticos que ilustran la importancia que están teniendo las economías emergentes en el surgimiento de un nuevo orden energético mundial en el siglo XXI, son China e India. Cerca del 90% del crecimiento neto en la demanda global de energía se dio en estos países. Desde 2010, China es el país con mayor demanda energética, superando por primera vez a los Estados Unidos.



[Figura 1.2.2](#). Evolución histórica de la demanda de energías primarias, por regiones del mundo [9].

Centrándonos específicamente en el gas natural, cabe destacar que la demanda mundial creció en un 2,2% en 2012. Este incremento fue muy importante en América del Sur y Central, África, América del Norte, y China y Japón en Asia. La producción mundial de gas natural creció un 1,9%. La energía nuclear consignó una baja record en su demanda mundial, por segundo año consecutivo, debiéndose esto al 89% de caída en la actividad en Japón, luego del accidente nuclear de Fukushima I [10]. El consumo de energía hidroeléctrica se justificó casi en su totalidad al espectacular desarrollo de China contando con un 4,3% de crecimiento. Y este país también fue responsable del crecimiento mundial de la demanda de energía eólica que registró un 18,1% de ascenso en 2012. La generación de energía solar creció un 58% y, en la cuenta total, la generación de potencia por energías renovables aumentó un 15,2%, representando la misma un record histórico con una participación del 4,7% en la generación de potencia global. De todos modos, debe tenerse en cuenta que a pesar de este gran incremento porcentual en la generación por fuentes renovables, el punto de partida para las energías renovables sigue siendo muy bajo, considerando las múltiples proyecciones que en los últimos años arrojaban mejores pronósticos para el conjunto de estas fuentes.

1.2.1. La teoría de Hubbert y la crisis del petróleo

En 1956, Marion King Hubbert enunció una teoría que lleva su nombre y es también conocida en la actualidad como la teoría del pico de petróleo [11]. La misma predice que la producción de petróleo, en un área geográfica determinada o en el mundo entero, tiende a seguir una curva gaussiana (en forma de campana). La producción de petróleo crecerá hasta llegar a un pico debido a los aumentos en las tasas de descubrimiento de reservas y el perfeccionamiento en las tecnologías e infraestructuras de extracción, y luego decrecerá tan rápido como trepó a causa del agotamiento de los recursos. De esta manera, la extracción del recurso abundante y barato lleva a un crecimiento económico y, en consecuencia, mayores posibilidades para costear futuras extracciones. Sin embargo, paulatinamente el recurso barato se agota y los costos de extracción aumentan debido al empobrecimiento de la calidad de los pozos. Finalmente la producción comienza a declinar porque las inversiones no pueden alcanzar los altos costos de extracción. Hubbert afirmaba que tanto los costos como las inversiones no deben considerarse en términos económicos, sino en términos energéticos. Es decir, que la forma de campana de la curva para el petróleo está relacionada con el balance neto de energía en la extracción, dado por la tasa de retorno sobre la inversión de energía en el pozo (EROI por sus siglas en inglés) [12]. Actualmente existen diversos debates y críticas alrededor de esta teoría, respecto principalmente a la forma de la curva y la década en la que se acabarían los recursos fósiles. Lo que no puede desconocerse es el hecho que los combustibles fósiles como el petróleo y el gas natural son recursos naturales finitos que, más tarde o más temprano, se agotarán. En la [Figura 1.2.3](#), se muestran los picos o cénit de petróleo convencional que ya han alcanzado muchos países del mundo en las últimas décadas.

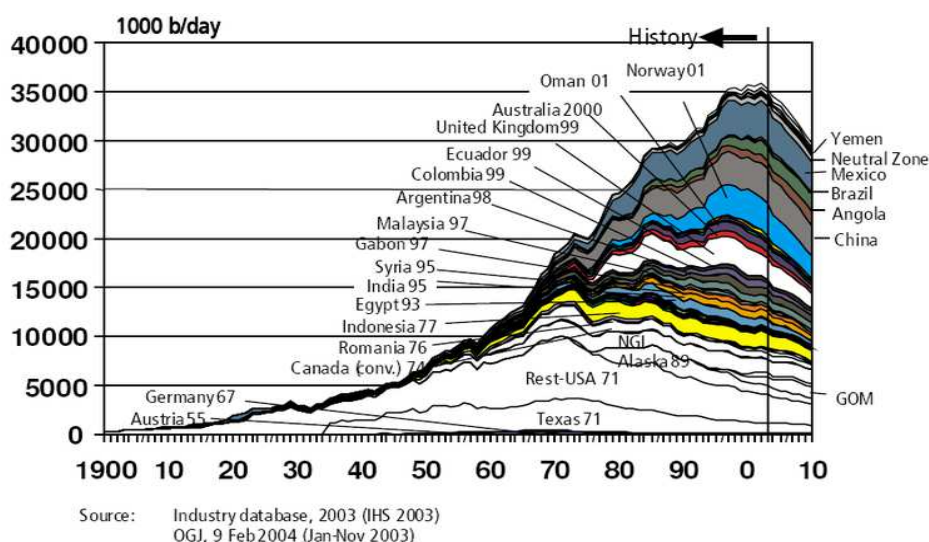


Figura 1.2.3. Pico de producción de petróleo convencional alcanzado en distintos países del mundo.

La teoría de Hubbert comenzó a cobrar mayor atención en la comunidad académica y en la industria petrolera, en los últimos años. Esto se debe, entre otros factores, al aumento de los precios del petróleo y el gas hasta hace poco tiempo. A pesar

que la teoría de Hubbert no tiene en cuenta los costos económicos sino los gastos energéticos, el aumento de los precios está íntimamente vinculado a la escasez del recurso y la caída de las reservas. Pero también, debido a contingencias ambientales, políticas y socioeconómicas, existe una gran volatilidad en los importes del petróleo, tal como se observa en la [Figura 1.2.4](#). Esta inestabilidad se refleja en las dos últimas abruptas caídas del precio del crudo. Cuando desde principio de siglo, el precio parecía evolucionar con tendencia creciente, la crisis financiera desatada por la Gran Depresión en 2008 depreció el barril de petróleo de más de U\$S 120 (a precios convertidos a la actualidad) a menos de U\$S 80. La segunda caída a principios de 2015 no encuentra razones exclusivas a las leyes de oferta y demanda del mercado, sino que está ligada a desequilibrios y acciones inducidas en el campo de la geopolítica.

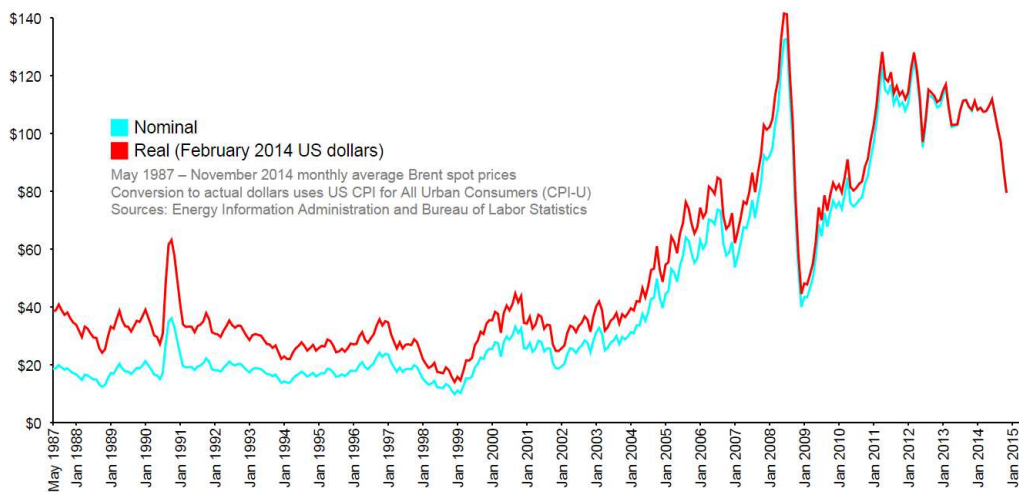


Figura 1.2.4. Evolución histórica de los precios del petróleo (precios al contado del barril de petróleo Brant), desde mayo de 1987, expresados en U\$S/barril al valor convertido a la moneda actual (23 de abril de 2015). Dadas las fluctuaciones del tipo de cambio, la curva de precio real (línea roja) sólo es significativa para los Estados Unidos y los países con moneda dolarizada [9].

Respecto del gas natural, la evolución creciente de los precios en las últimas dos décadas se muestra en la [Figura 1.2.5](#). Allí se observa claramente cómo los distintos mercados en Europa, Estados Unidos y Japón siguen una tendencia similar de precios hasta la Gran Depresión del 2008. A partir de allí las curvas comienzan a separarse hasta resultar en diferencias muy significativas. Por un lado, el precio del gas en EE.UU. oscila actualmente entre los 4 y 5 U\$S/mmbtu, principalmente por el crecimiento en su oferta gracias al descubrimiento y la explotación de gas no convencional o *shale gas* en ese país. Este precio es extremadamente competitivo frente a los 11 U\$S/mmbtu de Europa y los 15 U\$S/mmbtu que alcanzó el GNL de Japón [13]. Los precios internacionales del petróleo se rigen por la oferta y la demanda mundial (además de las eventualidades geopolíticas), mientras que los de gas natural se determinan localmente.

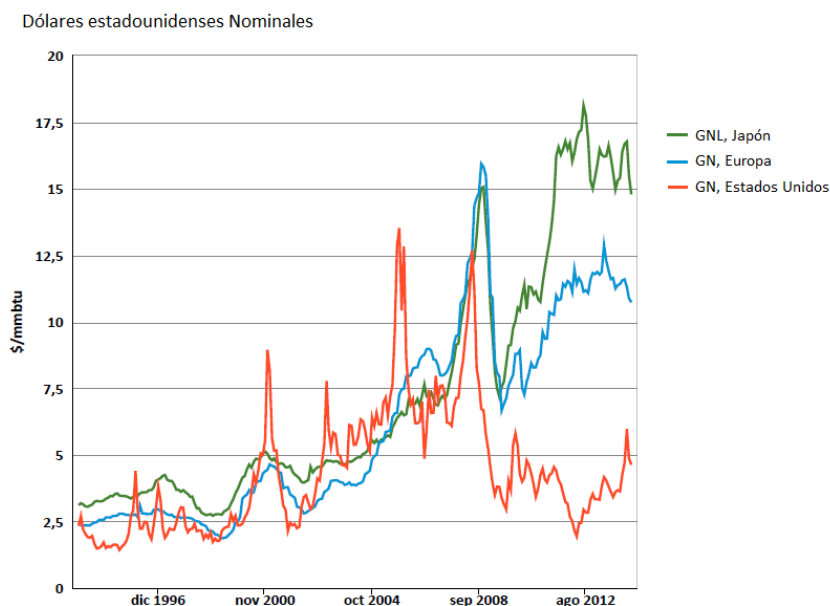


Figura 1.2.5. Evolución histórica de los precios del gas, desde 1994 hasta 2014, expresados en US\$/Mmbtu [13].

Existe un amplio uso de la relación de reserva/producción de recursos para realizar proyecciones a mediano y largo plazo. No obstante, más importante aún que este radio es el índice de EROI (por sus siglas en inglés: Energy Return On Investment, es decir la tasa de retorno energético), que tiene implicancias económicas y sociales sustanciales para el futuro. A modo de ejemplo ilustrativo, cabe mencionar el caso de Estados Unidos. En la década del '30, el petróleo tenía un EROI de 100/1 (se precisaba un costo de 1 solo barril de petróleo para extraer 100). En 1970, el EROI cayó a 30/1 y en el año 2000 a 11/1 [14]. El EROI de la energía nuclear es vastamente debatido en la literatura, con valores que van desde 1/1 hasta 50/1. Con respecto a los recursos de petróleo no convencional o *shale oil*, también existen hoy acalorados debates, y se registran valores de EROI que van de 1/1 hasta 8/1 [15]. Por su parte, la energía eólica cuenta con un EROI de alrededor de 20/1 y la energía solar fotovoltaica alrededor de 10/1. Dada esta realidad crítica con respecto a los hidrocarburos convencionales y más allá de la apuesta que están haciendo países como Estados Unidos, Canadá y Argentina por los no convencionales, la proyección de energías renovables es mucho más prometedora y estratégica. En primer lugar, porque no son recursos que se agotan, con lo cual su EROI seguirá siendo el mismo o incluso podrá crecer con el tiempo gracias al progreso tecnológico. Como mencionábamos antes, el problema es que parten de una base muy baja en términos de capacidad instalada, por lo cual es fundamental aprovechar los recursos no convencionales de gas y petróleo para impulsar el desarrollo de los recursos renovables y elevar el piso de participación de éstos últimos en la matriz energética de cada nación. De esta manera, los países que hagan esta apuesta a mediano y largo plazo se encontrarán en mejores condiciones cuando la situación sea aún más crítica, quedando mejor posicionados para la transición energética a mediados de siglo.

Resulta imperioso, por lo tanto, que las sociedades, los gobiernos y las empresas dimensionen la crisis energética que estamos transitando globalmente, para reunir

esfuerzos y destinar fondos en proyectos para el desarrollo de alternativas energéticas. Si no se destinan los escasos recursos que aún disponemos para el desarrollo de tecnologías sustentables que puedan contrarrestar los efectos del pico de petróleo, las consecuencias podrían ser drásticas. El aprovechamiento de nuevas fuentes alternativas de energía, junto con los vectores energéticos asociados a ellas como el hidrógeno, podrán reestructurar nuestras sociedades y economías, democratizar la oferta y la demanda de energía y en consecuencia el trabajo y la producción, además de forjar soberanía en el uso y la generación de energía. En definitiva, las energías alternativas podrán ayudar a caminar hacia “la creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra”, tal como lo indica el título del famoso libro de J. Rifkin [3].

1.2.2. Energías sustentables

El informe titulado “Nuestro futuro común” o Reporte Brundtland, dado a conocer en 1987 por la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo de la ONU, define al desarrollo sustentable como “la satisfacción de las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades” [16]. Aunque esta definición no es la única y pueda parecer ambigua al supeditarse al término *necesidades*, este concepto sirve como base para una precisión más sistemática, integral y operativa de la noción de desarrollo sustentable. En este sentido, una tecnología sustentable se puede definir entonces como un sistema tecnológico que favorece a las condiciones de sustentabilidad en el desarrollo de una sociedad. Estas explicaciones son importantes a la hora de diferenciar las concepciones de energía sustentable, renovable y alternativa.

En particular, en el caso de la energía sustentable como tecnología, “la sustentabilidad está basada tanto en el modo de generación, el patrón de negocios de la industria energética, el modo de distribución, y los usos. Para determinar si una tecnología energética es sustentable es importante observar si cumple con criterios de sustentabilidad social, económica, ambiental y tecnológica, tanto en la generación como en el consumo” [17].

A diferencia de una fuente de energía sustentable, una energía se define como renovable si es obtenida a partir de recursos naturales teóricamente inagotables, por su capacidad de renovación y por la inmensa cantidad de energía que pueden proporcionar indefinidamente, aunque con intermitencias en algunos casos. Entre las energías renovables se cuentan la energía eólica (viento), solar (sol), geotérmica (calor terrestre), hidroeléctrica (ríos), biomasa y biocombustibles (material biológico), mareomotriz (mareas) y undimotriz (olas). Debe notarse que en esta clasificación no se incorpora a la energía nuclear ya que es generada a partir del uranio, un recurso natural no renovable al igual que el petróleo, el gas o el carbón.

Por último, una energía se considera como alternativa si es capaz de suplantar a las fuentes de energías dominantes en la actualidad, basadas en la explotación de combustibles fósiles. Las fuentes de energía alternativas disminuyen la contaminación y pueden transformar el actual sistema energético. Bajo esta definición, algunos autores incluyen a la energía nuclear como fuente alternativa.

Excluyendo la energía hidroeléctrica y la biomasa tradicional, las energías renovables modernas alcanzaron en 2012 un 6% de participación en el consumo total de energía mundial [18]. Tal como se observa en la Figura 1.2.6, de este 6%, aproximadamente el 68% corresponde a calentamiento de agua y calefacción por biomasa, energía solar y geotérmica; el 18% a generación eléctrica a partir de biomasa, energía eólica, solar, y geotérmica; y el 13% restante a la demanda de biocombustibles. En consecuencia, el 1,9% del total del uso final de energías fue provisto por biocombustibles, biomasa moderna, energía solar, eólica y geotérmica para generación eléctrica. Mientras tanto, el 3,7% del total fue abastecido por energía hidroeléctrica. La capacidad total de energía renovable en todo el mundo superó los 1.470 GW en 2012, de los cuales 990 GW pertenecen a energía hidráulica con un 3% de crecimiento anual mientras que las otras energías renovables crecieron un 21,5% llegando a 480 GW a nivel mundial. La energía eólica representó alrededor del 39% de la capacidad de energía renovable agregada en 2012, seguido de la energía hidroeléctrica y la energía solar fotovoltaica, con un 26% cada una de ellas.

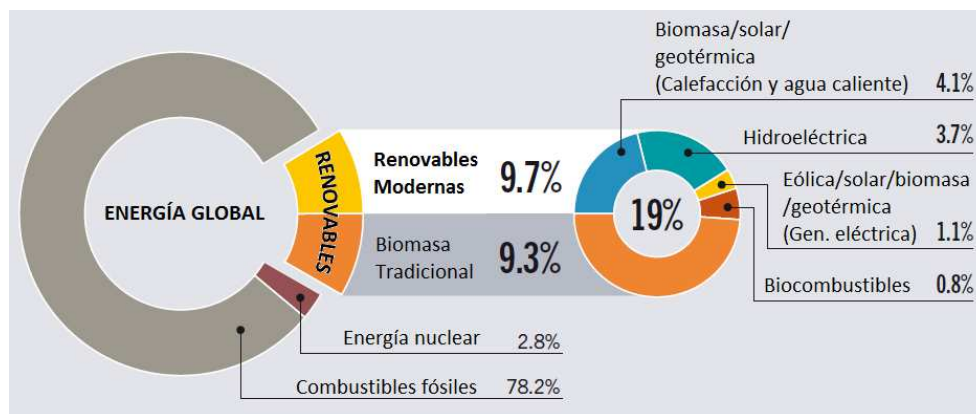
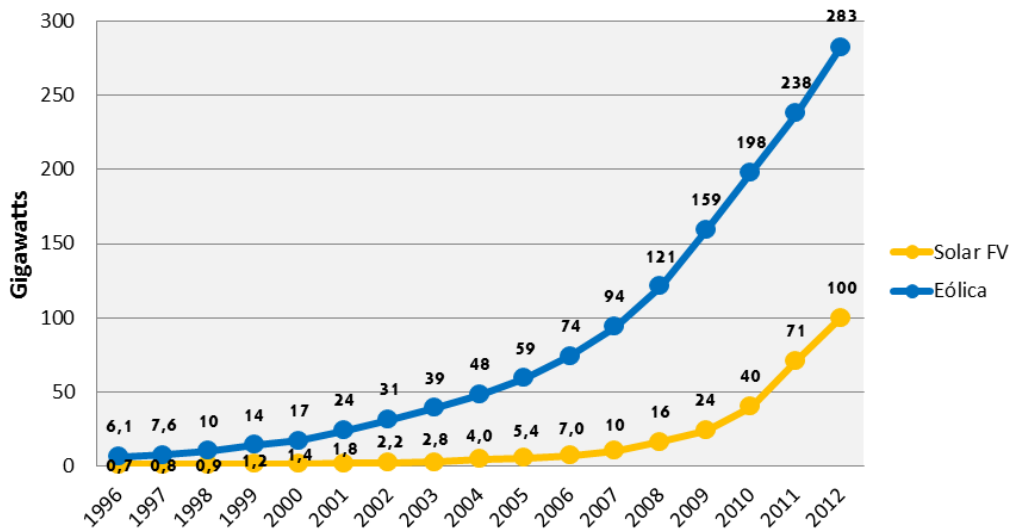


Figura 1.2.6. Participación de energías renovables en el consumo final de energía mundial, 2011 [18].

Con respecto a la electricidad en el mundo, el 5,2% fue suministrado en 2012 por energías renovables, sin tener en cuenta la energía hidroeléctrica. El biodiesel continuó en expansión en 2012 mientras que la producción de etanol decreció después de haber alcanzado un pico en 2010. Los biocombustibles gaseosos para el transporte siguen creciendo a un ritmo muy lento y de a poco van proliferando las iniciativas de vinculación entre el sistema de transporte eléctrico con las energías renovables. El sector de la calefacción y la refrigeración, que ofrece un potencial inmenso y en su gran mayoría no está explotado, aumentó su demanda y constituye un desafío importante para el despliegue de las energías renovables, a pesar del lento avance de la biomasa moderna, la energía solar térmica y la geotérmica en la porción de este sector.

A pesar del impacto de la crisis financiera de la Gran Depresión en 2008, que logró frenar en parte al impulso de China, India y Europa, la fabricación de tecnologías sustentables sigue creciendo paulatinamente. En los últimos años, el mayor despliegue de inversiones, fabricaciones, nuevas políticas marco y aperturas de nuevos mercados de energías renovables está ocurriendo en los países en desarrollo de Asia, América Latina, Oriente Medio y África. Esto se debe tanto fundamentalmente al reordenamiento económico mundial a partir de la crisis, pero también a la disponibilidad de recursos que existen en estas economías emergentes. Mientras tanto, la reducción de precios tanto en la energía solar fotovoltaica como en la energía eólica ya puede considerarse como una tendencia continua, debido al excedente de oferta de módulos fotovoltaicos y aerogeneradores y al avance de las tecnologías y las economías de escala. En la [Figura 1.2.7](#) se presenta el crecimiento de la capacidad de potencia instalada de energía eólica y solar fotovoltaica en el mundo.



[Figura 1.2.7](#). Cap. de potencia instalada de energía eólica y solar fotovoltaica en el mundo, período 1996-2012 [18].

Como se muestra en la [Figura 1.2.8](#), China lidera la capacidad instalada de energías renovables en el mundo. Si no consideramos la energía hidroeléctrica, China cuenta con 90 GW renovables no hidráulicos instalados, representando el 19% del total mundial. Su energía eólica creció más que el carbón y superó por primera vez a la nuclear en 2012. En segundo lugar se posiciona Estados Unidos, que agregó en 2012 más capacidad por energía eólica que por cualquier otra tecnología. Brasil entra tercero en el ranking mundial gracias a su inmenso desarrollo hidroeléctrico pero también por su gran capacidad eólica instalada y en continuo crecimiento. Es de destacar que los países del BRICS^b representan el 36% del total mundial de capacidad de energías renovables, perteneciendo el 27% a la capacidad renovable no hidráulica (128 GW instalados, [Figura 1.2.8](#)). Sin tener en cuenta la hidroeléctrica, el tercer lugar lo ocupa Alemania con un 23% del consumo eléctrico total abastecido por renovables. A fines del 2012, la Unión Europea contaba con el 44% del total de capacidad renovable

^b Brasil, Rusia, India, China y Sudáfrica

mundial (210 GW renovables no hidráulicos instalados). El 70% de la ampliación de su capacidad eléctrica fue a base de renovables, en su mayoría fotovoltaica y eólica, destacándose los casos emblemáticos de Italia, Dinamarca y España que lograron niveles de penetración inauditos de energía eólica (30% del consumo eléctrico) y solar fotovoltaica (5,6% del consumo eléctrico) en su matriz eléctrica.

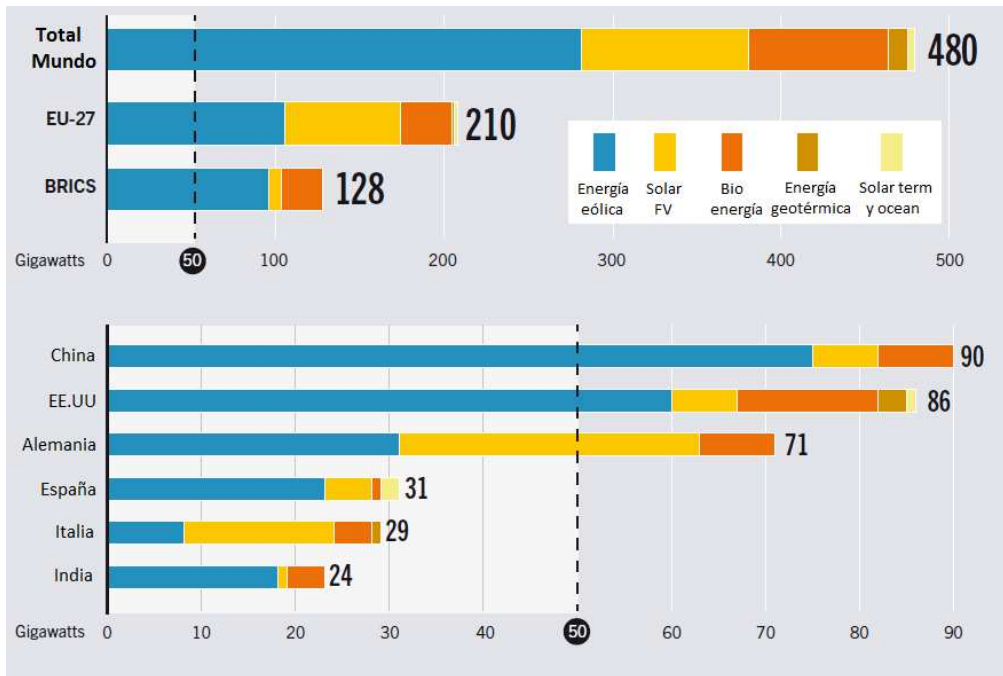


Figura 1.2.8. Capacidad instalada de energías renovables en el mundo y seis principales países que lideran el sector, año 2012 [18].

Además de afrontar los desafíos energéticos y ambientales del futuro, uno de los impactos más trascendentales de la expansión de las tecnologías renovables y el desarrollo sustentable está relacionado con la generación de empleo. Se estima que existen en la actualidad cerca de 6 millones de puestos de trabajo directo o indirecto en el sector de las energías renovables en el mundo [18].

1.2.3. Almacenamiento de energía

El sostenimiento de esta diversificación de la matriz energética, a base de la expansión de las energías renovables en el mundo, requiere y requerirá cada vez más desarrollo tecnológico, investigación científica e innovación productiva en temas de almacenamiento de energía o vectores energéticos. En primer lugar, porque algunas fuentes de energía renovable como la solar o la eólica son de naturaleza intermitente, dando lugar a condiciones en las cuales la generación excede o es menor al consumo. Un sistema de control de generación determinado debe balancear, en tiempo real, la oferta y la demanda, mientras que las fuentes renovables que se incorporan a la red reducen estas posibilidades de regulación. Resulta esencial entonces, contar con medios de acumulación de energía que almacenen los excedentes y los liberen cuando la

producción se encuentre en déficit con la demanda. Algunas nuevas tendencias energéticas como las redes inteligentes de energía y la generación distribuida, es decir la generación o el almacenamiento de energía eléctrica a pequeña escala, cercana al centro de consumo y con la opción de interactuar con la red eléctrica, son promovidas por el uso de fuentes renovables. Sin embargo, requieren también de pautas de producción de energía que se ajusten a la demanda ya que, como mencionábamos más arriba, la energía suministrada por estas fuentes no es segura ni fácil de ajustarse a las variaciones en la demanda, como sí lo son los sistemas energéticos tradicionales.

En segundo lugar, los vectores de energía son un componente fundamental en el análisis integral de viabilidad económica de un dado sistema energético, disminuyendo considerablemente los costos y contribuyendo al uso eficiente y racional de la energía. Además de hacer económicamente más factible la utilización de fuentes renovables, el almacenamiento de energía también permite amortiguar los precios dado su potencial de abastecer energía cuando los costos de electricidad son elevados, por ejemplo, en las horas de punta. Por último, tanto en el sector industrial como en el residencial, oficial y comercial, el almacenamiento de energía térmica y eléctrica también cumple un rol central, ya sea en términos de la eficiencia energética de edificios (principalmente en la calefacción y la refrigeración), o por la posibilidad de gestión de electricidad fuera de los picos de demanda. En cuanto al sector transporte, el avance en la industria automotriz de autos eléctricos o híbridos propulsados por baterías o celdas de combustibles de hidrógeno, y de autos con motores de combustión interna adaptados al uso de mezclas de GNC e hidrógeno, también abre la posibilidad y el desafío para la aplicación de estos vectores energéticos. De modo tal que, con lo enunciado hasta aquí, el desarrollo sustentable y las energías renovables están íntimamente vinculados a vectores energéticos como el hidrógeno.

1.3. La economía del hidrógeno

“Agua”, exclamo Harding. [...] “Algún día se empleará el agua como combustible, el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor [...] El agua será el carbón del futuro”

Julio Verne, La isla misteriosa (1874)

A escala mundial y desde hace algunos años, la realidad caracterizada más arriba está generando un interés creciente en la investigación, el desarrollo y la innovación sobre variadas temáticas relacionadas a las energías sustentables. El fin último es sostener el consumo per cápita, incluir a los 1.600 millones de habitantes en el mundo que aún hoy no tienen acceso a la electricidad (20% de la población mundial), mitigar el

alto impacto ambiental antropogénico y democratizar tanto la demanda como la oferta energética. En este sentido, los vectores energéticos y fuentes de energía primaria alternativos a los combustibles fósiles tienden lentamente a ganar terreno en la composición de la matriz energética global. Junto con la electricidad y las baterías de última generación, uno de los vectores energéticos más importantes es el hidrógeno, sustancia factible de almacenamiento, transporte, distribución y consumo. El hidrógeno aparece como uno de los candidatos más promisorios para ser utilizado como combustible, puesto que puede ser obtenido a partir de fuentes de energía renovables y su conversión reduce a cero las emisiones de gases contaminantes y de efecto invernadero. Además, su potencial reside en que tiene la mayor densidad energética gravimétrica de todos los combustibles conocidos hasta la fecha (más de tres veces que cualquier combustible de origen fósil).

Si bien no se encuentra en estado libre y puro en la naturaleza, es una sustancia inagotable, limpia, de alta eficiencia y calidad, genera independencia del control político extranjero y reúne las propiedades físicas y químicas necesarias para posicionarlo como uno de los eventuales reemplazos de los combustibles fósiles del futuro, tanto en el sector transporte como en la generación eléctrica, la calefacción y otras aplicaciones móviles o estacionarias. Sin embargo, como se mencionaba más arriba, desafortunadamente el hidrógeno molecular (H_2) no se encuentra en forma de reservas de este gas, sino que la mayor parte del hidrógeno terrestre se presenta totalmente en su forma oxidada como agua (H_2O). Como vector, puede producirse a partir de diversas fuentes de energía primaria, desde el carbón hasta la energía eólica, pasando por el petróleo, el gas, la biomasa, la energía nuclear o solar [1]. En la actualidad, los procesos más importantes para la producción de hidrógeno son el reformado con vapor de gas natural (hidrógeno negro), el reformado con vapor de alcohol (hidrógeno azul) y la electrólisis de agua (hidrógeno verde). Luego de almacenarlo y transportarlo, la energía química del hidrógeno se convierte en electricidad mediante celdas de combustible (CC), prescindiendo de un ciclo termodinámico intermedio y sorteando en consecuencia la limitación del ciclo de Carnot. La eficiencia de esta tecnología es muy superior a la de los motores de combustión interna (MCI) [4]. Como tecnología de transición, otra forma de aprovechar el hidrógeno es a través de mezclas con GNC en MCI, adaptados para el empleo de este combustible híbrido. De esta manera se disminuyen las emisiones de hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO), CO_2 y óxidos de nitrógeno (NO_x). Además se incrementa la eficiencia sin comprometer la potencia del motor.

Cuando se utilizan fuentes de energía renovables para su producción, el hidrógeno es efectivamente sustentable. La producción de hidrógeno a partir de la electrólisis de agua, con la electricidad proveniente de recursos eólicos, es la que en la actualidad presenta el costo más bajo entre las que emplean recursos renovables [2]. En la [Figura 1.3.1](#) se presenta esquemáticamente el sistema energético del hidrógeno (o economía del hidrógeno) con sus diferentes pasos.

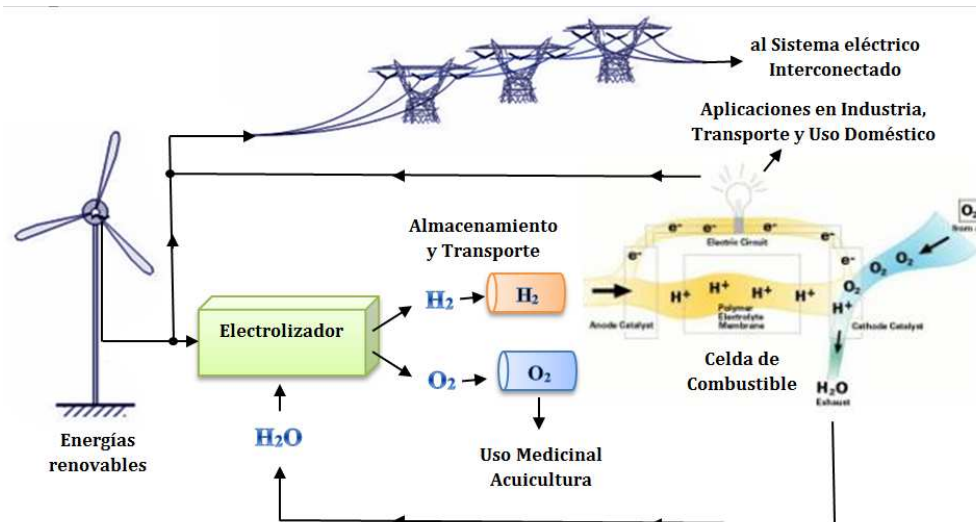


Figura 1.3.1. Esquema de los principios de una economía basada en el hidrógeno.

En esta tesis, se abordan los cuellos de botella de una potencial economía de hidrógeno en Argentina. En particular, se realizan, por un lado, estudios de factibilidad técnica, económica y ambiental de las tecnologías del hidrógeno producido a partir de energías renovables, en Argentina. Por primera vez, se desarrolla un mapa nacional de hidrógeno producido a partir de energía eólica, solar y biomasa. Se comparan los resultados con el consumo de combustibles de origen fósil, en el sector transporte, con el fin de evaluar la potencialidad del hidrógeno en el país. Se hace hincapié en la energía eólica como fuente primaria y se detallan estudios para la provincia de Córdoba, considerando la posibilidad de mezclas de hidrógeno con GNC para MCI.

Por otro lado, se encara el problema del almacenamiento de hidrógeno mediante la propuesta de adsorción en materiales carbonosos de bajo costo. Se destacan resultados inéditos relacionados a la interferencia de oxígeno presente en el aire como un obstáculo fundamental para la adsorción de hidrógeno sobre superficies carbonosas dopadas con metales de transición.

La finalidad última de la tesis es realizar algunos aportes a la resolución y generar conocimientos específicos tendientes a la construcción de las condiciones necesarias para iniciar el camino de transición gradual hacia un sistema de hidrógeno y energías sustentables, en Argentina.

1.3.1. Transición hacia una economía del hidrógeno

Numerosos especialistas argumentan que la transición hacia una economía del hidrógeno será prematura. Hay quienes afirman que ya se están sentando las bases para que la nueva revolución de la energía del hidrógeno se fusione con la revolución informática y de telecomunicaciones, reconfigurando los cimientos de la vida industrial

y de todas las relaciones humanas en el siglo XXI. El suministro de calor, luz, transporte, la generación distribuida de potencia en oficinas, residencias y fábricas mediante celdas de combustible y otras tecnologías inteligentes convertirían al hidrógeno en el primer régimen energético democrático y descentralizado de la historia [3]. Por el contrario, los más escépticos creen que bajo el pretexto de transformar el sistema de energía hacia el hidrógeno mediante una estrategia de largo plazo, lo que en realidad hacen las administraciones públicas es seguir promoviendo las tecnologías convencionales con regulaciones concretas y a través de un pacto con las automotrices y las compañías petroleras.

Pero más allá de las controversias, la realidad indica que el futuro del hidrógeno depende, entre otros factores, del interés de las empresas líderes fabricantes de autos en incorporar al mercado las CC, como ya lo están haciendo con distintos vectores energéticos como las baterías eléctricas (BE) y de ion-litio, tanto en automóviles híbridos como en vehículos totalmente eléctricos. De otro modo, la transición hacia una economía del hidrógeno será lenta, como se mencionaba antes, a través de programas poco ambiciosos e inversiones empresarias modestas sobre pequeños nichos de mercado, pero que al mismo tiempo pueden significar grandes oportunidades. Ejemplos de estos nichos son diversos equipos industriales como montacargas alimentados con celdas de combustibles, submarinos de las fuerzas armadas nacionales, autobuses con mezclas de hidrógeno y gas natural en MCI adaptados, suministro (*delivery*) de bajo costo para pequeños usuarios de estas mezclas, etc. [19]

Con todos los retos y oportunidades que implica, el hidrógeno, junto con las celdas de combustible, sin duda jugará un rol fundamental en la transformación del sistema de energía en su conjunto. A pesar de las diferencias entre optimistas y escépticos, existe un consenso generalizado en que la economía del hidrógeno es una verdadera esperanza para alcanzar las necesidades energéticas futuras de todo el mundo. Por esta razón, el hidrógeno forma parte de las estrategias tecnológicas de los países industrializados y de algunos países emergentes en su camino hacia una matriz de energía más diversificada y sustentable. Si bien se espera que la introducción a escala masiva en el mercado ocurra en un mediano plazo (en los próximos 20 años), el carácter potencialmente disruptivo del hidrógeno y sus tecnologías asociadas exige mayores esfuerzos, tanto del sector público como del privado, para el desarrollo de prototipos y proyectos demostrativos de gran escala. De esta manera se podrán generar nichos de consumo que amplíen las perspectivas de penetración en el mercado, en un proceso dinámico no lineal de estas innovaciones energéticas [20].

A nivel internacional, Estados Unidos, Japón y Europa lideran la investigación y el desarrollo (I+D) del hidrógeno como vector energético. El adelanto en ciencia y tecnología de Estados Unidos hace que ese país tenga los mayores logros en materia de celdas de combustible y tecnologías de hidrógeno. Como ejemplo ilustrativo, se destaca el Programa de Celdas de Combustible impulsado por el Departamento de Energía (DOE) en conjunto con el Departamento de Transporte, con un financiamiento promedio anual de aproximadamente U\$S 250 millones para diversas actividades de

I+D desde el año 2005. Por su parte, Japón ha diseñado hace algunos años una estrategia energética para desarrollar una nueva generación de baterías en automóviles y tecnologías de CC e infraestructuras de edificación, para generar una nueva imagen de los combustibles limpios y movilidad de bajo consumo en la sociedad, expandir las biotecnologías seguras de segunda generación e instalar el concepto de sociedad motorizada avanzada. Para el año 2009, el gobierno japonés asignó un presupuesto total de U\$S 433 millones destinado a todas las iniciativas de hidrógeno y CC. Por último, los países de Europa han impulsado en la última década numerosos y ambiciosos proyectos demostrativos de mercado principalmente en el sector transporte. Sin duda el proyecto CUTE (*Clean Urban Transport for Europe*) iniciado a principios del siglo, es el más relevante de ellos. Su objetivo fue incorporar en 9 ciudades importantes de Europa, 47 autobuses impulsados por H₂ de los cuales 32 funcionan con CC, 14 con MCI adaptados (4 con carburador, 10 con inyección directa y turbocompresor) y 1 híbrido con CC/batería/MCI de última generación [4]. Otros proyectos similares y relacionados también a inversiones para almacenamiento, transporte y distribución de hidrógeno son: ECTOS (3 autobuses alimentados con pilas de combustible y cilindros de hidrógeno en las calles de Reikiavik, capital de Islandia), HyWays (desarrollo y validación de un mapa de rutas para la introducción del hidrógeno en la matriz de energías de Europa, haciendo énfasis en el sector transporte), MedHySol (proyecto de construcción de una plataforma piloto de producción de hidrógeno a partir de energía solar con equipos de 10 a 100 kW en una primera etapa, y de 1 a 1000 MW en una segunda etapa; se contempla el transporte de hidrógeno vía gasoductos existentes hacia Europa), NaturalHy (utilización del sistema de distribución y transporte de gas natural existente para el hidrógeno). En lo que respecta al adelanto en materia de infraestructuras, cabe resaltar que ya existen funcionando diversas estaciones de servicio de hidrógeno en Japón, Corea del Sur, Alemania, España, Islandia, Hawaii, Estados Unidos y Canadá.

La mayoría de las tecnologías y sistemas de hidrógeno propuestos utilizan el concepto de *Power-to-gas* (abreviado muchas veces como *P2G*), es decir, la conversión de electricidad en combustibles gaseosos como el hidrógeno, como forma de almacenamiento de energía. Una empresa muy importante a nivel internacional que desarrolla, construye y comercializa plantas de P2G es la compañía EtoGas [21].

En el plano nacional, se destacan, por un lado, la Planta de Hidrógeno en el municipio de Pico Truncado, provincia de Santa Cruz, donde se inició en el 2013 la producción semi industrial de hidrógeno eólico (hidrógeno producido por electrólisis a partir de energía eólica). Existe también una estación de servicio para carga de hidrógeno y gas natural, y seis vehículos equipados para su funcionamiento con hidrógeno [22, 23]. Por otro lado, la planta de hidrógeno HyChico en Diadema, a 20 kilómetros de la ciudad de Comodoro Rivadavia, provincia de Chubut, también cuenta con tecnologías de producción de hidrógeno a partir de generación eólica. El hidrógeno generado y mezclado con GN alimenta un MCI específicamente desarrollado para operar esta mezcla.

Todo lo expresado hasta aquí, sumado a la especial consideración que debe tenerse sobre el extraordinario potencial de generación de energía a partir de recursos renovables que dispone la Argentina, demuestran la importancia para la soberanía de nuestro país que tiene la ejecución de acciones concretas que permitan avanzar en conocimientos y tecnologías para el manejo del hidrógeno como portador de energías limpias. Sin embargo, cabe recalcar que, en materia de investigación, son todavía escasos los apoyos financieros destinados a este tipo de proyectos, tanto en el sector público como en el privado. Si bien este desinterés se viene revirtiendo en el último lustro, lo único cierto es que los esfuerzos y la calidad académica, científica y técnica de muchos investigadores y emprendedores de nuestro país hacen que nos encontremos frente a una verdadera oportunidad, y podamos seguir soñando con un futuro sistema de almacenamiento totalmente integrado y asociado al uso de fuentes sustentables de energía. De esta manera se logrará diversificar y democratizar la matriz energética fuertemente dependiente de los combustibles fósiles que existe en la Argentina.

1.3.2. Innovaciones disruptivas

Numerosos trabajos estudian la potencialidad de una tecnología particular para definirla como una innovación disruptiva [24, 25]. En particular, el estudio de Hardman et al. [26] echa luz sobre las propiedades fundamentales que debe tener una innovación disruptiva para entrar en el camino de la viabilidad de tecnologías emergentes. A través de una revisión histórica de siete casos emblemáticos de tecnologías disruptivas exitosas, estos autores revelan las características de un potencial candidato de tecnología disruptiva en la etapa de su penetración a un nicho de mercado. La contrastación de las baterías eléctricas y las celdas de combustible de hidrógeno para vehículos con estos rasgos distintivos, llevan a estos autores a demostrar que ambos candidatos a tecnologías disruptivas tienen los mismos desafíos que los casos históricos estudiados. Además, esta revisión permite identificar los cuellos de botella y las líneas de investigación convenientes, en vistas a una mayor penetración futura en el mercado por parte de estas innovaciones. A saber, los criterios para identificar un candidato a innovación disruptiva en el mercado se resumen en los siguientes ítems:

- Los fabricantes de la tecnología disruptiva son compañías diferentes a las empresas que producen las tecnologías tradicionales ya instaladas en el mercado.
- Las tecnologías disruptivas lo son también para el usuario final, es decir que irrumpen en el modo de uso de la tecnología, modificando el servicio específico que brinda la tecnología convencional o tradicional.
- La tecnología disruptiva requiere una infraestructura distinta a la de las tecnologías tradicionales y, al mismo tiempo, afecta fuertemente a las infraestructuras existentes.

Tanto los vehículos con CC como aquellos con BE se ajustan a estas condiciones necesarias, al compararlos con los vehículos tradicionales con MCI. Además, puede establecerse que ambas son disruptivas entre sí ya que compiten, junto con el biodiesel y el bioetanol, en el mismo mercado (sector automotriz). Ambas tecnologías requieren diferentes infraestructuras de estaciones de carga, hay distintas compañías que pueden producirlos y las prestaciones finales son diferentes. Es fundamental para el proceso de penetración de los móviles con CC y/o BE en nichos de mercado, el valor agregado que estas máquinas generen en el uso final. A través del avance en el aumento de valor agregado y la disminución de los costos, estas tecnologías progresivamente irán ganando mayores mercados [26].

Como etapa de transición y estrategia para acelerar el proceso de masificación de mercado, resulta interesante la utilización de mezclas de GNC con hidrógeno en MCI adaptados. Esta aplicación es atractiva tanto en lo que respecta a la transformación de la infraestructura existente y la disposición de usos y prestaciones finales, como en el impulso y el crecimiento de nuevas empresas que puedan irrumpir en el mercado con tecnologías asociadas al hidrógeno como vector energético.

1.4. Producción y utilización de hidrógeno

1.4.1. Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno atómico es el primer elemento de la tabla periódica y el más abundante, formando parte de aproximadamente el 75% de la materia visible del universo. Es el elemento más ligero de la naturaleza, con número atómico 1 y una masa atómica de 1,00794 uma. En condiciones normales (así como también en un amplio intervalo de presiones y temperaturas), se presenta en forma molecular constituyendo el gas diatómico H₂. Este gas es incoloro, inodoro, insípido, inflamable e insoluble en agua. Difunde en aire más rápido que cualquier otro gas, con un coeficiente de difusión de 0,61 cm²/s. Teniendo en cuenta los aspectos de la seguridad, esta es la mayor ventaja que tiene. Su densidad es de 0,0899 kg/m³, lo cual lo lleva a elevarse más rápido que, por ejemplo, el metano o el propano. Su temperatura de licuefacción es de -253°C y solidifica a -259°C. Su isótopo más abundante (99,985%) y estable es el ¹H (un protón, un electrón y cero neutrones). Las propiedades físicas más importantes del hidrógeno se resumen en la [Tabla 1.4.1](#).

En cuanto a sus propiedades químicas, cabe resaltar que el átomo de hidrógeno es altamente reactivo, por lo cual no se lo encuentra en estado libre en la naturaleza sino ligado, en mayor medida a átomos de oxígeno o carbono. Es por ello que, para obtener hidrógeno de recursos naturales, es necesario invertir energía. Esta es la razón por la cual se considera al hidrógeno como un vector energético, diferenciándolo de las

fuentes de energía primaria. Al ser un potente agente reductor, el hidrógeno atómico reacciona con óxidos y cloruros de muchos metales, reduce diversas sales como nitritos o nitratos de sodio y potasio, produce hidruros a partir de metales o no metales, reacciona con moléculas orgánicas, con oxidantes, con hidrocarburos no saturados. En su reacción con oxígeno, ya sea por conversión electroquímica o por combustión, genera vapor de agua y calor. En el primer caso, esto último ocurre si el voltaje operativo en la electrólisis está por debajo del valor termoneutral y en el segundo porque la oxidación es una reacción exotérmica.

Propiedad física	Valor
Peso molecular	2,01594
Densidad de gas a 0°C y 1 atm.	0,08987 kg/m ³
Densidad de sólido a -259°C	858 kg/m ³
Densidad de líquido a -253°C	708 kg/m ³
Temperatura de fusión	-259°C
Temperatura de ebullición a 1 atm.	-253°C
Temperatura crítica	-240°C
Presión crítica	12,8 atm.
Densidad crítica	31,2 kg/m ³
Calor de fusión a -259°C	58 kJ/kg
Calor de vaporización a -253°C	447 kJ/kg
Conductividad térmica a 25°C	0,019 kJ/(ms°C)
Viscosidad a 25°C	0,00892 centipoise
Capacidad calorífica (Cp) de gas a 25°C	14,3 kJ/(kg°C)
Capacidad calorífica (Cp) de líquido a -256°C	8,1 kJ/(kg°C)
Capacidad calorífica (Cp) de sólido a -259.8°C	2,63 kJ/(kg°C)

Tabla 1.4.1. Propiedades físicas del hidrógeno [1].

Respecto de su inflamabilidad, la llama del hidrógeno es poco visible, muy rápida (1,85 m/s) y muy caliente (2207°C en aire). Su inflamabilidad es mucho mayor que la del metano, el propano u otros combustibles. Dependiendo de la energía de ignición, la presión, la temperatura y la concentración de diluyentes, las mezclas de hidrógeno con aire u oxígeno pueden diluirse hasta que sus concentraciones caigan por debajo del límite inferior de inflamabilidad (LII), o por encima del límite superior de inflamabilidad (LSI). En condiciones estándar, el hidrógeno tiene un intervalo de inflamabilidad en aire de 4 a 75%. Tiene una baja energía de ignición de tan solo 0,02 mJ en relación estequiométrica, comparado con los 0,24 mJ de la gasolina o los 0,28 mJ del metano. Es por ello que se puede encender fácilmente con una pequeña cantidad de energía, cuando su concentración se encuentra en el intervalo de inflamabilidad. El hidrógeno detona en un amplio intervalo de concentraciones. Sin embargo, es difícil detonarlo si no está confinado. Esta característica también es muy significativa desde el punto de vista de la seguridad [1].

El hidrógeno como combustible tiene una eficiencia extraordinaria. En MCI libera energía de una manera explosiva, mientras que en CC reacciona silenciosamente para formar agua y calor como únicos productos. En la Tabla 1.4.2 se comparan las propiedades del hidrógeno relevantes para la combustión con las correspondientes al metano y al iso-octano [6]. De esta comparación pueden derivarse, directamente, las diferencias y semejanzas que tiene el hidrógeno como combustible en contraste con el

gas natural y la nafta; e indirectamente, las dificultades que deben abordarse en la producción, el transporte, la distribución, el almacenamiento y los usos finales, a la hora de valorar al hidrógeno como un vector energético del futuro.

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Iso-octano
Peso molecular (g/mol)	2,016	16,043	114,236
Densidad (kg/m ³)	0,08	0,65	692
Difusividad másica en aire (cm ² /s)	0,61	0,16	~0,07
Energía mínima de ignición (mJ)	0,02	0,28	0,28
Distancia mínima de extinción (mm)	0,64	2,03	3,5
Límite de inflamabilidad en aire (vol%)	4-75	5-15	1,1-6
Límite de inflamabilidad (λ)	10-0,14	2-0,6	1,51-0,26
Límite de inflamabilidad (φ)	0,1-7,1	0,5-1,67	0,66-3,85
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	120	50	44,3
Poder calorífico superior (MJ/kg)	142	55,5	47,8
Relación estequiométrica aire-combustible (kg/kg)	34,2	17,1	15,0
Relación estequiométrica aire-combustible (kmol/kmol)	2,387	9,547	59,666

Tabla 1.4.2. Propiedades del hidrógeno relevantes como combustible, a 300 K y 1 atm [6].

1.4.1.1. Vectores energéticos y energías primarias

De acuerdo a la norma ISO 13600, un vector energético es una sustancia o fenómeno que puede ser utilizado para producir trabajo mecánico o calor, u operar procesos químicos o físicos [27]. En otras palabras, los vectores o portadores energéticos son todos aquellos materiales y dispositivos que almacenan energía producida a partir de una fuente primaria, de modo de poder transportarla y liberarla controladamente en aplicaciones y usos posteriores. De esta manera, el concepto de vectores energéticos incluye a condensadores, baterías eléctricas, resortes, volantes de inercia, aire comprimido, campos magnéticos, agua embalsada, carbón, madera, combustibles líquidos, hidrógeno y gas natural. Es elemental entonces la clara distinción entre los vectores energéticos y las fuentes de energía primaria. Éstas últimas, a diferencia de los primeros, son aquellos recursos naturales o formas de energía que están disponibles directa o indirectamente en la naturaleza, que no sufren ninguna modificación química o física para su uso energético [28]. Dentro de ellas podemos incluir a los combustibles fósiles, la energía nuclear, la hidroeléctrica, la energía eólica, la solar, la geotérmica, la proveniente de la biomasa. En la Figura 1.4.1 se esquematiza esta diferencia conceptual entre vectores energéticos y fuentes de energía primaria.

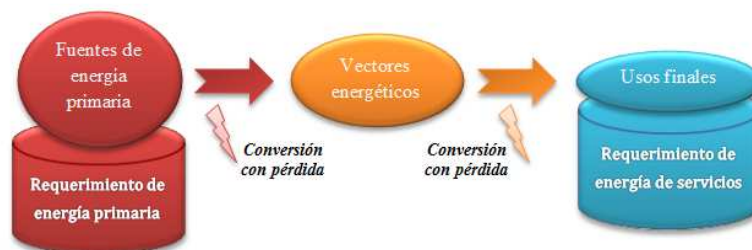
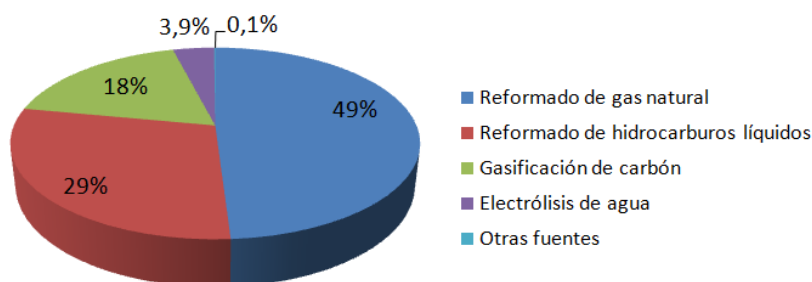


Figura 1.4.1. Fuentes de energía primaria y vectores energéticos.

1.4.2. Producción convencional de hidrógeno

La producción de hidrógeno a gran escala es una industria creciente en la actualidad. Se lo utiliza en grandes cantidades en las industrias química, petroquímica, metalúrgica y en refinerías. Todas estas aplicaciones no están ligadas al sector de combustibles y energía. La mayor parte del hidrógeno producido en el presente se emplea para la obtención de amoníaco (NH_3), mediante el proceso de Haber, para su posterior uso en la fabricación de fertilizantes. También se utiliza en gran medida para la producción de metanol. La producción anual global de hidrógeno se estima en 55 millones de toneladas, con un crecimiento en su demanda del 6% anual. El hidrógeno se produce hoy en día principalmente por reformado de gas natural con vapor, un proceso que implica emisiones intensivas de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Como se observa en la [Figura 1.4.2](#), el 49% de la demanda mundial de hidrógeno se satisface a través de reformado de gas natural. Lo sigue el reformado de hidrocarburos líquidos a partir de los gases residuales de refinerías e industrias químicas, con un 29%; la gasificación del carbón con un 18%; 3,9% mediante electrólisis de agua; y 0,1% a partir de otras fuentes [\[29\]](#).



[Figura 1.4.2](#). Consumo mundial de hidrógeno. Formas de producción en 2013 [\[29\]](#).

Como se ha mencionado arriba, las principales tecnologías para la producción actual de hidrógeno están basadas en el procesamiento de combustibles fósiles, tales como hidrocarburos sin refinar, gasolina, metanol, etanol, metano o gas natural. Comercialmente, éste último es el caso más importante. Las técnicas básicas de producción a partir de estos combustibles e hidrocarburos son el reformado con vapor, la oxidación parcial, el reformado auto térmico y el reformado con plasma. Mediante reactores químicos que intercambian vapor de agua y generan oxidación preferencial o reacciones de metanización, se convierte en CO_2 la gran cantidad de CO que producen los métodos enumerados anteriormente.

El hidrógeno también puede producirse a través de métodos alternativos a los combustibles fósiles. Entre ellos se encuentra la gasificación, la pirólisis, el reformado en fase acuosa a partir de biomasa, la fotoelectrólisis, la disociación termoquímica de agua y la electrólisis. Esta última se aplica cuando se requiere una alta pureza de hidrógeno. En la [Tabla 1.4.3](#), se resume la lista de procedimientos enumerados para la producción de hidrógeno.

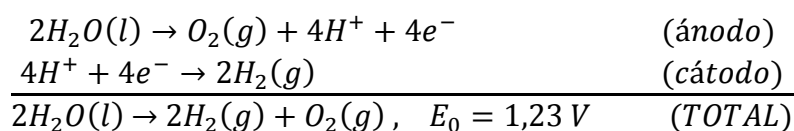
Método	Materia prima	Eficiencia	Madurez
Reformado con vapor	Hidrocarburos	70-85%	Comercial
Oxidación parcial	Hidrocarburos	60-75%	Comercial
Reformado auto térmico	Hidrocarburos	60-75%	Corto plazo
Reformado con plasma	Hidrocarburos	9-85%	Largo plazo
Gasificación de biomasa	Biomasa	35-50%	Comercial
Reformado en fase acuosa	Carbohidratos	35-55%	Mediano plazo
Electrólisis	H ₂ O + electricidad	50-70%	Comercial
Fotólisis	H ₂ O + luz solar	0,5%	Largo plazo
Disociación termoquímica de agua	H ₂ O + calor	Sin datos	Largo plazo

Tabla 1.4.3. Resumen de métodos para la producción de hidrógeno [29].

1.4.3. Producción electrolítica de hidrógeno

Debido a que nos interesa la producción de hidrógeno a partir de energías renovables como la eólica o solar fotovoltaica, tal como se resume en la Figura 1.3.1 del capítulo anterior, en esta tesis le prestaremos especial atención a la electrólisis de agua, que es una de las técnicas más limpias para la obtención de hidrógeno. Consiste básicamente en la descomposición del agua en sus componentes básicos, hidrógeno y oxígeno, llevada a cabo con la inversión de una cierta cantidad de energía eléctrica, en nuestro caso proveniente de fuentes renovables. El primer principio de la termodinámica establece que con la reutilización del hidrógeno obtenido en una CC, se recuperará una cantidad de energía menor a la invertida. Para que el sistema integral sea sustentable y viable económicamente, lo más racional es que la energía eléctrica invertida en un electrolizador sea de origen renovable. Para descomponer el agua a 25°C, se requiere una energía de 285,83 MJ/kmol. Esta última es su entalpía de formación, de la cual 237,19 MJ/kmol corresponden al trabajo eléctrico mientras el resto la recibe en forma de calor. Como se observa en la Figura 1.4.3, un electrolizador está constituido por un ánodo (electrodo negativo donde ocurre la reacción de oxidación), un cátodo (electrodo positivo donde ocurre la reacción de reducción) y un electrolito a través del cual migran los iones [30].

Si se utiliza un electrolito ácido, la reacción electroquímica está dada por:



El valor de $E_0 = 1,23 V$ corresponde a la tensión de referencia (potencial reversible de equilibrio) que existe entre los electrodos cuando no circula corriente eléctrica.

La eficiencia energética del proceso de electrólisis, η está dada por la relación entre el poder calorífico del hidrógeno, h_{c,H_2} y la energía invertida para su producción, E :

$$\eta = \frac{h_{c,H_2}}{E}$$

Esta eficiencia se encuentra, típicamente, en el rango de 50 a 75% para la electrólisis de agua.

Un electrolizador debe tener un sistema de provisión de agua, una bomba de circulación de agua, separadores de agua-gas de hidrógeno y oxígeno, intercambiador de calor, un regulador de la fuente de alimentación/tensión y sistemas de control e instrumentación que incluyan aspectos relativos a la seguridad [31]. Existen cuatro tipos esenciales de electrolizadores, dependiendo del electrolito utilizado. Los primeros electrolizadores de la historia empleaban electrolitos ácidos pero lentamente fueron abandonados por los serios problemas de corrosión que sufrían. Los electrolizadores con membrana de electrolito polimérico constan de una membrana de intercambio de protones como electrolito (PEM por sus siglas en inglés) que es impermeable al oxígeno. Estos sistemas utilizan generalmente electrodos metálicos de estructuras porosas, campos y placas separadoras de flujo, y el catalizador es típicamente platino o aleaciones de platino. Es una de las tecnologías más modernas en la actualidad.

También existen electrolitos de óxido sólido o cerámicos conductores de iones de oxígeno que sirven para la electrólisis de vapor de agua, pero todavía se encuentran en una etapa de investigación [1]. Sin embargo, debido a su alta eficiencia, presentan un enorme atractivo para la industria y tienen gran potencial para el futuro en la producción a escala de hidrógeno si logran resolverse algunos problemas relacionados con la durabilidad de los materiales cerámicos en operaciones de largos plazos y altas temperaturas.

Por último, los electrolizadores más comunes y presentes comercialmente en el mundo son los que involucran un electrolito alcalino líquido basada en una solución de potasa cáustica al 20-30% de hidróxido de potasio. Un diafragma, permeable al agua y a los iones de hidróxido, separa los dos electrodos para mantener los gases producto de la electrólisis apartados en pos de la seguridad y la eficiencia del sistema. Esta tecnología presenta algunas desventajas relacionadas a limitaciones en la densidad de corriente, la presión de funcionamiento y el régimen de carga parcial [32]. En la [Figura 1.4.4](#) se esquematizan el funcionamiento del proceso de electrólisis alcalina y el de electrólisis PEM.

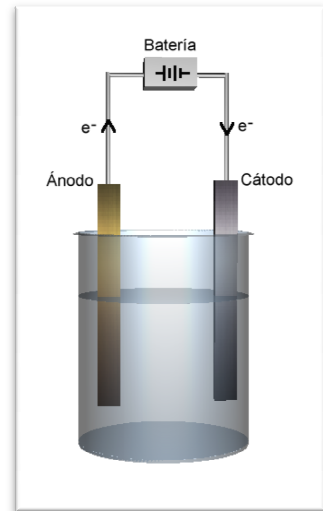


Figura 1.4.3. Esquema de un electrolizador.

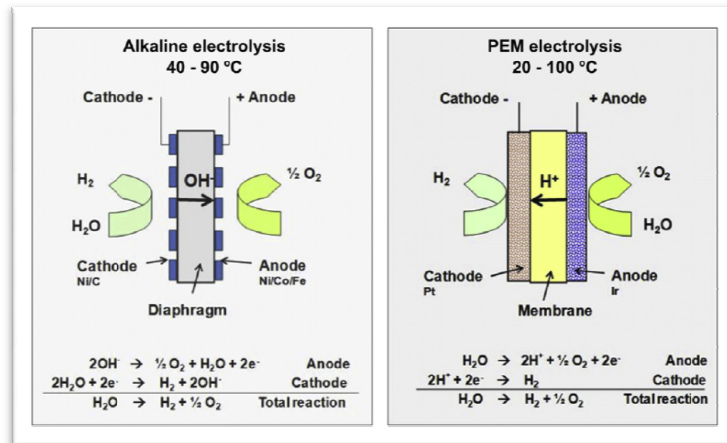


Figura 1.4.4. Esquema del principio de operación de electrolizadores alcalinos y PEM [32].

En la Tabla 1.4.4 se sintetizan las ventajas y desventajas de los tipos de electrolizadores enumerados y descriptos arriba.

	Alcalina	PEM	Óxidos sólidos
VENTAJAS	Tecnología bien establecida	Alta densidad de corrientes	Termoneutral, eficiencias hasta el 100%
	Catalizadores no nobles	Alta eficiencia de tensión	Eficiencia > 100% con vapor caliente
	Estabilidad de largo plazo	Buen rango de carga parcial	Catalizadores no nobles
	Costo relativamente bajo	Rápida respuesta del sistema	Alta presión de operación
	Rango de MW	Diseño compacto del sistema	
	Rentable económicamente	Alta pureza de gas	Operación dinámica
DESVENTAJAS	Baja densidad de corrientes	Alto costo de componentes	Etapas de laboratorio
	Crossover de gases (grados de pureza)	Ambiente ácido corrosivo	Diseño del sistema de gran volumen
	Baja densidad de corrientes	Posible baja durabilidad	Baja durabilidad (fragilidad de cerámicos)
	Baja dinámica	Comercialización	Información de costos no confiable
	Baja presión de operación	Rango debajo del MW	
	Electrolito líquido corrosivo		

Tabla 1.4.4. Comparación de ventajas y desventajas de electrolizadores PEM, alcalinos y de óxido sólido [32].

1.5. Almacenamiento de hidrógeno

El uso de las celdas de combustible de hidrógeno en aplicaciones móviles y, en general, el futuro de una economía basada en el hidrógeno como nuevo combustible, dependen en gran medida de la capacidad de almacenamiento de los tanques que haya a bordo. El almacenamiento de hidrógeno es uno de los cuellos de botella más importantes para la puesta en práctica de este tipo de dispositivos en aplicaciones móviles. Como se observa en la Figura 1.5.1, a una presión moderada de almacenamiento, un tanque debería ser ridículamente grande para que un vehículo tenga una autonomía del orden de 400 km, sin que deje lugar para el equipaje u otros pasajeros que no sean el conductor [5].

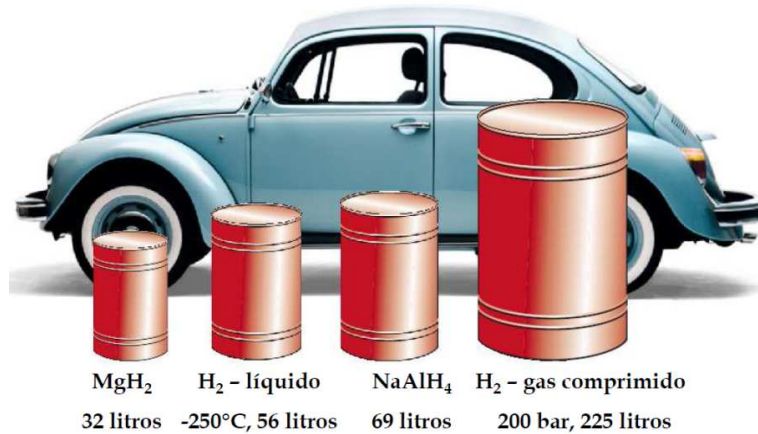


Figura 1.5.1. Volumen de 4 kg de hidrógeno compactado de diferentes maneras, comparado con el tamaño de un automóvil [5].

Existen varias alternativas tecnológicas para el almacenamiento de hidrógeno. El almacenamiento convencional en la actualidad se realiza en forma gaseosa con tanques de alta presión, y en forma líquida mediante el desarrollo de criotécnicas para la refrigeración junto con unidades de almacenamiento a baja temperatura y gran aislamiento, ya probadas con éxito en la tecnología espacial. Otros métodos no convencionales de almacenamiento aprovechan la absorción de hidrógeno en materiales sólidos tales como hidruros metálicos, hidruros livianos y alanatos o la adsorción sobre materiales a base de carbono. Entre éstos últimos debe distinguirse por un lado, la fisisorción sobre superficies de materiales carbonosos como grafitos, carbones activados, grafenos, nanotubos de carbono, fullerenos, etc.; y por otro lado, la quimisorción dada en los hidrocarburos, también portadores de hidrógeno en sus estructuras moleculares. Las densidades gravimétricas y volumétricas de las distintas alternativas de almacenamiento, se resumen en la Figura 1.5.2.

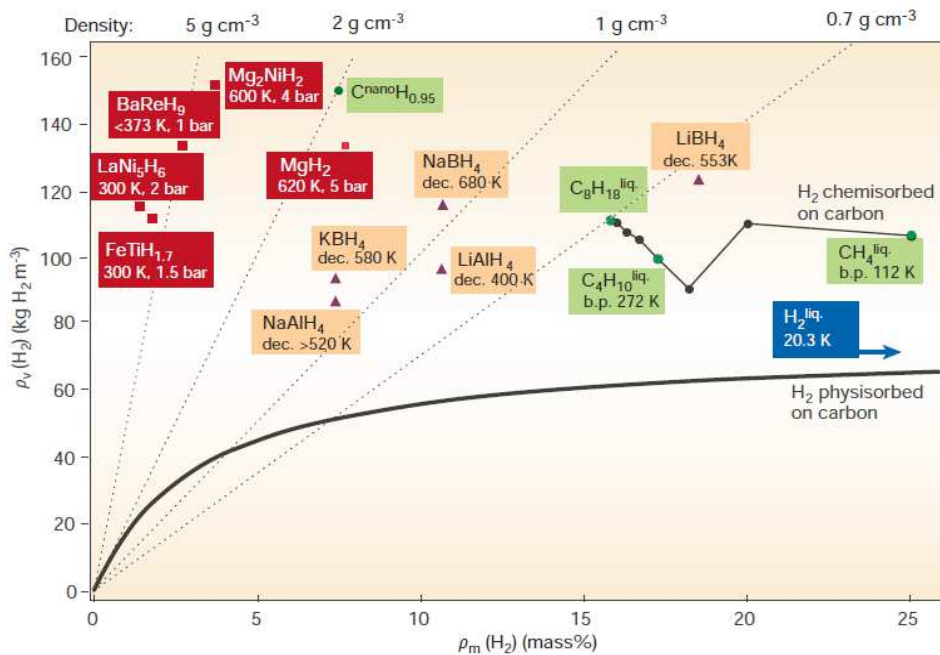


Figura 1.5.2. Densidades volumétrica y gravimétrica para el almacenamiento de hidrógeno, comparando hidruros metálicos, nanotubos de carbono y algunos hidrocarburos [5].

En esta tesis, nos focalizamos en el estudio de hidrógeno adsorbido físicamente sobre el área superficial de materiales carbonosos decorados con metales de transición que promueven la adsorción y mejoran su capacidad de almacenamiento. El desafío actual es el desarrollo de materiales pequeños (con densidades volumétricas altas para la adsorción de hidrógeno), baratos y ligeros, capaces de adsorber de manera eficiente las moléculas de hidrógeno y liberarlas bajo demanda. Además, el sistema debe ser estable bajo las condiciones de operación, soportando un gran número de ciclos de carga y descarga.

1.5.1. Almacenamiento convencional de hidrógeno

En la actualidad, existen tecnologías avanzadas para el almacenamiento convencional de hidrógeno de forma gaseosa. Hay tanques clásicos baratos de acero de alta presión que funcionan hasta 300 bar y en países como el nuestro, trabajan a 200 bar. Además, se han desarrollado tanques de alta presión con nuevos materiales compuestos a base de fibra de carbono, con un recubrimiento interno inerte especial que evita la reacción del hidrógeno con los polímeros, capaces de aguantar presiones de hasta 600 bar y que funcionan regularmente a 450 bar. Otra alternativa es el uso de tanques de aluminio inerte al hidrógeno, reforzados con revestimientos externos de fibra de carbono. Para la fabricación práctica es preferible la forma cilíndrica de este tipo de tanques. Estos contenedores almacenan aproximadamente el 4% p/p de hidrógeno, con algunas desventajas relativas a la sobrepresión de descarga.

Por otro lado, se encuentran en desarrollo tecnologías criogénicas aplicadas actualmente en la industria aeroespacial, donde resulta necesario presurizar y enfriar el hidrógeno a una temperatura de -253°C (ver [Tabla 1.4.1](#)). El hidrógeno líquido tiene una densidad de $70,8 \text{ kg/m}^3$ y la entalpía de vaporización en el punto de ebullición asciende a 452 kJ/kg , con lo cual los contenedores de hidrógeno líquido, además de ser sistemas abiertos para evitar la sobrepresión, deben ser de grandes magnitudes para prevenir la pérdida de hidrógeno por transferencia de calor a través del recipiente. Existen aplicaciones y prototipos en aviones militares Lockheed, aviones supersónicos Tupolev, vehículos y estaciones de servicio automatizadas de hidrógeno líquido construidas por BMW [5]. El costo de estas tecnologías es actualmente muy elevado.

Por último, con respecto a los hidrocarburos como almacenadores, el contenido de hidrógeno por átomo de carbono varía según el hidrocarburo. No obstante, vale destacar que en el quemado completo por oxidación de estos combustibles, se libera CO_2 . Dados los objetivos planteados relacionados con el impacto ambiental y la conversión limpia y eficiente de energía, en la presente tesis no ahondamos en esta opción, tanto en lo que respecta a la producción como al almacenamiento de hidrógeno vía hidrocarburos.

1.5.1. Almacenamiento en hidruros metálicos

Los hidruros metálicos o intersticiales y los hidruros complejos de metales de transición han sido y son ampliamente estudiados para su aplicación en sistemas de almacenamiento de hidrógeno [33]. La termodinámica de la formación de hidruros a partir del hidrógeno gaseoso se describe mediante isothermas de presión-composición, tal como se muestra en la Figura 1.5.3. La cantidad de H₂ almacenado puede deducirse de la longitud de la meseta de la isoterma que indica la coexistencia de la solución sólida y la fase de hidruro. A la derecha de la curva, en la fase β pura, la presión de H₂ se eleva abruptamente con la concentración, mientras que la región de dos fases termina en una temperatura crítica, por encima de la cual la transición de la fase α a la fase β es continua [34].

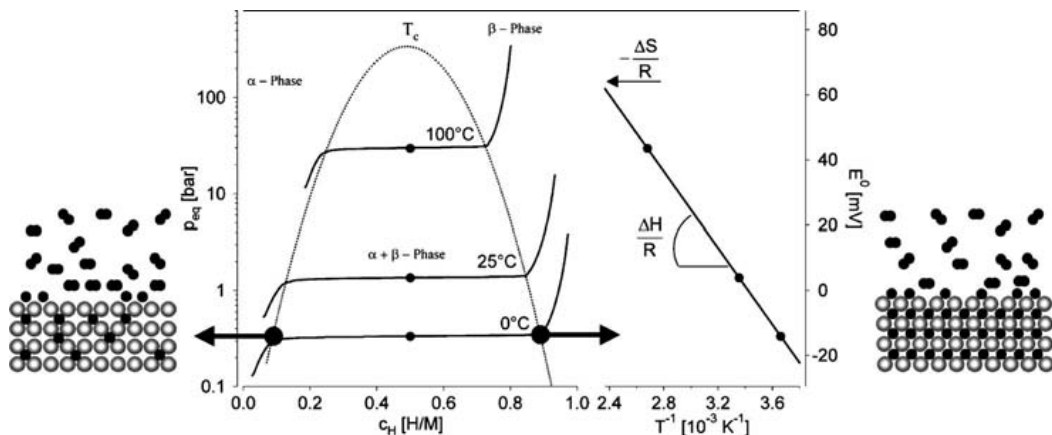


Figura 1.5.3. Isoterma de presión-composición para la adsorción de hidrógeno en un hidruro metálico típico [34].

En los hidruros metálicos, el hidrógeno reacciona con diversos metales de transición, tierras raras y aleaciones para la formación de hidruros mediante interacciones de carácter metálico. Se genera una estructura metálica con átomos de hidrógeno enlazados químicamente en los sitios intersticiales de la red cristalina (ejemplos: VH₂, ZrH₂, TiH₂, CeH₃, LaNi₅H₆, TiFeH₂). También existen hidruros compuestos por metales alcalinos y alcalinos térreos donde la unión hidrógeno-metal se caracteriza por combinaciones de enlaces iónicos y covalentes (LiH, BeH₂, MgH₂). Los hidruros complejos de metales de transición son, en su mayoría, mononucleares y comprenden interacciones basadas en transferencias totales o parciales de electrones (Mg₂NiH₄, Mg₂FeH₆). Los hidruros complejos sin metales de transición se componen de metales livianos y el hidrógeno forma unidades tetraédricas con boro o aluminio (LiBH₄, Na[AlH₄]) [35].

A pesar que los hidruros metálicos tienen gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno, estos compuestos presentan algunas desventajas importantes como una inadecuada carga de hidrógeno (debida a la cinética lenta de absorción/desorción), altos costos de aleaciones, alta sensibilidad a impurezas gaseosas, dificultades para permitir una activación inicial o reactivación del material, baja reversibilidad dada su fuerte interacción entre el hidrógeno y el metal, elevado peso y altas temperaturas de

liberación de hidrógeno (inaceptables para las condiciones de operación en aplicaciones móviles). Este último punto es el más crítico para este tipo de materiales, llegando a temperaturas de desorción que van de 473 a 1273 K en algunos hidruros metálicos [36].

1.5.2. Almacenamiento en materiales carbonosos

A diferencia del caso anterior, la entalpía de adsorción en sólidos porosos tales como los materiales carbonosos es mucho menor que el calor de formación de los hidruros. Además de los materiales carbonosos (nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, grafito expandido, fulerenos, carbón activado, etc.), otros sólidos porosos estudiados para la adsorción de hidrógeno son las zeolitas y los compuestos de coordinación macrocolecules tales como los *Metal Organic Frameworks* (MOF) y los *Covalent Organic Frameworks* (COV) [37]. En este capítulo sólo profundizaremos en los materiales a base de carbono.

Las ventajas de los materiales carbonosos para el almacenamiento de hidrógeno son el bajo costo, la gran accesibilidad, baja densidad, una estabilidad termodinámica y química relativamente apropiada, gran diversidad de estructuras porosas y métodos de síntesis, características adecuadas de reciclado y facilidad para liberar el gas a bajas temperaturas (a diferencia de los hidruros metálicos), dada la baja energía de adsorción mencionada en el párrafo anterior.

Es abundante la bibliografía científica en materia de materiales carbonosos para almacenamiento de hidrógeno, ya sea en nanotubos de carbono, nanofibras, carbones activados, carbonos porosos con alto grado de orden, grafenos, fulerenos, óxidos de grafito, etc. Algunos autores se han dedicado a realizar una extensa revisión de todas estas investigaciones [1, 5, 34, 36, 37, 38, 39]. Sin embargo, los trabajos que supuestamente han obtenido espectaculares resultados respecto del porcentaje en peso de adsorción de hidrógeno en algunos materiales nanoestructurados de carbono, como por ejemplo el estudio de Chambers et al. [40], no han podido ser reproducidos experimentalmente.

1.5.2.1. Mecanismos de adsorción

Para introducirnos en los fundamentos de la adsorción de hidrógeno, debe distinguirse entre los procesos de *fisisorción* y los procesos de *quimisorción*. Los primeros están basados en la interacción de Van der Waals entre un gas y un material sólido, dada conceptualmente por una fluctuación resonante en la distribución de carga en la interfaz. La energía de interacción que caracteriza a las denominadas fuerzas de dispersión de London, E_{S-H_2} , entre el sustrato y las moléculas de hidrógeno está dada por:

$$E_{S-H_2} \cong \frac{\alpha_{H_2} \alpha_S}{R^6}$$

donde R es la distancia de interacción y α es la polarizabilidad, que en el caso del H_2 es fija y, por lo tanto, el modo de aumentar E_{S-H_2} es incrementando α_S . El almacenamiento en este tipo de materiales carbonosos se da por fisisorción, es decir que el hidrógeno se acumula en la superficie gracias a las fuerzas de Van der Waals, con energías de interacción del orden de 1 a 100 meV [39]. Esto lleva a que el hidrógeno se desorba fácilmente elevando discretamente la temperatura en el sistema. En la mayoría de los casos la adsorción de hidrógeno se produce en una monocapa superficial, con lo cual es aplicable la isoterma de Langmuir que se muestra, para algunos casos típicos, en la Figura 1.5.4.

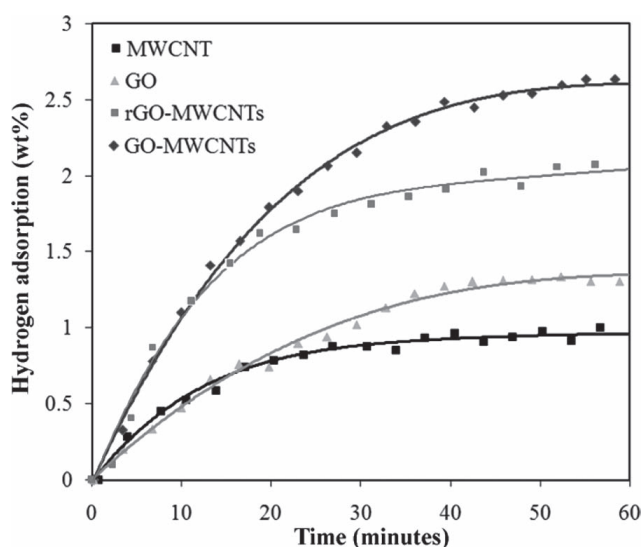


Figura 1.5.4. Adsorción de hidrógeno sobre óxido de grafito (GO), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), materiales híbridos compuestos por GO y MWCNT reducidos (rGO-MWCNTs) y sin reducir (GO-MWCNTs), como función del tiempo, a temperatura ambiente y 5 MPa de presión de hidrógeno [41].

Como se observa en la Figura 1.5.4, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, en unidades de % p/p, puede expresarse en función del tiempo de adsorción y también en función de la presión. Este porcentaje de adsorción está íntimamente ligado (en la mayoría de los casos es directamente proporcional) al área superficial específica del adsorbente. Si se expresa la cantidad adsorbida o fracción de cubrimiento de la superficie θ , como función de la presión p , se utiliza la siguiente igualdad para la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

donde K es la constante de equilibrio de adsorción.

La fisisorción de hidrógeno en materiales carbonosos se da por la continuidad de dos mecanismos: en primer lugar se adsorben las moléculas directamente sobre la superficie del adsorbente y luego se genera una transferencia de masa en la interfaz, resultando en la retención de estas moléculas gaseosas en los espacios internos del

adsorbente. De esta manera intervienen en este proceso factores como el área superficial, el tamaño de poros, la topología y estructura química de la superficie, la presión y la temperatura aplicada, etc. La estructura porosa y el área superficial específica son particularmente importantes. Por su parte, la dependencia de la adsorción de hidrógeno con la temperatura (T) y la presión (p) se describe por la misma relación de Langmuir que establece:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_\theta = \frac{E_{ad}}{R}$$

Como era de esperar, la cantidad adsorbida decrece cuando aumenta la temperatura o disminuye la presión.

Por otro lado, en los casos en que los electrones involucrados en los enlaces π entre los átomos de carbono participan en el proceso de adsorción, se puede establecer el proceso de *quimisorción* en cada uno de estos átomos. En este mecanismo se modifica la estructura electrónica de los átomos enlazados, dando lugar a ligaduras iónicas o covalentes, con energías de enlace del orden de 1 a 10 eV. Ejemplos de ello son el caso de la reacción de hidrógeno con fulerenos bajo alta presión (hasta 3000 MPa) y alta temperatura (500 a 600 K) y también en la pared externa de nanotubos de carbono [39]. No profundizaremos en el mecanismo de quimisorción ya que es ajeno a los estudios y objetivos planteados en esta tesis. En efecto, el hecho que la liberación de hidrógeno adsorbido por quimisorción sólo se da a muy altas temperaturas, hace que este proceso no sea útil para aplicaciones prácticas de almacenamiento de hidrógeno.

1.5.2.2. Tipos de materiales carbonosos

Grafito. Junto con el diamante, los nanotubos, el grafeno y los fulerenos, el grafito es una de las formas alotrópicas en la que se presenta el carbono en la naturaleza. Como se muestra en la [Figura 1.5.5](#), la estructura hexagonal del grafito se debe a la hibridación sp^2 de sus átomos de carbono que forman tres enlaces covalentes planos con ángulos de 120° , con un orbital deslocalizado π . Este orbital se forma por la hibridación de los orbitales p perpendiculares al plano que quedan libres y es fundamental para las propiedades eléctricas de este material. Mientras que estos enlaces covalentes sp^2 son extremadamente fuertes, la unión entre las capas de grafito es mucho más débil, puesto que responde a fuerzas de Van der Waals e interacciones mediante orbitales π entre las mismas.

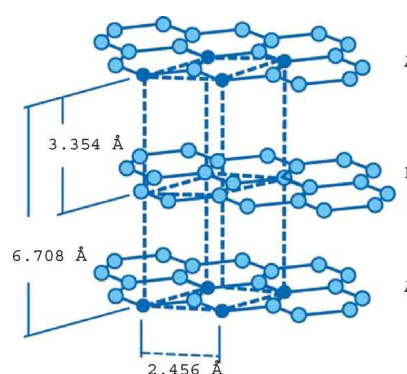


Figura 1.5.5. Estructura del grafito.

La pequeña distancia entre las capas de grafito y su escasa área superficial específica (SSA) hacen que el grafito tenga una baja capacidad de almacenamiento de hidrógeno, a pesar de su alta polarizabilidad. Una estrategia interesante para aumentar su SSA es a través de la molienda por bolas [42] o mediante métodos de síntesis que permitan expandir ligeramente el espaciado interlaminar. Después de 4 hs de molienda, el SSA puede llegar a los 700 m²/g. A 10 bar de presión en atmósfera de hidrógeno, luego de 80 hs de molienda, se ha detectado una capacidad de almacenamiento de 7,4% p/p [5].

Carbón activado. El carbón activado puede tener SSA de hasta 3000 m²/g y está disponible en la industria con tamaños de poros promedio menores a 1 nm. Este material se prepara partiendo de precursores orgánicos ricos en carbono, mediante destilación seca para formar compuestos orgánicos carbonizados. La activación térmica requiere un calentamiento a temperaturas entre 700°C y 1000°C, en presencia de gases oxidantes como CO₂, vapor de agua, aire, etc.; la activación química se realiza entre 500°C y 800°C en presencia de sustancias deshidratantes como KOH o H₃PO₄ que luego son lixiviadas [1]. En la Figura 1.5.6, se muestra la estructura típica, observada por microscopía electrónica de barrido, de una muestra de polvo de carbón activado [43].

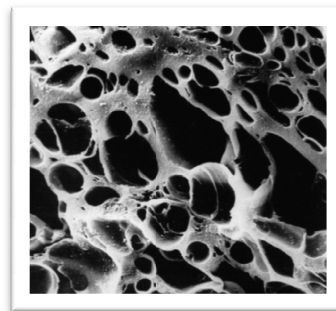


Figura 1.5.6. Estructura del polvo de carbón vegetal activado. Imagen SEM (Microscopio electrónico de barrido) de un producto de la marca Beschel [43]

Hasta el momento, los carbones activados con la mejor capacidad de almacenamiento de hidrógeno que se han identificado adsorben ~ 4,8% p/p, a una temperatura de 87 K y una presión de 59 atm [44].

Grafeno y nanoestructuras de carbono.

El grafeno es un material aromático y consiste sencillamente en una capa simple de grafito. Los átomos de carbono forman una estructura hexagonal y a partir del grafeno con celdas pentagonales pueden formarse sistemas nanoestructurados como los fulerenos. Esto se ilustra en la Figura 1.5.7, donde también se observa un nanotubo de carbono de pared simple (SWNT por su sigla en inglés) representado naturalmente como una lámina de grafeno enrollada. El eje a partir del cual “se enrollaría” (aunque en los experimentos no es plausible “enrollar” láminas de grafeno), determina si el nanotubo es *zigzag*, *armchair* o tiene otra quiralidad y torsión, generando en este último caso nanotubos con hexágonos que tienen un cierto ángulo respecto del eje del tubo. La quiralidad determina las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanotubos.

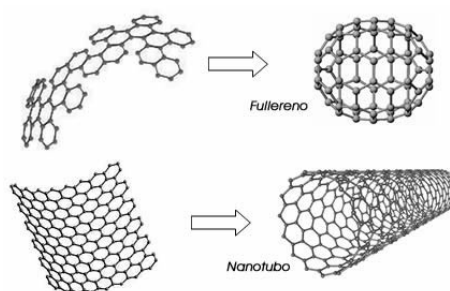


Figura 1.5.7. Esquema de un nanotubo de carbono y un fullereno, obtenidos a partir de enrollar una lámina de grafeno.

Cuando hay una pluralidad de láminas de grafito enrolladas para formar nanotubos, se habla de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs). De hecho, los primeros nanotubos que se descubrieron fueron MWNTs [45], en el año 1991. Dos años después se lograron sintetizar SWNT [46]. En la [Tabla 1.5.1](#) se muestra un resumen de datos reportados en bibliografía acerca de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono [39].

Muestra	Pureza (%)	T (K)	P (MPa)	H ₂ (% p/p)	Ref. *[39]
SWNT	Se supone 100	133	0,04	5–10	Dillon et al.
SWNT	Alta	Ambiente	0,067	3,5–4,5	Dillon et al.
SWNT	~50	300	10,1	4,2	Liu et al.
SWNT alineado	Purificada	Ambiente	11	4	Liu et al.
SWNT	Purificada	77–300	8	1–15	Chen et al.
SWNT	Alta	80	~7	8,25	Ye et al.
MWNT	Purificada	~300–700	Ambiente	0,25	Wu et al.
SWNT	Purificada	Ambiente	4,8	1,2	Smith et al.
SWNT-TiAl _{0,1} V _{0,04}	Sonicada >98	Ambiente	0,067	6	Dillon et al.
SWNT-Ti-6Al-4V	Purificada	Ambiente	0,08	1,7	Hirscher et al.
SWNT-Fe	Purificada	Ambiente	0,08	<0,005	Hirscher et al.
SWNT molido en Ar	<50	Ambiente	0,08	<0,1	Hirscher et al.
SWNT molido en D ₂	<50	Ambiente	0,9	0	Hirscher et al.
CNT	Purificada	298–773	0,1	0	Hirscher et al.
CNT dopado	–	–	–	0,5–1,0	Zidan and Rao
Li-CNT	Purificada	473–673	0,1	20	Chen et al.
K-CNT	Purificada	<313	0,1	14	Chen et al.
Li-CNT (H ₂ húmedo)	Purificada	473–673	0,1	12	Yang
Li-CNT (H ₂ seco)	Purificada	473–673	0,1	2,5	Yang
K-CNT (H ₂ húmedo)	Purificada	<313	0,1	21	Yang
K-CNT (H ₂ seco)	Purificada	<313	0,1	1,8	Yang
Li-CNT	10–40	473–663	0,1	0,7–4,2	Pinkerton et al.
SWNT	80–90	273	0,04	7	Dillon et al.
SWNT	90 vol%	298	–	0,63	Ritschel et al.
MWNT	No purificada	298	–	0,5	Ritschel et al.
MWNT	No purificada	293	6,5	2	Ding et al.
CNT	–	Ambiente	Ambiente	0,5	Adu et al.
SWNT	Purificada	77	0,2	6	Pradhan et al.
MWNT alineados	Alta	298	10	3	Zhu et al.
MWNT alineados	Alta	290	10	2,4	Cao et al.
MWNT aleatorios	Alta	298	10	0,68	Zhu et al.
MWNT	Alta sin tratar	300	1,0	5–7	Chen et al.
MWNT	Alta tratada con ácido	300	1,0	13,8	Chen et al.
MWNT	Alta	300	7,0	0,7–0,8	Badzian et al.
SWNT	No purificada	295	0,1	0,93	Nishimiya et al.
SWNT	No purificada	77	0,1	2,37	Nishimiya et al.
MER MWNT	10–15%	298	3,6	0,03	Tibbetts et al.
Rice SWNT	Alta	298	3,6	0,05	Tibbetts et al.
CNT	–	298	11,35	11,26	Chambers et al.

Tabla 1.5.1. Resumen de reportes bibliográficos acerca de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono (* Nota: Todas las referencias de estos reportes se encuentran en [39]).

Por otro lado, las nanofibras de carbono (GNF) han generado controversias en lo que respecta a su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Algunos autores han reportado estudios donde encuentran valores extraordinarios de adsorción de hidrógeno que van del 10 al 67% p/p de H₂, a temperatura ambiente. Sin embargo, ninguno de estos trabajos experimentales ha podido ser reproducido. La singularidad de estos

prometedores y espectaculares resultados puede deberse a que las isothermas de adsorción/desorción de hidrógeno sobre GNF presentan una fuerte histéresis. Esto induce a pensar que los materiales muestreados van modificando su estructura con los ciclos de adsorción y a ello se debe la incapacidad de reproducir los datos anteriores. Estudios más cautelosos indican que las GNF de carbono amorfo producidas por técnicas de mezclado de polímeros y activados con CO₂ pueden adsorber hasta un 1,3% p/p de H₂ a 298 K y 200 bar [47].

Por su parte, los fulerenos son una clase de molécula de carbono en las que sus átomos se arreglan en 12 caras pentagonales y 2 o más caras hexagonales. Los más conocidos son los formados por 60 átomos de carbono, C₆₀. Asimilados a un balón de fútbol, y por ello también conocidos como futboleos (*buckyballs* en inglés),

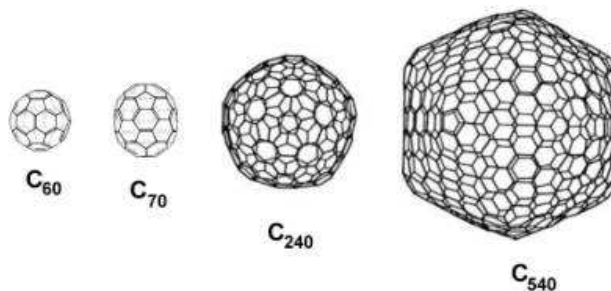


Figura 1.5.8. Ilustraciones de fulerenos con 60, 70, 240 y 540 átomos de carbono.

están configurados por 20 hexágonos y 12 pentágonos (ver la Figura 1.5.8). Estos materiales no tienen capacidad de almacenar hidrógeno. Sin embargo, la decoración de fulerenos (C₆₀ y otros) con átomos de metales de transición aumentaría, según simulaciones computacionales, la capacidad de adsorción de hidrógeno. Esto se debe a la naturaleza del enlace de hidrógeno en estos compuestos, explicada por la interacción de Kubas y el modelo de Dewar-Chatt-Duncanson [48].

Materiales carbonosos híbridos. Los fulerenos decorados que mencionamos más arriba, los nanotubos de la Tabla 1.5.1 dopados con Ti, con aleaciones de Ti-Al-V, con Li o K, junto con un sinnúmero de otros compuestos carbonosos que son utilizados en combinación con materiales útiles para el almacenamiento de hidrógeno, son lo que llamamos aquí materiales carbonosos híbridos. La incorporación de aditivos, que en su gran mayoría son metales de transición, produce cambios en la estructura cristalina, electrónica y química del material, modificando desde luego las características de adsorción de gases y de hidrógeno en particular.

Existen numerosos trabajos donde se propone el decorado metálico de materiales a base de carbono. En un trabajo de 2008 y mediante cálculos de Teoría Funcional de la Densidad en la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA-DFT por sus siglas en inglés), Chan et al [49] estudiaron la adsorción de 12 átomos metálicos diferentes sobre grafeno y calcularon la función trabajo, la densidad de estados, el momento dipolar, las energías de adsorción y las geometrías más estables de cada sistema dopado. Estos resultados son muy importantes para la evaluación de los mejores candidatos de decoración de materiales carbonosos con el fin de almacenar hidrógeno.

Un ejemplo de decorado muy estudiado para estos fines es el Pd. También utilizando GGA-DFT, López-Corral et al analizaron la adsorción de hidrógeno

molecular sobre una superficie de grafeno funcionalizada con Pd, considerando distintas estructuras de coordinación molecular para el PdH₂ y estudiando las geometrías más estables [50]. Sin embargo, los átomos de paladio depositados sobre grafeno tienen una tendencia muy fuerte a aglomerarse, formando nanopartículas grandes tridimensionales sobre la superficie de carbono. Esto aumenta el peso del material y disminuye el área efectiva de contacto. Resulta necesario entonces encontrar estrategias adecuadas para evitar la aglomeración de las nanopartículas metálicas y dispersar los átomos de paladio sobre la superficie [51].

Un fenómeno muy discutido en este tipo de superficies gráficas híbridas es el mecanismo de *spillover* de hidrógeno sobre decorados de Pd [52], también sobre Pt [53, 54, 55] y otros metales [56, 57]. Este proceso, tal como se muestra en la Figura 1.5.9, consiste básicamente en la quimisorción disociativa de la molécula de hidrógeno sobre el catalizador metálico, seguida de la migración de los átomos de hidrógeno desde el catalizador hasta el sustrato gráfico y su difusión sobre la superficie o dentro del volumen de este último [58]. Este mecanismo es, sin embargo, controversial y se debe tener precaución para explicar determinados hechos científicos en base al *spillover*.

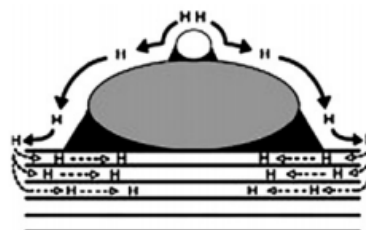


Figura 1.5.9. *Spillover* de hidrógeno en un catalizador metálico sobre un soporte gráfico [58]

Este mecanismo es, sin embargo, controversial y se debe tener precaución para explicar determinados hechos científicos en base al *spillover*.

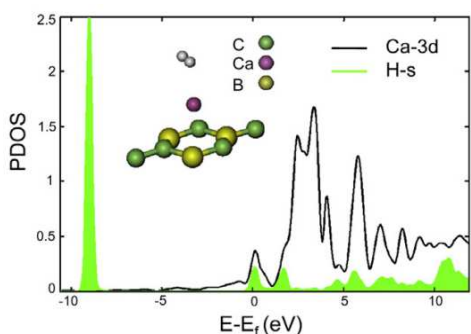


Figura 1.5.10. Estructura geométrica y densidad parcial de estados de los orbitales 3d del Ca y los orbitales σ del H₂ (H-s) para grafeno dopado con B y Ca [59]

Otros decorados investigados mediante análisis de primeros principios son el Ca y el B. En la Figura 1.5.10 se observa la densidad parcial de estados de orbitales 3d del Ca y los orbitales σ del H₂ (H-s) para grafeno dopado con B (que sustituyen átomos de C de la lámina) y Ca en el sitio *top* del carbono [59].

fulerenos, se destaca el estudio de Zhao et al [68]. Estos autores investigaron el aumento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de futbolenos (C₆₀ y C₄₈B₁₂) decorados con metales de transición, en condiciones normales de presión y temperatura. Encontraron que fulerenos dopados con Sc, en una geometría particular (ver Figura 1.5.11), pueden enlazar hasta 11 moléculas de hidrógeno por átomo metálico, 10 de las cuales pueden adsorberse y desorberse de forma reversible. De esta manera, podrían alcanzarse densidades de almacenamiento teóricas de ~9% p/p de hidrógeno.

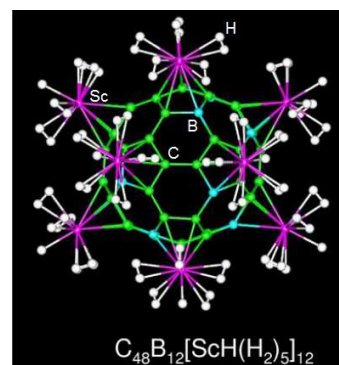


Figura 1.5.11. Estructura atómica optimizada del fullereno C₄₈B₁₂[ScH(H₂)₅]₁₂ [68]

Otros resultados particularmente prometedores son los obtenidos por Yildirim et al [62, 69], quienes han propuesto la decoración de nanotubos de carbono con titanio, descubriendo que si un SWCNT con una cobertura ligera de Ti se expone a altas presiones de hidrógeno, sería capaz de almacenar hasta cuatro moléculas de hidrógeno por átomo de titanio. Este modelo computacional se ilustra en la Figura 1.5.12.

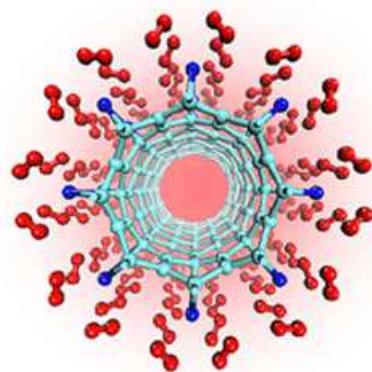


Figura 1.5.12. Modelo computacional de un nanotubo de carbono (celestes) decorado con adátomos de titanio (azul oscuro) que pueden coordinar, en su adsorción, hasta cuatro moléculas de hidrógeno (rojo) cada uno [69].

Motivados por estos resultados y con el fin de acercarse a las condiciones experimentales, Rojas et al [70] añadieron al sistema las especies moleculares presentes en el aire que compiten en la adsorción. Entre éstos, se encontró que las moléculas de oxígeno son fuertes competidoras e inhibidoras para la adsorción de hidrógeno. Los cálculos muestran que la interacción de la molécula de oxígeno con el decorado de Ti sobre grafeno conduce a la formación irreversible de dióxido de titanio. Una molécula de hidrógeno quedaría de esta forma quimisorbida sobre el grafeno decorado con energías de enlace que rondan los 8 eV, es decir una energía de enlace enorme. El dióxido de titanio resultante presentó una capacidad de almacenamiento inferior que la del titanio. En presencia de hidrógeno molecular y oxígeno, el átomo de titanio también se oxida. El cambio de energía en el proceso total de oxidación, expuesto en la Figura 1.5.13, es de 7,7 eV. Las predicciones relativas a la formación de dióxido de titanio fueron confirmados por un trabajo teórico y experimental de otro grupo [71].

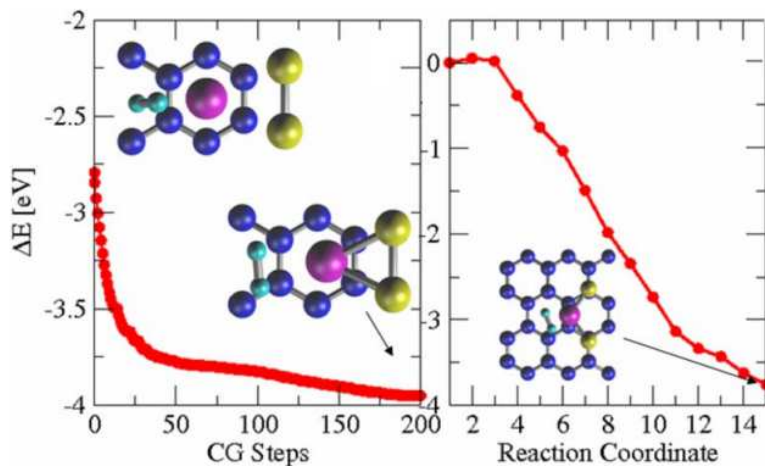


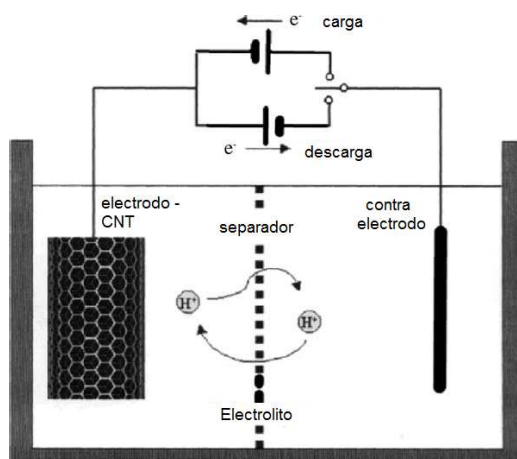
Figura 1.5.13. Reacción de oxidación en presencia de hidrógeno almacenado. El gráfico de la izquierda muestra los cambios de energía de las distintas configuraciones geométricas (unidades de eV) en función de los pasos CG (gradientes conjugados) en la minimización de energía para la adsorción de oxígeno molecular sobre el sistema. La figura de la derecha ilustra la reacción de coordinación, obtenida mediante el método de la banda elástica (método NEB), para la disociación de oxígeno. C: azul; Ti: violeta; O: amarillo; H: celeste [70].

Los métodos de Gradientes Conjugados (CG) y el método de la banda elástica (NEB) son utilizados en trabajos de esta tesis y serán explicados con mayor detalle en la sección 2.3.1 de Herramientas y Metodología.

La decoración con níquel de compuestos carbonosos aparece también como una alternativa prometedora con el fin de mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de estos sistemas [72, 73, 74, 75, 76, 77]. Esta decoración puede lograrse tratando químicamente la superficie, con una solución de nitrato de níquel que permite decorarla con óxido de níquel. Luego se reduce al níquel en atmósfera de hidrógeno a altas temperaturas [78]. En el campo teórico, los cálculos de Lee et al [74] sugieren que un solo átomo de Ni depositado sobre un nanotubo de carbono puede almacenar hasta cinco moléculas de hidrógeno, con una barrera de desorción que corresponde a 328 K de temperatura de desorción [74].

En esta tesis, también proponemos al níquel como una alternativa a la decoración de titanio, debido a que el primero no se oxida tan fácilmente en presencia de oxígeno como el último. Se realiza además un análisis sistemático de adsorción competitiva de oxígeno e hidrógeno sobre los metales más estudiados como decorados de grafeno para almacenamiento de hidrógeno.

Almacenamiento electroquímico en materiales carbonosos. Además del almacenamiento de hidrógeno por adsorción, es posible el almacenamiento electroquímico de hidrógeno en materiales carbonosos. En analogía con la formación de hidruros metálicos, puede utilizarse el carbono como electrodo polarizado negativamente para la electrólisis *in situ*. Este proceso es muy eficiente energéticamente ya que se vincula con la producción de hidrógeno a partir de electrólisis de agua y su consecuente almacenamiento en el sustrato carbonoso. Este método electroquímico no involucra, sin embargo, ningún tipo de adsorción. En la [Figura 1.5.11](#) se esquematiza un sistema de almacenamiento electroquímico.



[Figura 1.5.11](#). Esquema de un sistema de carga y descarga electroquímica de hidrógeno en nanotubos de carbono [39].

Como la reacción de cargado se realiza con hidrógeno atómico, el mismo podría ser incorporado de esta manera en el carbono, prescindiendo de la energía necesaria para superar la barrera de disociación. Dependiendo de la calidad del electrolito, el tipo de material carbonoso y las condiciones de carga/descarga, la capacidad de

almacenamiento electroquímico de hidrógeno registra resultados que van entre el 0,3 y el 3% p/p H₂.

1.6. Transporte y distribución de hidrógeno

El denominado *delivery* de hidrógeno consiste en el transporte y la distribución del mismo mediante infraestructuras y procesos que incluyen tuberías, camiones, sistemas de almacenamiento, electricidad, compresores y surtidores. La elección para el modo de producción de hidrógeno puede generar un gran impacto sobre el costo y la modalidad de *delivery*. La producción centralizada de grandes cantidades de hidrógeno quizá disminuya los costos de obtención pero acrecienta los costos de *delivery* debido a la lejanía con los puntos de uso final. La descentralización de plantas de producción de hidrógeno, que podemos denominar como “generación distribuida de hidrógeno”, implica costos mayores de producción por tratarse de menores escalas, mientras que se economiza en el *delivery* por estar cerca de los centros de consumo.

El *delivery* de hidrógeno puede realizarse básicamente mediante tres alternativas:

- Gasoductos, tuberías, tubos y módulos transportables en camiones con acoplado con hidrógeno gaseoso comprimido puro o mezclado con gas natural (Hidrógeno gaseoso).
- Tanques criogénicos con hidrógeno licuado transportados en camiones, barcos, buques o ferrocarriles (Hidrógeno líquido).
- Portadores de energía de alta densidad como el metanol, el etanol o derivados de biomasa renovable que pueden ser transportados para ser reformados en el sitio para su uso final (Portadores de hidrógeno).

En la [Figura 1.6.1](#) se ilustran la primera y la segunda posibilidad de transporte y distribución. Cabe mencionar que en algunos casos, puede resultar más viable y económica la opción de *delivery* utilizando un determinado medio para el transporte (gasoductos hasta la periferia de las ciudades, por ejemplo) y a través de otro método para la distribución (por ejemplo: gasoductos virtuales, es decir camiones distribuyendo hidrógeno comprimido hasta las estaciones de servicio). La elección de la opción óptima dependerá de la cantidad de hidrógeno que deba despacharse y de las distancias a las que se debe transportar y distribuir. Para grandes cantidades de hidrógeno y largas distancias de transporte, la opción económicamente más rentable y energéticamente más eficiente es la de infraestructura de gasoductos, tal como ocurre con el gas natural [1]. En el largo plazo, para distancias o cantidades menores y también en el caso de mercados con alta densidad de población, las dos últimas alternativas de *delivery* de hidrógeno resultan muy atractivas, tanto desde el punto de vista energético como económico.

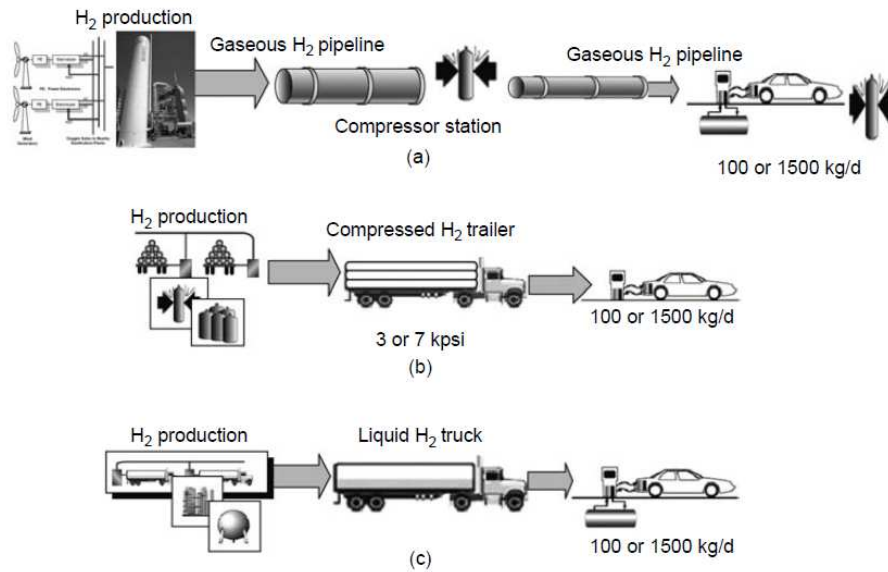


Figura 1.6.1. Esquema ilustrativo de distintos métodos de *delivery* de hidrógeno: a) gasoductos de hidrógeno hasta las estaciones de servicio; b) tubos de hidrógeno gaseoso comprimido transportados por camiones; c) hidrógeno líquido en tanques criogénicos transportados por camiones [1].

1.6.1. Hidrógeno gaseoso

1.6.1.1. Gasoductos

El transporte y/o distribución por gasoductos es la opción más económica cuando se despachan grandes cantidades de hidrógeno. En nuestro país, actualmente se está evaluando la opción (ya considerada en otros países [79]) de transportar el hidrógeno utilizando los gasoductos de gas natural existentes, como forma de reducir las inversiones. Se prevé que, para transportar hasta un 20% en volumen de hidrógeno, no es necesario realizar grandes modificaciones y adaptaciones a la actual red de gas natural [79, 80]. En el caso de usos finales de hidrógeno puro, esta alternativa requeriría de procesos de separación en los puntos de consumo.

Estados Unidos tiene una longitud agregada de gasoductos de hidrógeno (en servicio, en construcción o planificados) de más de 2500 km. Esta red se encuentra operando para grandes refinerías e industrias químicas de los Estados de Louisiana, Texas y California, para grandes productores de gas industrial como Air Liquide, Air Products & Chemicals y para organizaciones tales como el Laboratorio Nacional de Los Álamos o la NASA, que utilizan grandes cantidades de hidrógeno con fines específicos. La presión de diseño de las tuberías es muy variable y oscila entre menos de 1 MPa a más de 10 MPa. Utilizan como material de construcción el acero inoxidable o el acero al carbono con agregados de alta resistencia, ampliamente empleados para tuberías de gas de alta presión [81].

Por su parte, Alemania cuenta desde 1938 con un gasoducto de 240 km que transporta 8900 kg/h de hidrógeno a 2 MPa, por una tubería de 25 cm de diámetro.

También en Europa existe una de las redes de gasoductos más largas del mundo. Este pertenece a la empresa Air Liquide y recorre 400 km desde el norte de Francia hasta Bélgica y Holanda [82]. Además, en lo que se refiere a investigación, cabe resaltar el Proyecto NaturalHy de la Unión Europea que analizó la utilización del sistema de distribución y transporte de gas natural existente en Europa para el hidrógeno [79]. Algunas conclusiones resumidas determinan que, dependiendo del acero con el que se construyó cada gasoducto de alta presión, los mismos pueden ser utilizados para mezclas que contienen hasta el 50% de H₂. Para el caso de hasta el 20% de H₂, los aspectos de seguridad con GN no se comprometen respecto de la situación actual. Cada potencial adición de hidrógeno a una parte particular de la red de gas debe ser considerada individualmente.

1.6.1.2. Por carreteras

Otro método de transporte y distribución es mediante el uso de camiones con módulos transportables de gas comprimido, lo que algunas compañías denominan como “gasoductos virtuales”. Los cilindros de gas a alta presión almacenan alrededor de 1,8 kg de hidrógeno a 40 MPa. Los costos de manejo y transporte son muy elevados. Los camiones con módulos o tubos de gas comprimido (*tube trailers*) consisten en varios cilindros de acero montados en un marco protector. Dependiendo del número de tubos, estos sistemas pueden ser configurados para transportar entre 60 y 460 kg de hidrógeno a presiones en un rango que va de 20 a 60 MPa [82]. Las presiones máximas alcanzadas obedecen a las normativas y regulaciones particulares de cada país.

1.6.2. Hidrógeno líquido

A presión atmosférica, el hidrógeno se licua por debajo de -253°C, tal como se describía en la [Tabla 1.4.1](#). Esto requiere una gran cantidad de energía que se estima en un 30% del contenido energético total del hidrógeno, con las tecnologías actuales. Además, una fracción del hidrógeno se pierde por evaporación y el costo de este proceso es muy elevado. Al licuarse, el hidrógeno puede ser almacenado en la misma planta de licuefacción en grandes tanques aislados. En la actualidad, cuando deben recorrerse distancias muy largas, el hidrógeno se transporta en estado líquido en camiones cisterna con tanques criogénicos súper-aislados. Luego se despacha con camiones de reparto en los puntos de distribución, donde el hidrógeno se vaporiza a alta presión [83]. Al igual que los gasoductos de hidrógeno, esta alternativa es sólo viable económicamente cuando se trata de largas distancias.

1.6.3. Portadores de hidrógeno

Algunos portadores de hidrógeno como los hidruros metálicos, materiales carbonosos, otros sistemas nanoestructurados, hidrocarburos reversibles, distintos tipos de líquidos y otros materiales ab/adsorbentes de hidrógeno, pueden ser utilizados para el transporte de hidrógeno, gracias a su densidad volumétrica y gravimétrica de almacenamiento. Los materiales portadores se vacían en el punto de distribución y se recogen los materiales adsorbentes vacíos, tal como funciona la logística con tubos convencionales de gas comprimido [83]. Esta alternativa de *delivery* de hidrógeno aún se encuentra en una fase de investigación y desarrollo, y no se ha demostrado hasta el momento que tenga ventajas energéticas o económicas, en comparación con los otros métodos.

1.6.4. Comparación de costos

En un trabajo reciente, algunos autores [84] han comparado camiones con gas comprimido, camiones con líquido criogénico y gasoductos como modos de *delivery* de hidrógeno para diferentes características geográficas y de mercado. Mediante modelos que estiman costos y caracterizan distancias para transporte, han podido determinar la forma de *delivery* más rentable, para cada caso particular. Sus estudios consideran parámetros como población, densidad de población, tamaño de la ciudad, número de estaciones de servicio de GNC disponibles que podrían ser adaptadas para el despacho de hidrógeno y demanda de energía para el sector transporte GNC. Sobre este último punto, profundizaremos en el siguiente apartado (Usos finales del hidrógeno).

Algunos resultados de este estudio para dos distancias de transporte y dos flujos de hidrógeno diferentes, se muestran en la Figura 1.6.2.

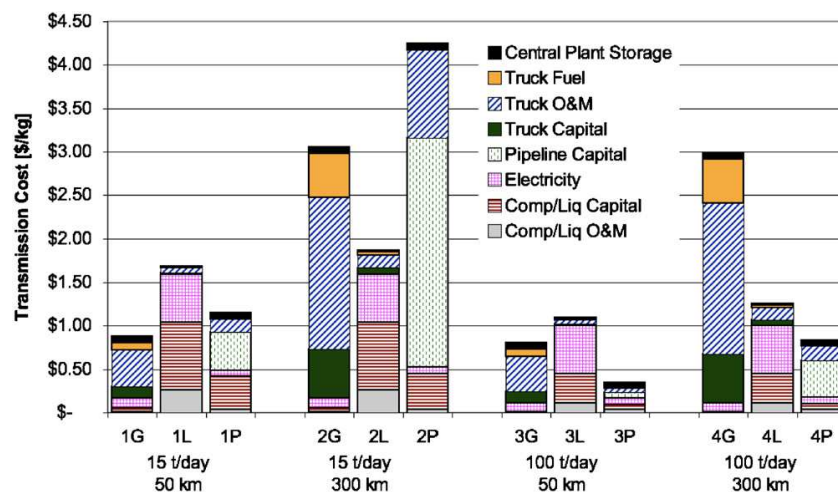
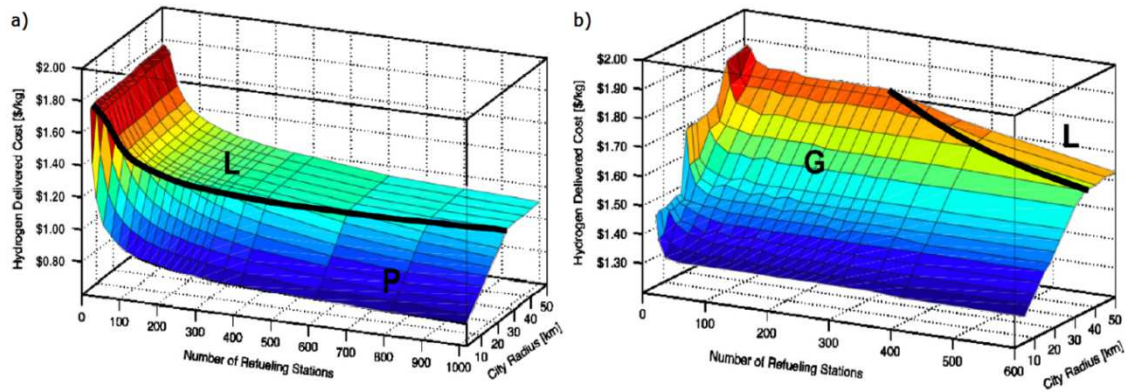


Figura 1.6.2. Costos de transmisión o transporte de hidrógeno (U\$/kg) discriminados por ítems, en función de las distancias y los flujos. Se comparan tres métodos de transporte: módulos con gas comprimido transportados en camiones – gasoductos virtuales (G); camiones con tanques criogénicos de hidrógeno líquido (L); gasoductos de hidrógeno puro (P) [84].

Con respecto a la distribución, el trabajo hace uso de un modelo de ciudad circular idealizada, con una red homogénea de estaciones de servicio. La [Figura 1.6.3](#) exhibe los resultados obtenidos de los costos de distribución de hidrógeno, como función del número de estaciones y el radio de la ciudad circular. Se tienen en cuenta dos capacidades particulares de las estaciones de servicio: 500 kg/día y 1800 kg/día.



[Figura 1.6.3](#). Costos de distribución de hidrógeno (U\$S/kg) hacia una red de estaciones de servicio como función del número de estaciones en la red y el radio de una ciudad idealizada radial. Se consideran dos capacidades de despacho para cada estación: a) 1800 kg/día; b) 500 kg/día [84].

1.7. Usos finales del hidrógeno

Debido a la disponibilidad irregular e intermitente de los recursos renovables, es necesario el uso de vectores energéticos como el hidrógeno para cubrir la demanda de manera eficiente e inteligente. Las celdas de combustible (CCs) de hidrógeno son, en este sentido, una tecnología fundamental para una futura economía del hidrógeno. Como etapa de transición, resulta atractiva también la posibilidad de utilizar el hidrógeno directamente en motores de combustión interna (MCI), de forma pura o mezclado con gas natural. En este capítulo analizaremos con más detalle estas dos aplicaciones generales del hidrógeno como vector energético y combustible.

1.7.1. Celdas de combustible

Las celdas de combustible (CCs) son dispositivos electroquímicos que convierten la energía almacenada en enlaces químicos de hidrógeno, metano, metanol, hidrocarburos u otras sustancias, en calor y electricidad. Dicho en otros términos, se trata de pilas galvánicas en las cuales la energía libre de la reacción se convierte en una corriente eléctrica. Al ser una reacción exotérmica, resulta interesante el concepto de cogeneración, esto es el aprovechamiento conjunto del calor y la electricidad producidos, en particular para las aplicaciones estacionarias. A diferencia de una batería

convencional, los electrodos de una CC son catalíticos y muy estables, en el sentido de que no sufren ellos en sí reacciones químicas [4]. Otra distinción necesaria respecto de las pilas convencionales, es que las CCs generan energía ininterrumpidamente al suministrarse los reactivos en flujo continuo desde un reservorio externo, mientras que en la pila convencional el combustible se encuentra en su interior y produce energía hasta consumirse.

La alta eficiencia y el mínimo impacto ambiental hacen de esta tecnología un excelente competidor para las máquinas térmicas que no superan el 30% de eficiencia energética. Además, las CCs no producen emisiones contaminantes. En el caso de las CCs de hidrógeno, el único producto secundario es agua.

Una de las CCs más comunes es la denominada celda de membrana de intercambio de protones PEM (por sus siglas en inglés: *Proton Exchange Membrane*). En la [Figura 1.7.1](#) se muestra el funcionamiento de una celda típica PEM, la cual consta de un ánodo, donde se oxida el combustible; y un cátodo, donde se reduce el oxidante. El electrolito cumple la función múltiple de aislante eléctrico, conductor protónico y separador de las reacciones que ocurren en los dos electrodos. Los electrones migran del ánodo al cátodo en forma de corriente eléctrica a través de un circuito externo, mientras que los protones migran a través del electrolito. El paso de los protones por la membrana, es decir la conductividad protónica, depende del grado de humidificación que ésta tenga.

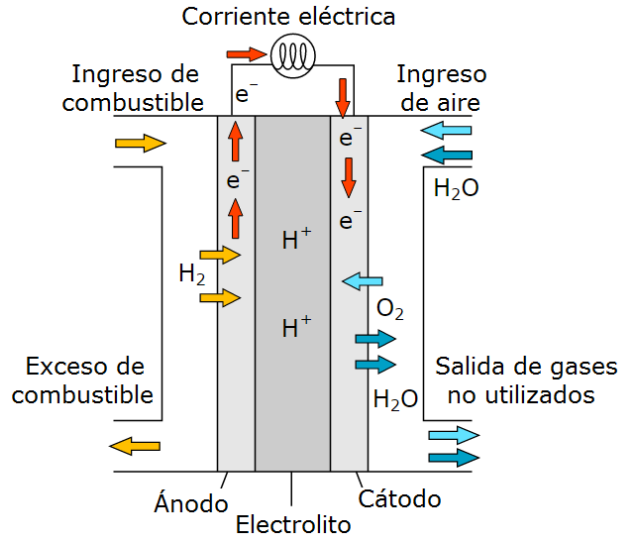


Figura 1.7.1. Esquema de una celda de combustible PEM (de membrana de intercambio protónico)

Existe una gran variedad de CCs con distintos grados de desarrollo y, del mismo modo, existen varias clasificaciones posibles por el tipo de electrolito, el tipo de combinación de combustible y oxidante, la temperatura de operación, la eficiencia, el tipo de aplicaciones, etc. No obstante, la clasificación más usual de las CCs está basada en el tipo de electrolito.

En la [Tabla 1.7.1](#) se realiza una comparación de los siguientes seis principales tipos de CCs:

- CC de Membrana de intercambio protónico (PEM)
- CC de Metanol (DMFC)
- CC Alcalinas (AFC)
- CC de Ácido Fosfórico (PAFC)
- CC de Carbonato fundido (MCFC)
- CC de Óxido Sólido (SOFC)

Tipo de Celda	Características Principales	Usos Principales	Ventajas	Inconvenientes
PEM	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito: Polímero sólido • Catalizador: Platino • Temp. de operación (°C): 80-95 • Potencia: (0,1-100) kW • Eficiencia eléctrica (%): 40-60 (pila) / 30-50 (sistema) 	<ul style="list-style-type: none"> • Vehículos de transporte(más común) • Aplicaciones estacionarias (residencial y comercial) • Telecomunicaciones 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de operación baja • Arranque rápido 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo del catalizador • Sensibilidad a las impurezas del combustible
DMFC	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito: Polímero sólido • Catalizador: Platino • Temp. de operación (°C): 50-120 • Potencia: 1mW-100kW • Eficiencia eléctrica (%): 20-30 (pila) / 10-20 (sistema) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicaciones de pequeño tamaño (teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc) 	<ul style="list-style-type: none"> • Facilidad de transporte del metanol • Alta densidad de potencia del metanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja eficiencia
AFC	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito: Solución de hidróxido de potasio en agua • Catalizador: Metales no preciosos • Temp. de operación (°C): 105-245 • Potencia: (10-100) kW • Eficiencia eléctrica (%): 60-70 (pila) / 62 (sistema) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicaciones espaciales • Aplicaciones militares • Vehículos de transporte (menos extendido) 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento alto • Bajo costo de los componentes 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible al CO2 del aire
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito: Ácido fosfórico líquido • Catalizador: Platino sobre base de carbono • Temp. de operación (°C): 180-205 • Potencia: >10MW • Eficiencia eléctrica (%): 55 (pila) / 36-42 (sistema) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicaciones estacionarias (residencial y comercial) • Vehículos de transporte(más reciente) 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta tolerancia a las impurezas 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo del catalizador • Arranque lento • Baja densidad de potencia
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito: Carbonatos alcalinos sobre una matriz cerámica • Catalizador: Material de los electrodos (no platino) • Temp. de operación (°C): 650 • Potencia: 100MW • Eficiencia eléctrica (%): 50-60 (pila) / 47 (sistema) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicaciones estacionarias (residencial y comercial) • cogeneración 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia • Admite gran variedad de combustibles y de catalizadores 	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosión debida a las altas temperaturas • Arranque lento • Baja densidad de potencia
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito: Sólido cerámico • Catalizador: Material de los electrodos (no platino) • Temp. de operación (°C): 800-1000 • Potencia: >100kW • Eficiencia eléctrica (%): 60-65 (pila) / 50-60 (sistema) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicaciones estacionarias (comercial e industrial) • Cogeneración • Vehículos de transporte (trenes) 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia • Admite gran variedad de combustibles y de catalizadores 	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosión debida a las altas temperaturas • Arranque lento

[Tabla 1.7.1.](#) Comparación entre distintos tipos de celdas de combustibles, clasificadas por tipo de electrolito [85].

1.7.2. Motores de combustión interna

Otra aplicación del hidrógeno como combustible es el quemado directo en motores de combustión interna (MCI), tal como se utiliza el gas natural o la gasolina. En la sección 1.4, la [Tabla 1.4.2](#) detallaba las propiedades generales del hidrógeno, comparándolas con las correspondientes al metano y el iso-octano. En lo que sigue intentaremos resumir algunos rasgos distintivos derivados de estas propiedades, referentes al hidrógeno como combustible de MCI [6]:

- ✓ La alta difusividad y baja densidad en condiciones atmosféricas del hidrógeno provocan una diferencia en el límite para la propagación hacia arriba o hacia abajo de la llama de combustión, debido a la difusión preferencial en presencia de flotabilidad.
- ✓ El amplio rango de límites de inflamabilidad (4-75%, o en términos de la relación de equivalencia: $0,1 < \varphi < 7,1$) permite un gran rango de salidas de potencia del motor mediante cambios en la relación de equivalencia.
- ✓ La energía de ignición de una mezcla de hidrógeno/aire es un orden de magnitud menor que para el metano o el iso-octano.
- ✓ La distancia mínima de extinción para el hidrógeno es menor. Esto afecta al “agrietamiento” de la combustión y la transferencia de calor en las paredes.
- ✓ La diferencia entre los poderes caloríficos inferior y superior es mayor en el hidrógeno, lo cual se explica fácilmente porque el H₂O es el único producto de combustión de este combustible.
- ✓ Las propiedades de los combustibles también determinan la capacidad de almacenamiento que puedan tener a bordo de un vehículo, lo cual es uno de los cuellos de botella tratados en esta tesis.

En la [Tabla 1.7.2](#) se listan las propiedades de las mezclas de hidrógeno/aire, en condiciones estequiométricas ($\varphi=1$) y en su límite inferior de combustión ($\varphi=0,25$), en comparación con mezclas estequiométricas de metano/aire y de iso-octano/aire que representan al gas natural y la gasolina, respectivamente.

Propiedad	H ₂ -aire $\phi=1$	H ₂ -aire $\phi=0,25$	CH ₄ -aire $\phi=1$	C ₈ H ₁₈ -aire $\phi=1$
Fracción en volumen de combustible (%)	29,5	9,5	9,5	1,65
Densidad de mezcla (kg/m ³)	0,850	1,068	1,123	1,229
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	21,6	17,4	16	15,2
Temperatura de autoignición (K)	858	>858	813	690
Temperatura de llama adiabática (K)	2390	1061	2226	2276
Conductividad térmica (10 ⁻² W/mK)	4,97	3,17	2,42	2,36
Difusividad térmica (mm ² /s)	42,1	26,8	20,1	18,3
Relación de calores específicos	1,401	1,400	1,354	1,389
Velocidad del sonido (m/s)	408,6	364,3	353,9	334,0
Relación aire/combustible	34,2	136,6	17,1	15,1
Relación molar antes/después de combustión	0,86	0,95	1,01	1,07
Velocidad de combustión laminar, ~360 K (cm/s)	290	12	48	45
Contenido gravimétrico de energía (kJ/kg)	3759	959	3028	3013
Contenido volumétrico de energía (kJ/m ³)	3189	1024	3041	3704

Tabla 1.7.2. Propiedades de las mezclas de hidrógeno/aire, metano/aire e iso-octano/aire, a CNPT (excepto la velocidad de combustión laminar que se registra a 360 K y 1 atm) [6].

A partir de esta Tabla, continuamos deduciendo y enumerando las propiedades químicas y físicas del hidrógeno, relevantes para MCIs:

- ✓ La mayor fracción en volumen de combustible del hidrógeno, comparado con los otros combustibles, tiene consecuencias sobre la densidad de potencia alcanzada por el motor. A su vez, esta característica acoplada al amplio rango de inflamabilidad incide sobre algunas propiedades de la mezcla como la viscosidad cinemática y la conductividad térmica, entre otras.
- ✓ La diferencia de la densidad de mezcla y por lo tanto, la velocidad del sonido, afecta a la dinámica del gas en motores con formación de la mezcla en el exterior.
- ✓ El aumento de la relación de calores específicos incide en un aumento del trabajo de compresión del motor. Esto puede resolverse con estrategias de inyección optimizadas que simultáneamente mejoran la eficiencia del motor.
- ✓ La velocidad de combustión laminar de mezclas estequiométricas de hidrógeno/aire es mayor que para los otros combustibles. Esta característica, junto con la alta temperatura de llama adiabática, implica una mayor emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x). Sin embargo, esto puede resolverse con estrategias de empobrecimiento de las mezclas ($\phi=0,25$).
- ✓ La posibilidad de control de carga cualitativa mediante el enriquecimiento de las mezclas con el acelerador abierto, el empobrecimiento de las mezclas mediante recirculación de gases de escape o entrada de exceso de aire, la alta temperatura de autoignición que implica mayores relaciones de compresión y la alta velocidad de quemado del hidrógeno contribuyen a una mayor eficiencia del motor si se llevan adelante estrategias adecuadas.

Otros aspectos generales del hidrógeno como combustible como la fragilización, las fugas de hidrógeno, las anomalías de combustión relacionadas a la pre-ignición, el retorno de llama (*backfire*), el golpeteo (*knocking*) pueden resolverse técnicamente con relativa facilidad. Para ello, el diseño y la conversión del motor deben contemplar la utilización de bujías frías (sin platino), refrigerante de bajas temperaturas, detección de puntos calientes, lubricantes, asientos de válvulas y aros de pistón especiales, ventilación del cárter, sistemas y estrategias de inyección particulares.

1.7.2.1. Mezclas de GNC + H₂ (HGNC)

Los MCI también pueden operar con mezclas de hidrógeno con gas natural (HGNC). La adición de hidrógeno al gas natural permite extender el límite inferior de combustión del gas natural, sin entrar en la región de fallas de encendido. De esta manera, se logran disminuir considerablemente los niveles de emisiones. La alta velocidad de la llama de hidrógeno, su rango de combustión más amplio y su baja energía de encendido mejoran, en la mezcla, la combustión general del gas natural en una gran variedad de condiciones de funcionamiento. Las mezclas HGNC revelan grandes beneficios en relación a la eficiencia y la emisión de CO₂ y otros gases contaminantes [86]. Un estudio comparativo de un motor de encendido por chispa operado con mezclas pobres de gas natural y mezclas de hidrógeno/gas natural al 20/80% y 30/70% en volumen, muestra que es posible disminuir las emisiones de NO_x e hidrocarburos totales, sin sacrificar la potencia del motor o el ahorro de combustible [87].

Las mezclas de hidrógeno al 20% en volumen con metano constituyen un combustible híbrido que ya se encuentra registrado con el nombre Hythane[®], marca propiedad de Eden Innovations Ltd. El Proyecto *Denver Hythane* comprobó una reducción del 75% en las emisiones de CO y NO_x al sustituir gas natural por Hythane [88]. Además de los estudios mencionados, existen numerosos estudios que ponen de relieve los beneficios de la adición de 20% V/V de H₂ en GNC, en condiciones apropiadas [89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96]. Cabe recordar que el HGNC podría permitir, como valor agregado, un uso inicial de hidrógeno mientras se aprovecha la infraestructura actual de GNC.

En resumen, las ventajas generales son de dos tipos: por una parte, este combustible híbrido aumenta la economía del combustible, la eficiencia térmica y la producción de energía en motores de combustión interna y, por otro lado, se reduce la emisión de escape de gases de efecto invernadero, tales como CO, CO₂ e hidrocarburos no quemados en la combustión. El HGNC como combustible híbrido gaseoso para medios de transporte, es una interesante alternativa para sentar las bases científicas y tecnológicas del aprovechamiento del hidrógeno como vector de energías limpias sustentables. La Argentina tiene óptimas condiciones debido a la infraestructura de distribución existente y al uso masivo creciente de GNC. La adaptación de la red de

distribución y del parque automotor, sin alterar el funcionamiento de los motores de combustión interna, constituyen los desafíos más importantes para el desarrollo de esta innovación tecnológica [97].

1.8. Estado de situación en Argentina

*Lo actual es un complejo amasado
con el barro de lo que fue
y el fluido de lo que será*

Arturo Jauretche

El desarrollo de un país en crecimiento como la Argentina está íntimamente ligado a la expansión energética necesaria para el impulso de las actividades productivas, el transporte, las comunicaciones, la construcción de infraestructuras y todas las necesidades actuales energético-dependientes. Si alejamos la mirada más allá del presente estado de situación energética, bajo un enfoque de planificación estratégica y pensando en un desarrollo sustentable, resulta imprescindible un replanteamiento de las políticas energéticas nacionales. La fuerte y creciente dependencia que tiene Argentina de los combustibles fósiles no renovables nos obliga a pensar y trabajar en alternativas que tiendan hacia una matriz energética futura más diversificada, sustentable y democrática, que entre en sintonía con los desafíos ambientales y socio-económicos explicitados en el comienzo de la tesis.

El aumento de temperaturas, la “veranización” de las lluvias, la mayor frecuencia de eventos climáticos extremos con efectos devastadores sobre muchas latitudes de nuestro territorio, la aparición de plagas y enfermedades novedosas en algunas regiones del país como el dengue o la reaparición de enfermedades como la fiebre amarilla y el cólera que se creían erradicadas, son evidencias ineludibles para afirmar que el calentamiento global llegó a la Argentina, independientemente de las controversias que aún existan sobre sus causas antropogénicas.

Frente a esta realidad, debe atacarse el problema principal que es la emisión de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono. Para ello, la Argentina está en condiciones de adoptar y adaptar tecnologías alternativas con un alto grado de madurez para la generación de energía renovable. Al mismo tiempo, la disponibilidad de recursos para el aprovechamiento de fuentes de energías renovables en nuestro país es inmejorable. La insolación en el noroeste, los vientos de la región patagónica, aquellos de diferentes áreas costeras y del sur de la región centro del país, junto con los recursos de biomasa de cultivos para la producción de biodiesel, bioetanol y biogás, tienen un enorme potencial todavía desaprovechado en gran medida. Asimismo, Argentina cuenta con recursos de biomasa forestal, energía mareomotriz, undimotriz, geotérmica y otras fuentes no convencionales de gran potencialidad para la diversificación de la matriz

energética. Por otra parte, los conceptos de eficiencia, racionalidad energética y gestión de la demanda son también fundamentales para el desarrollo energético de un país [98].

1.8.1. Matriz energética

Como señalábamos antes, la dependencia de la matriz energética de Argentina con los combustibles fósiles es cada vez más fuerte, a pesar de la caída en la producción de petróleo y gas natural advertida desde principios de siglo (Figura 1.8.1).

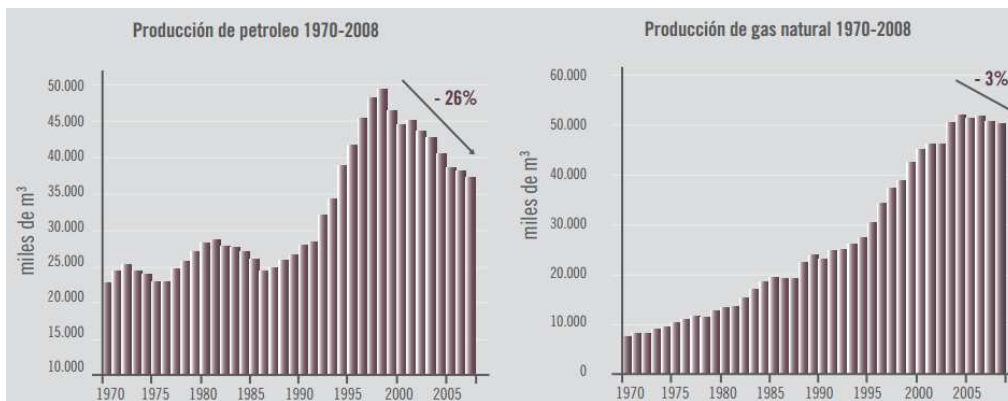


Figura 1.8.1. Producción hidrocarburífera en Argentina [99].

Para el año 2012 en Argentina, de los 83,7 millones de TEP (Toneladas Equivalente de Petróleo) de oferta total destinada de energía primaria, los hidrocarburos participaron con más del 87% en la matriz interna. Como se muestra en la Figura 1.8.2, el 54,1% de la oferta total corresponde a gas natural, el 32,6% a petróleo, 0,9% a carbón mineral, 2,3% de participación de uranio, 3,9% de hidroenergía y 6,2% para otras formas de energía.

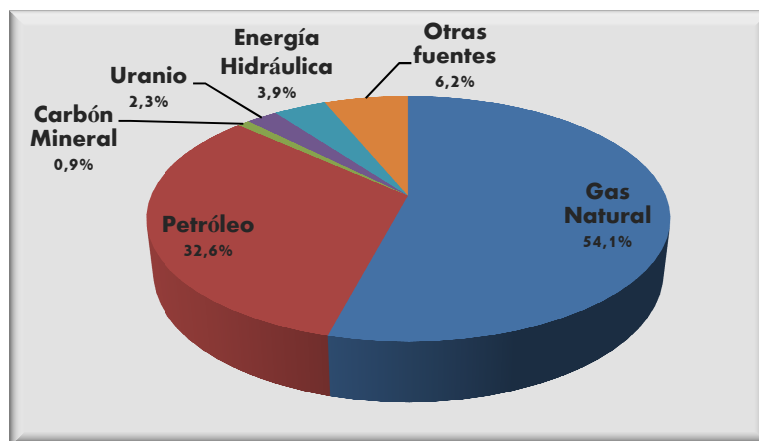


Figura 1.8.2. Matriz de oferta interna de energía primaria, por formas de energía en el año 2012 [98].

Mientras tanto, en la oferta total de fuentes de energía secundaria que alcanzó en 2012 los 80,3 millones de TEP, el gas natural distribuido por redes participó con el 42,4%, la electricidad con el 15,4%, el diesel oil y gas oil con el 12,8% y las

motonaftas, el fuel oil, el GLP (Gas Licuado de Petróleo), biocombustibles, gas de refinerial, kerosenes y aerokerosenes con el porcentaje restante.

Respecto de la matriz de demanda, en el segundo capítulo de esta tesis, al comienzo de un trabajo de prospectiva energética de hidrógeno en Argentina realizada mediante el modelo LEAP, detallaremos los datos estadísticos de consumo del Balance Energético de la Secretaría de Energía de la Nación.

1.8.2. El GNC en Argentina

Desde la implementación del Plan Nacional para la Sustitución de Combustibles Líquidos dado en Argentina en 1983, el país se ha convertido en un líder en el uso de Gas Natural (GN). Prueba de ello es la participación de más del 50% de este combustible fósil en la matriz de producción de energías primarias, como mencionábamos antes. Alrededor del 7% de este combustible se utiliza como gas natural comprimido (GNC) en el sector del transporte, alimentando una flota de cerca de 2 millones de vehículos, mientras que el 33% se destina a la producción de electricidad en centrales térmicas. En cuanto al GNC, esta situación ha dado lugar a un fuerte desarrollo en la infraestructura y las tecnologías asociadas con su uso, de manera que el país se ha posicionado firmemente en esta área a nivel de exportaciones en el mercado internacional. En particular, la provincia de Córdoba sigue la tendencia nacional en el crecimiento y la aplicación de GNC. Por lo tanto esta provincia, la segunda más grande en población en la Argentina, es representativa de la evolución de la industria del GNC en todo el país [100]. Mientras tanto, en el país hay perspectivas prometedoras en la explotación de los recursos de *shale gas* o gas no convencional. El caso emblemático es la cuenca Vaca Muerta, que junto con otras cuencas descubiertas en los últimos años, posiciona a la Argentina en el segundo lugar a nivel mundial –con 802 TCF (Trillones de Pies Cúbicos) en el ranking de países con potenciales recursos de *shale gas* técnicamente recuperables [101, 102]–. Sin lugar a dudas, esto implicará un mayor crecimiento en la participación del gas natural en el sistema energético nacional.

Sin embargo, en los últimos años la producción de gas natural en Argentina ha disminuido drásticamente impactando directamente en el sistema eléctrico. Este creciente déficit ha sido cubierto por las importaciones de gas natural de Bolivia y GLP de diversas fuentes, superando las importaciones de EE.UU, por ejemplo [103]. En este contexto, el rol de las políticas públicas de energía es esencial para promover la expansión del desarrollo de energías renovables en el país [104].

Estas circunstancias, junto con el inmenso potencial de recursos renovables aprovechables en Argentina, plantean una interesante oportunidad para iniciar un proceso de transición gradual hacia una economía del hidrógeno renovable en el país, mediante la mezcla de GNC con este portador de energía [80]. Otro caso intermedio interesante, antes de una economía de hidrógeno masiva, puede ser la de hidrógeno y gasolina en vehículos con motores de combustión interna (HGICV) [105].

1.8.3. Energías renovables

El territorio geográfico de nuestro país es privilegiado para la explotación de recursos renovables. Sin embargo, en la actualidad la participación de las fuentes renovables en el sector eléctrico, incluyendo a los pequeños aprovechamientos hidroeléctricos menores a 30 MW, es menor al 1,5%. No sólo los vientos de la Patagonia sino también aquellos de la costa atlántica bonaerense y de la región sur de la provincia de Córdoba, se encuentran entre los mejores del mundo. La irradiación solar en el noroeste y este del país y los recursos de biomasa disponibles desde el norte hasta el centro del territorio nacional, tienen también condiciones invaluable para su aprovechamiento. Por otro lado, la energía mareomotriz en la costa atlántica sur y la energía geotérmica a lo largo de la cordillera de los Andes también encuentran circunstancias privilegiadas en nuestro país, relativas a otras latitudes del globo. En la [Figura 1.8.3](#), se exhibe la participación de las distintas fuentes de energía renovable en la demanda eléctrica nacional, en el año 2012. El sector de mini-hidroeléctrica es protagonista con 1069 MW instalados al 2012. Le sigue el sector eólico con 218 MW, mientras que la solar fotovoltaica tiene la participación más pobre en la matriz de demanda eléctrica renovable, con sólo 8 MW instalados.

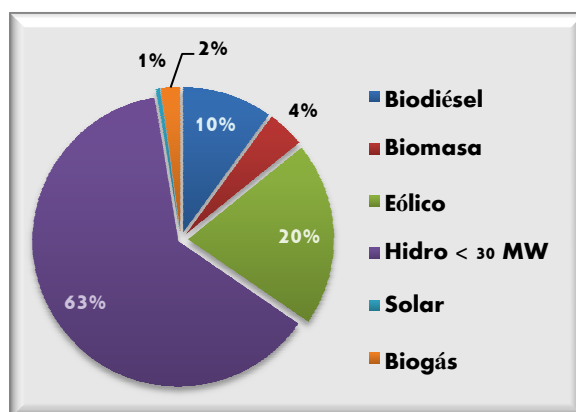


Figura 1.8.3. Participación de fuentes renovables en la demanda eléctrica del año 2012 [106].

1.8.3.1. Energía eólica

En el presente apartado, haremos mención sólo de las instalaciones eólicas con fines de generación eléctrica. Los vientos de la Patagonia, de la costa atlántica hasta el sur de la provincia de Buenos Aires y de algunas zonas serranas en el sur de la provincia de Córdoba, además de algunos puntos aislados particulares del país, se encuentran entre los mejores vientos del mundo.

En las [Tablas 1.8.1](#), [1.8.2](#) y [1.8.3](#), se detallan los parques eólicos de mediana y gran escala construidos y conectados al Sistema Interconectado Nacional (SIN), aquellos emprendimientos en fase de construcción y los proyectos anunciados.

PARQUES EÓLICOS DE GRAN ESCALA								
Nombre del Parque	Ubicac.	Capacidad Instalada	Etapas	Potencia	Puesta en Servicio	Aerogeneradores	Propietario	Observaciones
Parque eólico Arauco	Valle de La Puerta, La Rioja	50,4 MW	I	2,1 MW	Mayo 2011 (inaugurado)	12 x Impsa IWP-83 -2,1 MW	Gobierno de La Rioja (75%) y Enarsa (25%)	Varios generadores están entregando una potencia parcial. La potencia real del parque se encuentra entre 25 y 30 MW aprox.
			II	23,1 MW				
			III	25,2 MW	Oct. 2013	12 x Impsa IWP-83 -2,1 MW		
Parque eólico Diadema	Diadema Argentina, Chubut	6,3 MW			Sept. 2011	7 x ENERCON E-44- 900 KW	Hychico S.A.	Parque con mayor rendimiento del país (50%).
Parque eólico Loma Blanca	Trelew, Chubut	51 MW	IV	51 MW	Julio 2013	17 x Alstom ECO100de 3 MW	Isolux Corsán S. A.	Aerogeneradores más grande del país (3 MW).
Parque eólico Rawson	Rawson, Chubut	77,4 MW	I	48,6 MW	Sept. 2011	27 x Vestas V90 - 1,8 MW	GENNEIA (ex Emgasud)	Mayor parque eólico del país por el momento.
			II	28,8 MW	Enero 2012	16 x Vestas V90 - 1,8 MW		

Tabla 1.8.1. Parques eólicos de gran escala construidos en Argentina, al año 2013 [107].

PARQUES EÓLICOS EN CONSTRUCCIÓN							
Nombre del Parque	Ubicación	Etapas	Potencia	Aerogeneradores	Propietario	Observaciones	
Parque eólico El Jume	El Jume, Sgo. del Estero		8 MW	4 x Impsa IWP-100 -2 MW	Sociedad Enerse Sapem (Energía Santiago del Estero S.A.)		
Parque eólico Malaspina	Malaspina, Chubut	I	50 MW	25 x Impsa IWP 2 MW	IMPESA		
Parque eólico Arauco	Valle de La Puerta, La Rioja	IV	50 MW	26 x Impsa IWP -100?	Gobierno de La Rioja (75%) y Enarsa (25%)	Adjudicado. Próximo a iniciar construcción	

Tabla 1.8.2. Parques eólicos de gran escala en construcción en Argentina, al año 2013 [107].

PARQUES EÓLICOS ANUNCIADOS							
Nombre del Parque	Ubicación	Etapas	Potencia	Estado	Propietario	Observaciones	
Parque eólico Malaspina	Malaspina, Chubut.	II	30 MW	Cerrando financiación.	IMPESA		
Parque eólico Koluel Kayke	Koluel Kayke, Santa Cruz	I	50 MW	Cerrando financiación.	IMPESA		
		II	25 MW	Financiación aprobada.			
Parque eólico Loma Blanca	Trelew, Chubut	I	50 MW	Estaban proyectados para mayo de 2015.	Isolux Corsan	50 x XEMC Windpower 2 MW	
		III	50 MW				
		II	50 MW	17 x Alstom ECO100 de 3 MW?			
Central eólica Gastre	Gastre, Chubut.		1350 MW	Financiación aprobada.	GEASSA		
Parque eólico Madryn	Puerto Madryn, Chubut.	I y II	100 MW	Se realizaron obras menores civiles y viales (caminos, accesos, etc). Financiamiento para los primeros 50 MW.	GENNEIA		
Parque eólico Pampa I	Reta, Buenos Aires.		100 MW	Posee financiación. Inicio de obras previsto para el fin de 2014 con un plazo de ejecución estimado en 12 meses.	Viento Reta S. A.		

Parque eólico Pampa	Depto Escalante, Chubut.	80 MW	Entrada en servicio de primeros 40 MW prevista para el segundo semestre de 2014 y el resto al año siguiente.	Pampa S.A.	
Parque eólico Valle Hermoso	Valle Hermoso, Chubut.	12 MW	Se acordó la venta de energía con CAMMESA.	Eólica Valle Hermoso	8 aerogeneradores NRG 1500 de 1,5 MW
Parque eólico El Angelito	El Escorial, Chubut.	200 MW		Sinowind Technology Ltd	80 aerogeneradores de 2,5 MW
Parque eólico en Zapala	Zapala, Neuquén.	10 MW	Presupuesto aprobado por el directorio.	Hidroeléctrica Piedra del Águila	5 aerogeneradores de 2 MW

Tabla 1.8.3. Parques eólicos de gran escala anunciados en Argentina, al año 2013 [107].

Por otra parte, en la Tabla 1.8.4, se detallan los parques eólicos de pequeña escala más importantes, gerenciados por cooperativas eléctricas o simplemente para el suministro de energía eléctrica en lugares aislados.

PARQUES EÓLICOS DE PEQUEÑA ESCALA					
Nombre del parque / Ubicación	Aerogeneradores	Puesta en Marcha	Velocidad del viento	Potencia instalada	Propietario
Antonio Morán -Comodoro Rivadavia, Chubut-	2 x MICON M530-250/50 - 250 KW	Enero 1994	9,3 m/s	17 MW (real 2,6 MW)	PECORSA Cooperativa Eléctrica SCPL
	8 x MICON NM750-44-40 - 750 KW	Sept. 1997			
	16 x Gamesa G47 - 660 KW	Dic. 2001			
Jorge Romanutti -Pico Truncado, Santa Cruz-	4 x ENERCON E-40 - 600 KW	Marzo 2001 Mayo 2005	10,3 m/s	2,4 MW	Municipalidad de Pico Truncado
Rada Tilly -Rada Tilly, Chubut-	1 x MICON M750-400/100 - 400 KW	Marzo 1996	10,8 m/s	0,4 MW	COAGUA (Coop. de Servicios de Rada Tilly)
Río Mayo -Río Mayo, Chubut-	4 x Aeroman /30 kW	Feb. 1990	8,2 m/s	0,12 MW	D.G.S.P. Pcia. Chubut
Tandil, Buenos Aires	2 x MICON M750-400/100 - 400 KW	Mayo 1995	7,2 m/s	0,8 MW	CRETAL (Cooperativa Eléctrica de Tandil-Azul Ltda.)
Necochea EOS -Necochea, Buenos Aires-	1 x MICON - 250 KW	Dic. 2009/49		0,25 MW	Sea Energy S.A.
Punta Alta, Buenos Aires	1 x MICON M750-400/100 - 400 KW 3 x AN Bonus 600kW/44	Feb. 1995 Dic. 1998	7,3 m/s	2,2 MW	Cooperativa Eléctrica de Punta Alta Ltda.
Cutral-Có, Neuquén	1 x MICON M750-400/100 - 400 KW	Oct. 1994	7,2 m/s	0,4 MW	COPELCO (Cooperativa Eléctrica de Cutral-Có)
Claromecó, Buenos Aires	1 x NEG- Micon NM750/48 - 750 KW	Dic. 1998	7,3 m/s	0,75 MW	Cooperativa Eléctrica Limitada de Claromecó
Darregueira, Buenos Aires	1 x MICON NM750/44 - 750 KW	Sept. 1997	7,3 m/s	0,75 MW	Cooperativa Eléctrica de Darregueira
Mayor Buratovich, Buenos Aires	2 x AN BONUS 600kW/44	Oct. 1997	7,4 m/s	1,2 MW	Cooperativa Eléctrica de Mayor Buratovich
General Acha, La Pampa	2 x NEG- MICON NM52/900-49 - 900 KW	Dic. 2002 Feb. 2004	7,2 m/s	1,8 MW	COSEGA (Cooperativa de Servicios Públicos de General Acha Ltda.)
Parque eólico El Tordillo -Comodoro Rivadavia, Chubut- Veladero	1 x NRG 1500 - 1,5 MW 1 x IMPSA IWP-70 - 1,5 MW	Sept. 2010		3 MW	Vientos de la Patagonia I S. A.
-Mina Veladero, San Juan-	1 x DeWind D8.2 - 2MW	Agosto 2008		2 MW	Barrick Gold

Tabla 1.8.4. Parques eólicos de pequeña escala gerenciados por cooperativas eléctricas o para el suministro de energía en lugares aislados, al año 2013 [107].

Como se observa en las tablas anteriores, Argentina cuenta con 218 MW de potencia eólica instalados. Este valor es considerablemente exiguo si lo comparamos con los valores de los países que lideran el mercado eólico en el mundo: China contaba con 91.424 MW al año 2013, seguido por Estados Unidos con 61.091 MW y Alemania con 34.250 MW. En Latinoamérica, Brasil lidera el mercado con 3.456 MW instalados, seguidos por Uruguay y Chile. Argentina ocupa el cuarto lugar en el ranking latinoamericano, a pesar de su enorme potencial eólico, estimado por la Cámara Argentina de Energías Renovables en más de 2.000 GW teóricos [108].

Se dispone de un Sistema de Información Geográfica - Mapa Eólico Nacional (SIGE) en nuestro país, realizado por el Ministerio de Planificación Federal, Inversión y Servicios Públicos de la Nación y el Centro Regional de Energía Eólica (CREE) de la provincia de Chubut. Como se verá más adelante, en el capítulo 2, este SIG permite obtener información de velocidades medias de viento, rosa de los vientos y el potencial de generación eléctrica de distintas turbinas eólicas para cualquier punto del país.

1.8.3.2. Energía solar

La radiación solar diaria promedio de la región noroeste de la Argentina es de 4,5 kWh/m². En los meses de verano, algunas zonas de las provincias cuyanas alcanzan los 7,5 kWh/m² de irradiación media sobre un plano horizontal. En la actualidad se dispone de un Atlas de Energía Solar de Argentina, elaborado por el Grupo de Estudios de la Radiación Solar (GERSolar) del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Nacional de Luján, dirigido por el Dr. Hugo Grossi Gallegos y el Dr. Raul Righini. En el capítulo 2, también profundizaremos sobre este Atlas Solar para referirnos a estudios particulares realizados en esta tesis.

Del mismo modo que en el caso eólico, y siempre pensando en la producción electrolítica de hidrógeno, nos ocuparemos aquí sólo de los proyectos de energía solar con fines de generación eléctrica, ya sea en aprovechamientos de energía solar fotovoltaica como en aquellos que producen electricidad a partir de energía solar térmica, como plantas de electricidad solar concentrada (por medio de espejos o lentes), calentamiento para la generación con turbinas de vapor, sistemas de Dish-Stirling, etc.

- La provincia de San Juan es la que cuenta con mayor experiencia y más potencia solar fotovoltaica instalada. Los Parques Solares Fotovoltaicos “San Juan I”, “Cañada Honda I”, “Cañada Honda II” y “La Chimbera I” suman un total de 8,1 MW instalados en esta provincia [109]. San Juan contará en pocos meses con la segunda fábrica de paneles solares fotovoltaicos: la fábrica Schmid Branch Argentina, que pretende fabricar paneles e instalar plantas de generación para satisfacer la demanda de 43.000 hogares en promedio, por año.

- La primera fábrica fotovoltaica, LV-Energy S.A., está en la provincia de San Luis y abrió sus puertas en mayo de 2014. En esta provincia se espera este año la construcción de un parque de 5 MW, proyecto aprobado por CAMMESA.
- En la provincia de Jujuy, durante el año 2012 se realizaron estudios de prefactibilidad para el desarrollo de una planta solar fotovoltaica en la localidad de Hornaditas, cerca de la Quebrada de Humahuaca. El diseño del proyecto estima la instalación de 10 MW de potencia nominal [110].
- Catamarca contará con el primer parque solar termoeléctrico del país: el parque Intihuasi. El mismo hace uso de la tecnología Dish-Stirling que consiste en un motor Stirling accionado por el fluido que se calienta por la concentración de la radiación solar en un disco parabólico sobre un receptor. Este proyecto es apoyado y financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica dependiente del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, que adjudicó un subsidio de más de \$ 4.000.000 para su construcción mediante el Fondo Argentino Sectorial (FONARSEC). El prototipo constará de 100 kW de potencia totalmente funcional y conectada al SIN [111]. Por otro lado, se prevé para este año un nuevo proyecto de energía solar fotovoltaica de 25 MW de potencia instalada, ya autorizado por CAMMESA.
- Con respecto a la población rural dispersa sin acceso a la electricidad, en todas las provincias, es de destacar el impacto del Proyecto de Energías Renovables en Mercados Rurales (PERMER) de la Secretaría de Energía de la Nación, que permitió la electrificación de una gran proporción de esta población. Este programa alcanzó a un total de beneficiarios directos que ascienden a 23.456 viviendas, 1.894 escuelas y 361 servicios públicos, abastecidos con sistemas individuales de solar fotovoltaica, en todo el país [109].
- Por su parte, el proyecto IRESUD, también subsidiado por FONARSEC y llevado adelante por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) junto con la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) y cinco empresas privadas, contempla la Interconexión de Sistemas Fotovoltaicos a la Red Eléctrica en Ambientes Urbanos. Además de impulsar el establecimiento de normativas, promover el desarrollo de la generación distribuida, realizar ensayos de calidad y determinación de eficiencia de los equipos, generar conocimientos específicos en el área, el proyecto tiene como objetivo la instalación de sistemas fotovoltaicos por un total de 102,5 kW en diferentes edificios de instituciones y organismos públicos del país (Universidades Nacionales, Regionales de la Universidad Tecnológica Nacional, CNEA, Secretarías de Energía, Cooperativas, Observatorios, Institutos) [112].

1.8.3.3. Energía a partir de la biomasa

No hay una clasificación única de la biomasa como recurso energético. Sin embargo existe cierto consenso sobre la siguiente distinción:

- *Biomasa natural*: producida naturalmente sin intervención humana (por ejemplo, poda natural).
- *Biomasa residual*: generada en procesos agropecuarios, basura y aguas residuales (residuos urbanos, aserrín, cáscaras, huesos, estiércoles).
- *Biomasa a partir de cultivos energéticos*: cultivada con el fin de obtener biocombustibles (caña de azúcar, maíz para etanol; soja, algas para biodiesel).

La producción y utilización de estiércol de origen pecuario en biodigestores, la producción de biogás a partir de residuos sólidos urbanos y su posterior utilización en centrales térmicas de generación eléctrica, la generación de biodiesel a partir de aceites vegetales o de bioetanol a partir de la fermentación de azúcares (sacarosa, almidón, celulosa), son algunas de las alternativas que se están trabajando en la Argentina, tanto en la investigación y la innovación, como en el desarrollo y en emprendimientos particulares de aprovechamiento de biomasa. En la [Tabla 1.8.5](#), se especifican las centrales de biomasa, de biocombustibles y biogás que están construidas, en construcción y licitadas en el programa GENREN al cual nos referiremos en el próximo apartado [\[113\]](#).

CENTRALES DE BIOMASA				
Central	Localidad / Provincia	Pot. a red	Combustible	Estado
Ingenio Santa Bárbara	Aguilares, Tucumán	8 MW	Bagazo	Construida
Ingenio Tabacal	S. M. del Tabacal, Salta	32 MW	Bagazo	Construida
AGD	Gral. Deheza, Córdoba	Autoconsumo	Cáscara de girasol y maní	Construida
Establecimiento Don Guillermo	Santiago de Liniers, Misiones	Autoconsumo	Res. Forestoindustriales	Construida
Ingenio Ñuñorco	Monteros, Tucumán	8 MW	Bagazo	En construcción
Ingenio La Florida	Alderetes, Tucumán	45 MW	Bagazo	En construcción
Ingenio La Fronterita	Famailá, Tucumán	15 MW	Bagazo	En construcción
Papel Misionero	Puerto Mineral, Misiones	15 MW	Res. Forestoindustriales	En construcción
INTI	Pcia. La Plaza, Chaco	200 kW	Res. Forestoindustriales	En construcción
EMGASUD	Paraná, Entre Ríos	34 MW	Biocombustibles	En construcción (GENREN)
NOR ALDYL	Bella Vista, Buenos Aires	8,4 MW	Biocombustibles	En construcción (GENREN)
NOR ALDYL	San Lorenzo, Santa Fe	34 MW	Biocombustibles	En construcción (GENREN)
NOR ALDYL	Bragado, Buenos Aires	34 MW	Biocombustibles	En construcción (GENREN)
Norte III A	José León Suarez, Bs. As.	5 MW	Biogás	En construcción (GENREN)
Norte III C	San Miguel, Bs. As.	10 MW	Biogás	En construcción (GENREN)

[Tabla 1.8.5](#). Centrales de biomasa, centrales térmicas de biocombustibles y biogás para generación eléctrica [\[113\]](#).

1.8.3.4. Marcos normativos y Programas nacionales

El Estado nacional es un actor imprescindible para el impulso y desarrollo de las energías renovables de un país. La Argentina cuenta con normativas y políticas públicas de fomento de estas fuentes de energía que, si bien resultan escasas, constituyen iniciativas y antecedentes importantes para avanzar en la materia. Los marcos normativos e institucionales y los programas nacionales más destacados se puntualizan, respectivamente en la [Tabla 1.8.6](#) y [Tabla 1.8.7](#).

MARCO NORMATIVO		
Norma	Materia	Resumen
Ley 25.019 (1998)	Régimen de Promoción de Energía Solar Fotovoltaica y Eólica	La ley declara de interés nacional la generación de energía eléctrica de origen eólico y solar en todo el territorio nacional. Establece un régimen promocional de estabilidad fiscal y remuneración adicional por un plazo de 15 años. Hasta la actualidad, en áreas de prestación de servicio de algunas cooperativas, esta ley alentó la instalación de aerogeneradores.
Ley 26.093 (2006)	Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentable de Biocombustibles	Establece un régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentable de biocombustibles por un período de 15 años, como así también incentivos a la inversión y beneficios fiscales. Establece como plazo obligatorio el año 2010 para alcanzar el 5% de mezclas de biocombustibles, con cortes de biodiesel en gasoil y bioetanol en nafta. Esta disposición fue aumentando en porcentaje con los años hasta llegar a un corte obligatorio del 10% a partir de enero de 2014.
Ley 26.190 (2006)	Régimen de Fomento al uso de Fuentes Renovables de Energía para Generación Eléctrica	Declara de interés nacional la generación de energía eléctrica a partir del uso de fuentes renovables de energía. El objetivo es alcanzar el 8% de consumo eléctrico con energías renovables, en el plazo de diez años de puesta en vigencia de la ley. Crea el Fondo Fiduciario de Energías Renovables, destinado a la remuneración adicional por generación a partir de energías renovables. Introduce instrumentos económicos e impositivos junto con políticas públicas para la promoción de la inversión en el desarrollo de energías renovables.
Ley 26.334 (2008)	Promoción para la producción de Bioetanol	Establece el régimen de fomento para la producción de Bioetanol con variados beneficios fiscales y remite supletoriamente a la Ley 26.093 de Biocombustibles.

Tabla 1.8.6. Legislación nacional en materia de energías renovables [113].

PROGRAMAS NACIONALES	
Programa	Resumen
GENREN	Con el fin de encaminarse hacia el objetivo establecido en la Ley 26.190 (8% de participación de las energías renovables en la matriz de consumo eléctrico nacional), el Gobierno Nacional lanzó el Programa de Generación Renovable (GENREN), implementado por ENARSA. Ese mismo año se realizó la primera licitación GenRen I para la compra de energía eléctrica a partir de energías renovables por un total de 1015 MW, ofertándose 1400 MW según datos oficiales. Fueron adjudicados 895 MW conformados por 754 MW eólicos, 110,4 MW termoeléctricos con uso de biocombustibles, 10,6 MW de aprovechamientos mini-hidroeléctricos y 20 MW solar fotovoltaicos. Se dispone que ENARSA entregue la energía al MEM vía CAMMESA con contratos de compra por un plazo de 15 años. Durante el 2010, se realizó la segunda convocatoria GenRen II. Este Programa es la primera iniciativa importante para llevar adelante las condiciones establecidas en la Ley 26.190 de fomento a las energías renovables.
PERMER	El Proyecto de Energías Renovables en Mercados Rurales (PERMER) financiado por el Gobierno Nacional y que lleva adelante la Secretaría de Energía de la Nación, tiene como objetivo principal el abastecimiento de electricidad a personas que viven en hogares rurales, a aproximadamente 6.000 servicios públicos de todo tipo (escuelas, salas de emergencia médica, destacamentos policiales, etc.) que se encuentran fuera del alcance de los centros de distribución de energía. Existe en Argentina una gran proporción de población rural dispersa que carecía del servicio eléctrico. El PERMER comprende la implementación de mini centrales hidroeléctricas, turbinas eólicas, centrales diesel o centrales híbridas operadas por medios diesel/eólico o diesel/solar o solar/eólico en pequeñas comunidades así como la instalación de sistemas fotovoltaicos y/o eólicos individuales tanto para el abastecimiento domiciliario como para el desarrollo de pequeños emprendimientos productivos. Este Programa tuvo un gran éxito en los objetivos planteados, tal como se detalla en el apartado de Energía Solar más arriba, y aún continúa desarrollándose en las provincias, a pesar que los préstamos asociados a su financiamiento finalizaron en diciembre de 2012.
PRONUREE	El Programa Nacional de Uso Racional y Eficiente de Energía PRONUREE declaró de interés nacional el uso racional y eficiente de la energía. Este programa forma parte del conjunto de estrategias del sector energético para contrarrestar el desbalance entre oferta y demanda. El Etiquetado de Eficiencia Energética, la regulación en edificios públicos, el Reemplazo de Lámparas Incandescentes por LFC's son algunos de los compromisos asumidos que se están llevando a cabo con éxito en el programa.

Tabla 1.8.7. Programas nacionales destacados para las energías renovables en Argentina [113].

1.8.4. Hidrógeno en Argentina

En nuestro país, se utilizó el hidrógeno en primer término como materia prima esencial para producir, junto con nitrógeno, fertilizantes nitrogenados. La industria petroquímica y las importantes reservas de gas natural de Argentina fueron la base para el desarrollo de procesos y tecnologías de reformado con vapor de gas natural, para producir gas de síntesis. En una etapa posterior, éste último se purifica para generar el hidrógeno de alta pureza que ingresa en la síntesis de amoníaco. Otras aplicaciones en la historia más reciente del hidrógeno en el país, están relacionadas con las industrias farmacéutica, alimenticia, siderúrgica, de vidrio y con las refinerías de petróleo [4].

1.8.4.1. Planta Experimental de Pico Truncado

En cuanto al hidrógeno como vector energético, cabe mencionar que Juan Carlos Bolcich, fundador de la Asociación Argentina del Hidrógeno (AAH) [23], fue el primero en instalar este concepto en la Argentina a mediados de los años '80. Sus primeros trabajos fueron realizados en el Instituto Balseiro, con temas de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos. Actualmente dirige la Planta Experimental de Hidrógeno de Pico Truncado, inaugurada en diciembre del 2005 y ubicada en un predio de dos hectáreas, con una superficie cubierta de 800 m². El parque eólico Jorge Romanutti ubicado en cercanías de la misma, cuenta con cuatro aerogeneradores de 600 kW cada uno, dando una potencia total instalada de 2,4 MW que abastece a los electrolizadores para producir hidrógeno. Hoy la localidad cuenta con seis vehículos funcionando con mezclas de GNC e hidrógeno al 12% en volumen, producido en la planta. El proyecto está a punto de entrar en una etapa industrial, ya está instalado un electrolizador capaz de generar altos caudales del gas (100 m³/h a 18 bar), para luego almacenarlo a presión (170 bares) y mezclarlo con el GNC para su futuro uso. El oxígeno producido por la electrólisis, de calidad medicinal, será entregado al hospital de la ciudad.

1.8.4.2. Planta de Hidrógeno HYCHICO

A unos 20 km de la ciudad de Comodoro Rivadavia, en Diadema, se encuentra HYCHICO S.A., empresa relacionada con la petrolera CAPSA. HYCHICO, fundada en 2006, se dedica a la generación de energía con fuentes renovables (energía eólica) y la producción de hidrógeno. El Parque Eólico Diadema está compuesto por siete aerogeneradores Enercon E-44 de 900 KW, sumando una potencia nominal total de 6,3 MW. El parque eólico debutó su operación en 2011 y entrega energía al SIN o SADI (Sistema Argentino de Interconexión). Presenta la particularidad de tener un factor de

capacidad alto. La planta cuenta con dos electrolizadores - que toman energía de una red interna propia - con capacidad total de 120 Nm³/h de hidrógeno. El hidrógeno generado y mezclado con GN alimenta un motor de combustión interna específicamente desarrollado para operar esta mezcla, lo que mejora su rendimiento y evita las emisiones nocivas para el ambiente como los NO_x. Habiendo acumulado experiencia en esta área, HYCHICO investiga temas importantes para el campo del hidrógeno, tales como:

- Análisis del funcionamiento de los electrolizadores a régimen variable (al contrario del régimen actual, continuo), como es el caso cuando están acoplados directamente a aerogeneradores;
- Estudio de la posibilidad de almacenar el hidrógeno en reservorios subterráneos, grandes cuevas usadas antiguamente como reservas de gas y petróleo;
- Evaluación de opciones de transporte de hidrógeno a través de ductos elaborados con materiales innovadores, que permitan conectar el lugar de producción al de almacenamiento de hidrógeno.

1.8.4.3. Grupos de Investigación. PAE de Hidrógeno

En el año 2005, el Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable (IEDS) de la CNEA comenzó a organizar congresos bianuales sobre Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (HYFUSEN) que fueron creciendo en calidad y cantidad de trabajos, en cada convocatoria. Ese mismo año, en el marco de una convocatoria de Proyectos de Áreas Estratégicas (PAE) del MINCYT, se comenzó a financiar un gran proyecto de investigación de “Producción, purificación y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía”, que reúne a más de 120 investigadores de 22 instituciones científicas y universidades del país [4].

Además, existen otros grupos trabajando en hidrógeno y celdas de combustible. Una iniciativa interesante es el consorcio conformado por el IEDS – CNEA, la UTN Regional Buenos Aires y la Facultad de Ingeniería de la UBA para el estudio de un combustible híbrido gaseoso (mezcla de GNC con hidrógeno) para medios de transporte público de pasajeros y de carga. Por otro lado, en enero de 2009 comenzó a funcionar el primer Módulo Argentino de Energía Limpia (MAEL I) para la provisión de energía a la Base Esperanza en la Antártida. El MAEL I, desarrollado por el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), la Planta Experimental de Pico Truncado, la AAH y la Escuela Superior Técnica del Ejército, aprovecha la energía eléctrica del viento para la calefacción, la cocina y el funcionamiento de motores a hidrógeno. La Argentina ha sido el segundo país a nivel mundial en instalar tecnologías de hidrógeno en la Antártida, mediante este proyecto.

1.8.4.4. Marco normativo

A nivel normativo e institucional, el Poder Legislativo sancionó la Ley 26.123 en el año 2006. La misma establece un Régimen para el desarrollo de la tecnología, producción, uso y aplicaciones del Hidrógeno en la Argentina. Declara de interés nacional el desarrollo de tecnologías, la producción, el uso y las aplicaciones del hidrógeno como combustible, promueve la investigación, desarrollo, producción y uso de hidrógeno como vector energético generado a partir de energías primarias y regula su utilización en la matriz energética. Además establece un marco de régimen fiscal promocional y fondos de fomento para financiar el Programa Nacional del Hidrógeno. Sin embargo, la ley no ha sido reglamentada hasta la actualidad [4].

1.8.4.5. Prospectiva energética de hidrógeno

Existen controversias acerca de las prospectivas y perspectivas de futuro en relación a la introducción efectiva de hidrógeno en el sistema de energía de cada país. Estas discrepancias se vinculan con diferentes causas y proyecciones –más o menos optimistas– sobre el agotamiento estimado de los recursos fósiles, acompañados o no por políticas de promoción de los estados y las empresas, para el desarrollo y el fomento de las tecnologías de energías sostenibles en el mundo [114]. En este sentido, teniendo en cuenta particularmente el sector transporte, hay muchos estudios en los que se propone y analiza en profundidad la mezcla de hidrógeno con gas natural, como una opción sinérgica y como un puente de transición tecnológica hacia la economía del hidrógeno. Esta mezcla podría ofrecer ventajas en la producción, almacenamiento, transporte, distribución y uso final en motores de combustión interna adaptados de una manera técnicamente muy simple, con el fin de ser alimentados con tales combustibles limpios híbridos. Siempre dependiendo de las proporciones de cada combustible gaseoso en la mezcla, el combustible alternativo HGNC tiene un gran potencial para reducir las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero en el sector del transporte [6, 90, 115].

Existe, por lo tanto, una oportunidad muy atractiva para acompañar el desarrollo de este combustible fósil, a través de su sustitución gradual con hidrógeno en el mercado interno de Argentina. Esta propuesta es coherente con el proyecto recientemente establecido en la Conference of the Parties celebrada en Lima, Perú, para continuar con el examen técnico de las oportunidades con alto potencial de mitigación, incluyendo aquellos co-beneficios de adaptación, salud y desarrollo sostenible, en el período 2015-2020 [116]. Además de ser más amigable con el medio ambiente y agregar valor a la producción local de energía, la sustitución con hidrógeno como energía secundaria podría proporcionar un margen de exportaciones de gas natural, para revertir radicalmente la complicada situación actual que muestra la balanza comercial del país, debido precisamente al déficit comercial de combustible y energía [117]. Un

proyecto de esta magnitud lograría, a mediados de siglo, un horizonte con una base más fuerte en el desarrollo y uso de la energía sostenible y sus portadores energéticos asociados.

Debido a la menor disponibilidad de recursos fósiles en el mundo y al consiguiente aumento de sus costos, siempre se han utilizado varias proyecciones de energía para evaluar los posibles impactos económicos generados por la situación arriba expuesta. A partir de la segunda mitad del siglo pasado, mediante la ampliación de la oferta tecnológica en el sector de la energía, se hizo necesario analizar múltiples formas de diversificación, participación y crecimiento de nuevas tecnologías. Por otra parte, los impactos ambientales y sociales asociados a cada una de las tecnologías varían ampliamente; de modo tal que una proyección de energía implica siempre una selección de ciertas fuentes de energía que contienen un modelo de desarrollo implícito. En este sentido, una "proyección de la energía" es un intento de predecir cómo será el futuro, sobre la base de una serie de supuestos que a menudo son las tendencias actuales en curso.

Por el contrario, un "escenario energético" no es un pronóstico. Es una prueba de la capacidad tecnológica y los recursos naturales disponibles que dependen del cumplimiento de ciertas premisas ambientales y/o económicas que se toman de antemano. Este tipo de ejercicio es, en la actualidad, de enorme importancia para el debate de la evolución del clima y la necesidad de transformación de la red de energía, de modo que cumpla con los estrictos objetivos de reducción de emisiones. De esta manera, habrá tantos escenarios energéticos de futuro como concepciones de desarrollo se tengan [118].

En el contexto internacional, muchos países y empresas ya están discutiendo las posibilidades y prospectivas del hidrógeno. Algunos ejemplos son Alemania [119], Austria [120], Brasil [121], Corea [122], Italia [123], España [124], Taiwan [125], Reino Unido [126]. Se destacan todas las discusiones dadas en la 20th World Hydrogen Energy Conference 2014, realizada in Corea [127].

1.8.4.6. Escenarios de hidrógeno en Argentina

Uno de los objetivos específicos de esta tesis es analizar escenarios futuros posibles, probables o deseables que definan horizontes al 2060 en Argentina, con diferentes grados de sustitución de gas natural por hidrógeno en todos los sectores de la demanda que dependen de esta fuente (a partir de ahora "Sustitución Completa"), y, en particular, del sector del transporte por carretera (en adelante "Sustitución en Transporte"). Se presta especial atención en este último sector, debido a su gran influencia en la emisión de gases de efecto invernadero.

En todos los escenarios de Sustitución Completa, la hipótesis de trabajo fundamental se basa en la introducción del hidrógeno en la red de distribución de gas natural actual de Argentina. De este modo, el proyecto aprovecharía la infraestructura de gasoductos existente mediante la incorporación de hidrógeno en una baja participación en un principio, mientras que se planifican las obras de adaptación de infraestructura necesarias para el transporte y distribución de proporciones crecientes de hidrógeno en la mezcla, en el futuro [80].

En escenarios de Sustitución en Transporte, sin embargo, se utilizarían estrategias de suministro de hidrógeno, ya sea a través de gasoductos virtuales, es decir, a través de camiones con módulos de almacenamiento transportables de hidrógeno líquido o gaseoso a alta presión, o por medio de la tubería actual de gas para transportar el hidrógeno gaseoso puro a baja presión.

2. HERRAMIENTAS Y METODOLOGÍA

Parte I. ESTUDIOS DE FACTIBILIDAD

2.1. Prospectiva de hidrógeno en Argentina. Modelo LEAP

La prospectiva tecnológica ha sido definida por Medina y Sánchez [128, 129] como “una disciplina de análisis de los sistemas sociales para comprender mejor la situación actual, identificar las tendencias futuras y analizar el impacto del desarrollo científico y tecnológico en la sociedad. Al mismo tiempo, los ejercicios movilizan a los distintos actores sociales para generar visiones compartidas de futuro, orientar las políticas a largo plazo y tomar decisiones estratégicas en la actualidad, dadas las condiciones y oportunidades locales, nacionales y globales”.

Por otro lado, la definición de la política energética es una de las bases estructurales del modelo de desarrollo inclusivo de un país. Las estrategias que sigue el sector en la transición hacia una operación segura, eficiente y sostenible que satisfaga las necesidades de energía y el crecimiento económico y social, deben basarse en pilares claramente definidos. Las perspectivas energéticas deben ser un proceso continuo en el marco de un plan estratégico formulado por los diferentes actores involucrados en el sector de la energía, es decir, los gobiernos, las empresas y los usuarios finales. Un ejemplo de esto fue la construcción de la "Plataforma Escenarios Energéticos - Argentina 2030", un ejercicio de enfoque y análisis de escenarios energéticos a medio y largo plazo para el sector eléctrico en Argentina. Este proyecto fue desarrollado y organizado por la Fundación Ambiente y Recursos Naturales (FARN), el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), el Centro para el Estudio de la Actividad de Regulación de la Energía (CEARE) de la Universidad de Buenos Aires (UBA) y la Fundación Avina. Se invitó a seis instituciones del sector privado, la academia y la sociedad civil para compartir sus puntos de vista sobre los diversos escenarios, para el sector de la energía eléctrica del país [130].

El estudio de las prospectivas de energía, en esta tesis, fue realizado con el software LEAP (Long-range Energy Alternatives Planning System), desarrollado por el Instituto de Medio Ambiente de Estocolmo - Boston (SEI-B). LEAP es un sistema de simulación *bottom-up* y *demand-driven* de energía y ambiente, es decir, arrastrado desde la base por la demanda. El mismo se basa en escenarios energéticos y su objetivo principal es el desarrollo de estudios de planificación energética integrada, que permitan representar todo el sistema de energía de un país o una región. Dada la demanda final de energía de un escenario particular, el modelo LEAP asigna flujos de energía y realiza balances entre diferentes tecnologías de suministro de energía, calcula impactos ambientales, la utilización de recursos, costos asociados y los requisitos de expansión de los procesos de producción de energía. LEAP se enmarca dentro del conjunto de modelos conocidos como de *Simulación con coeficientes técnicos*. En lugar de simular

2.1.1. Condiciones iniciales e hipótesis

La [Tabla 2.1.1](#) muestra las estadísticas generales de Argentina tanto para el año base (2010), como las variables proyectadas al 2060, para el escenario “Baseline” (los escenarios construidos se explican más adelante). Las demandas primaria y final son desagregadas en ramas de consumo y fuentes combustibles, respectivamente. Todos los datos y proyecciones son elaboraciones propias o información directa obtenida de las fuentes de estadísticas oficiales del país.

Estadísticas	2010	2035	2060
Población (miles) [133]	41.733	51.177	60.142
PBI (Billones \$ ref. 2004) [134]	1.078	2.317	3.500
Número de hogares (miles) [133]	10.405	13.992	16.824
Demanda de energía final (millones GJ) [135]	2.952	5.766	9.170
<i>Transporte</i>	926	1.570	2.573
<i>Residencial</i>	502	925	1.502
<i>Comercial y Servicios</i>	169	438	717
<i>Industrias Manufactureras</i>	728	1.613	2.495
<i>Agricultura y ganadería</i>	79	202	353
<i>Sector No energético</i>	148	318	480
<i>Consumo Propio</i>	373	582	909
<i>Exportaciones de Biodiesel</i>	27	118	142
Demanda de energía primaria (millones GJ) [135]	4.347	9.194	15.304
<i>Petróleo</i>	2.059	3.417	3.464
<i>Gas Natural</i>	1.819	3.594	5.699
<i>Hidroeléctrica</i>	137	337	591
<i>Nuclear</i>	88	349	611
<i>Carbon</i>	46	103	129
<i>Biomasa</i>	81	1.132	4.341
<i>Bagazo</i>	91	164	238
<i>Otras primarias</i>	26	98	230

Tabla 2.1.1. Estadísticas de Argentina para el año base (2010) y variables proyectadas al 2060 – Escenario Baseline.

La demanda específica del sector Transporte (pasajeros y carga), en unidades de millones de GJ y dividido por combustible, para el escenario Baseline, se muestra en la [Tabla 2.1.2](#). Se puede apreciar la evolución progresiva de los cortes de etanol en gasolina y de biodiesel en diesel. Desde el 7% de bioetanol en gasolina en el 2010, las proyecciones de corte para 2015 son de 12%, mientras que en 2040 alcanzaría el 40%, y crecería al 70% en 2060. En cuanto al biodiesel, las presuntas proyecciones en este estudio fueron de 10% de corte para el año 2030, 20% en 2040 y 55% para el año 2060.

Combustible	2010	2035	2060
Pasajeros (millones GJ)			
<i>Gasolina</i>	112	110	74
<i>Etanol</i>	12	85	246
<i>Diesel</i>	105	185	142
<i>Biodiesel</i>	4	36	191
<i>Gas Natural</i>	120	161	233
<i>Hidrógeno</i>	0	0	0
Carga (millones GJ)			
<i>Gasolina</i>	32	40	30
<i>Etanol</i>	3	31	101
<i>Diesel</i>	466	696	604
<i>Biodiesel</i>	16	135	812
<i>Gas Natural</i>	9	16	26
<i>Hidrógeno</i>	0	0	0

Tabla 2.1.2. Demanda de Transporte de carretera (pasajeros y carga), dividido por tipo de combustibles – Escenario Baseline, millones GJ [136].

En la [Tabla 2.1.3](#), se muestra esta misma demanda para el sector Transporte, pero en este caso dividida por ramas.

Ramas	2010	2035	2060
Pasajeros (millones GJ)			
<i>Automóvil Particular</i>	210	297	466
<i>Taxi y Remises</i>	58	77	113
<i>Transporte Público</i>	32	85	128
<i>Colectivo Público</i>	20	53	80
<i>No Público</i>	25	40	61
<i>Motocicletas</i>	8	23	38
Carga (millones GJ)			
<i>Menos de 4 Ton.</i>	326	606	1,042
<i>Tractores</i>	81	127	217
<i>Camiones</i>	118	185	315

[Tabla 2.1.3](#). Demanda del Transporte de carretera (pasajeros y carga), dividido en tipo de vehículos – Escenario Baseline, millones GJ [136].

2.1.2. Introducción de hidrógeno en el sistema de gas natural

Tal como se remarcó en el capítulo 1.8, el gas natural distribuido por redes tuvo en 2012 un 45% de la cuota de demanda energética y se utilizó el 12% de este combustible como gas natural comprimido (GNC) en el sector del transporte, para alimentar una flota de más de 2 millones de vehículos. Argentina ha sido pionera en el mundo en las tecnologías y aplicaciones del gas natural, al nivel de exportaciones en el mercado internacional.

En el caso particular del transporte, si tenemos en cuenta las tendencias en cortes de gasolina con etanol o diesel con biodiesel, que persiguen objetivos económicos y ambientales similares, se presentan circunstancias interesantes para otra nueva oportunidad en la que el país también puede llegar a ser pionero. Es decir, el corte de GNC con hidrógeno, creando la mezcla de combustible alternativo más limpio, HGNC [80].

En función de los porcentajes del combustible de mezcla HGN, la posibilidad de introducir el hidrógeno directamente en la red de distribución en todos los sectores de demanda de gas natural dependientes de este combustible, traería muchas ventajas comparativas. Mientras que el hidrógeno puede ser producido por diferentes fuentes de energía primaria, una visión estratégica se encuentra ligada a su producción a partir de fuentes renovables, lo cual permite un uso más racional del gas natural, cuya naturaleza no es renovable, y que conduce a su vez a la promoción de la generación distribuida de energía, es decir, la producción de energía cerca de los consumidores [137].

En la [Tabla 2.1.4](#) se muestra la demanda de Gas Natural Distribuido (GND) expresada en millones de GJ, para el Escenario Baseline.

Rama	2010	2035	2060
Comercial y Servicios	56	166	286
Industrias Manufactureras	432	897	1.287
Sector de Energía de Consumo Propio	82	126	195
Residencial	319	588	904
Transporte carretero de Carga\Menos de 4 Ton	9	16	26
Transporte carretero de Pasajeros\Auto Particular	76	101	147
Transporte carretero de Pasajeros\Taxi y Remise	44	59	86

Tabla 2.1.4. Crecimiento de demanda proyectada para GND, en unidades de millones de GJ, para cada rama de consumo – Escenario Baseline.

2.1.3. Escenarios LEAP

El escenario de referencia o escenario Baseline (BAS) se construyó teniendo en cuenta las proyecciones oficiales de consumo total, población, PBI y crecimiento de cada una de las clases y subclases de demanda. Este es un escenario *Business as Usual* (BAU), ya que en los recursos, en el uso final y también en el modelo de demanda potencial, no se consideran combustibles alternativos o nuevas políticas de uso racional y eficiente de la energía. Simplemente se resumen las tendencias actuales dadas por la historia de cada sector de la demanda, sin ningún tipo de contingencias políticas, innovaciones tecnológicas o variaciones bruscas en las proyecciones de precios de los combustibles.

Todos los escenarios alternativos se desarrollaron estableciendo objetivos para el año 2060, en relación con diferentes porcentajes de H₂ en mezclas de HGN, realizadas en la red de distribución de gas natural de Argentina, en el caso de la Sustitución Completa; o por medio de gasoductos virtuales o reales de hidrógeno puro, con posteriores mezclas en las estaciones de GNC, en el caso de Sustitución en Transporte.

Desde el escenario Baseline, se plantearon dos escenarios alternativos de Sustitución en Transporte: HNG20T y HNG50T, que establecen metas para el año 2060 con cortes de 20% y 50% V/V de H₂ en gas natural, respectivamente, sólo para el sector de transporte por carretera. Además, se elaboraron otros dos escenarios de Sustitución Completa: HNG20F, que extiende el corte de 20% V/V de H₂ para todos los sectores que dependen de gas natural; y HNG20F-50T, que llega a un corte de 20% H₂ para todos los sectores y 50% de H₂ sólo para el sector transporte.

Por otra parte, se consideró un escenario tipo URE (Uso Racional de la Energía), como etapa inicial alternativa al escenario de Baseline, llamado escenario Structural (STR). Éste implícitamente implica políticas gubernamentales en materia de eficiencia energética que tiendan a la reducción de la demanda final y de las emisiones de gases de efecto invernadero, al tiempo que una mayor inserción de nuevos combustibles en el mercado. Desde este escenario STR, se plantearon otros dos escenarios de Sustitución Completa para la introducción de hidrógeno en mezclas de gas: el 50% de H₂ en GND (escenario HNG50F) y el 100% de H₂ en GND (escenario HNG100F) para el año 2060. Para alcanzar estos objetivos, se supuso una evolución lineal progresiva de los cortes, a partir de 2015.

La [Figura 2.1.2](#) ilustra la diferencia en las proyecciones de demanda (tanto en cantidad como en las proporciones de las ramas de consumo) de los escenarios Baseline y Structural, comparando la matriz en el último año y el año base.

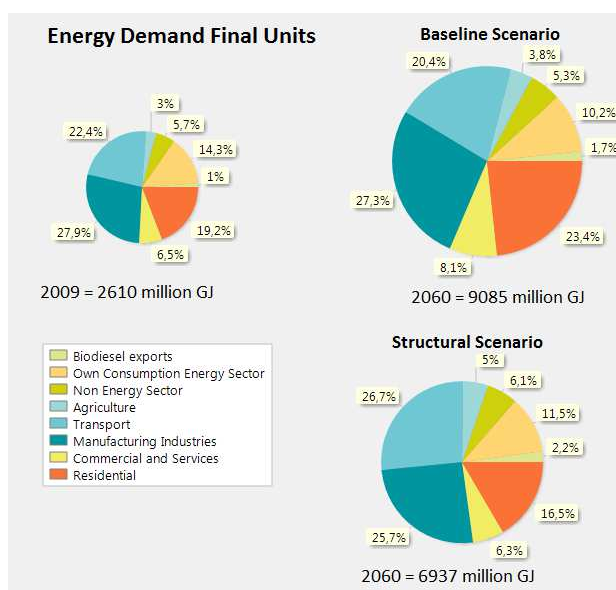


Figura 2.1.2. Matriz de demanda de escenarios Structural y Baseline para el año final, comparados con el año base. El tamaño de los gráficos de torta es proporcional a la magnitud de la demanda total.

Los escenarios alternativos Baseline y Structural de introducción de H₂, se resumen en la [Tabla 2.1.5](#).

Escenario	Porcentaje H ₂ en HGN – 2060	Sustitución	Escenario base
Baseline	0%	-	BAU
HNG20T	20%	Transporte	Baseline
HNG50T	50%	Transporte	Baseline
HNG20F	20%	Completa	Baseline
HNG20F-50T	20% Completa + 50% Transporte	Completa + Transporte	Baseline
Structural	0%	-	URE
HNG50F	50%	Completa	Structural
HNG100F	100%	Completa	Structural

Tabla 2.1.5. Porcentajes de H₂ en mezclas de HGN propuestos como objetivos al 2060, para todos los escenarios presentados.

2.2. Sistemas de Información Geográfica (SIG)

Los Sistemas de Información Geográficos (SIG) se han convertido en una herramienta indispensable para la toma de decisiones y planificaciones de diversos proyectos. Estas acciones pueden enmarcarse en el plano científico, tecnológico o político y son idóneas para una gran variedad de emprendimientos. En estudios eólicos realizados para la caracterización de un sitio adecuado donde se proyecte instalar turbinas eólicas y predecir su rendimiento energético, debe disponerse de una cantidad suficiente de estaciones meteorológicas que provean mediciones de campo. En caso que no se disponga de ellas, entonces los datos necesarios se obtienen de reanálisis de datos de viento disponibles de otras fuentes y su consecuente procesamiento y modelado. Asimismo, los cálculos de viabilidad económica, y por lo tanto la decisión sobre las

inversiones de muchos proyectos, se basan en la información proporcionada por los SIG. Por esta razón, el análisis relativo a los métodos empleados y la confiabilidad de los datos proporcionados, son indispensables.

2.2.1. SIG de recursos renovables e hidrógeno en Argentina – Bases de datos y Producción de hidrógeno.

2.2.1.1. Hidrógeno eólico

Para la evaluación del recurso eólico en la República Argentina, se utilizaron las bases de datos del Sistema de Información Geográfica - Mapa Eólico Nacional (SIGE) realizado por el Ministerio de Planificación Federal, Inversión y Servicios Públicos de la Nación y el Centro Regional de Energía Eólica (CREE) de la provincia de Chubut [138]. Este SIG permite obtener información de velocidades de viento, rosa de los vientos y potencial de generación eléctrica de distintas turbinas eólicas para cualquier punto del país. Para su realización se utilizaron datos del Modelo Digital Global de Elevación del terreno G-TOPO 30. El cálculo de la rugosidad del terreno se realizó mediante el procesamiento de imágenes provistas por los satélites SAC-C y Global Land Cover Characterization de la U.S. Geological Survey. Finalmente, mediante un procedimiento de reanálisis de los datos de los últimos cinco años de estaciones meteorológicas de nuestro país, que en su mayoría pertenecen al Servicio Meteorológico Nacional, se obtuvieron los datos de viento que se muestran en la [Figura 2.2.1](#).

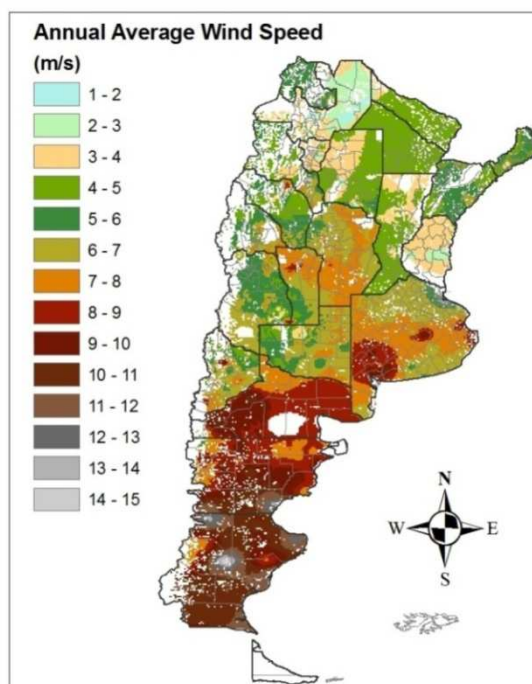


Figura 2.2.1. Velocidad de viento a 50 m sobre el nivel del suelo, en las tierras aptas en Argentina para emplazamientos eólicos.

En cuanto a las exclusiones geográficas para emplazamientos eólicos, consideramos las diversas áreas protegidas, parques, reservas naturales, ejidos urbanos, cuerpos de agua, accidentes geográficos especiales y pendientes mayores a 20% calculadas en un Modelo Digital de Elevaciones (DEM por sus siglas en inglés) de 90 m de resolución. Estas exclusiones corresponden a las regiones sin información de la [Figura 2.2.1](#).

Para los cálculos del potencial de producción anual de hidrógeno eólico, promediado por área de departamento, se consideró una tasa de producción electrolítica de 52,5 kWh/kg de hidrógeno [139]. Se supuso que pueden instalarse 5 MW de aerogeneradores en cada kilómetro cuadrado. El modelo de turbina considerado fue de aerogeneradores IMPSA IWP-83 de 2,1 MW (como los instalados en el Parque Eólico Arauco del Valle de La Puerta, La Rioja [140]). Para calcular la energía eólica producida por una turbina en un dado sitio, se integró la distribución de Weibull correspondiente a este sitio a lo largo de la curva de capacidad de este aerogenerador.

2.2.1.2. Hidrógeno solar

En el caso de las bases de datos solares, utilizamos las dadas por el Atlas de Energía Solar de Argentina, compilado por los Drs. Hugo Grossi Gallegos y Raul Righini del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Nacional de Luján, en 2007 [141]. Las bases de datos, estructuradas en capas de irradiación y heliofanía, contienen promedios mensuales de valores diarios de irradiación solar global sobre un plano horizontal disponibles en el país hasta el año 1997. Esta información corresponde a mediciones de 28 estaciones piranométricas y a estimaciones basadas en correlaciones lineales locales de 24 estaciones heliográficas. El modelo de interpolación *kriging* utilizado también emplea información orográfica, fitogeográfica y pluviométrica dada por aproximaciones satelitales. En nuestro trabajo dispusimos del promedio anual de irradiación solar diaria expresada en kWh/m², que se muestra en el mapa de la [Figura 2.2.2](#).

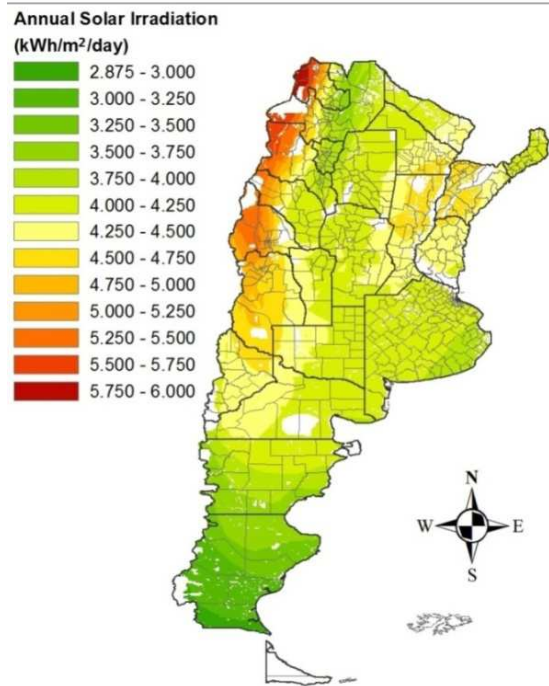


Figura 2.2.2. Promedio anual de irradiación solar diaria expresada en unidades de kWh/m²/día.

Las exclusiones para proyectos solares están dadas por parques y reservas naturales, áreas protegidas, cuerpos de agua, ejidos urbanos y accidentes geográficos especiales. El mapa de la Figura 2.2.2 muestra las exclusiones en las regiones vacías sin información geográfica.

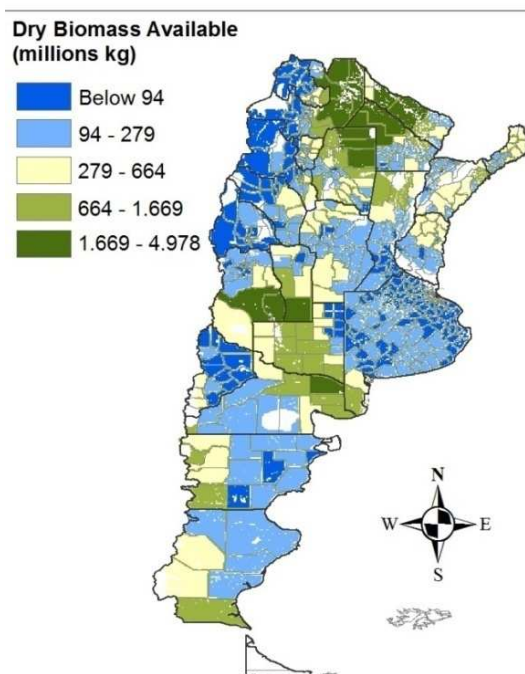
Para el potencial de producción de hidrógeno solar, se consideró la misma eficiencia electrolítica supuesta en el caso eólico, es decir, 52,5 kWh/kg de hidrógeno. Se tuvieron en cuenta paneles fotovoltaicos de 222 W de potencia nominal, con una superficie de 1,63 m² y una eficiencia de 13,6% [142]. Supusimos que el área efectiva ocupada por los paneles fuese el 4,5% de la tierra total apta para emplazamientos solares. Este valor es un poco mayor que el 3% considerado por Mann y Milbrandt [139] para realizar un análisis similar para EE.UU., pero teniendo en cuenta la menor densidad de población de Argentina (menos de la mitad que la estadounidense), esta es una hipótesis razonable.

2.2.1.3. Hidrógeno a partir de biomasa

Los datos de oferta de biomasa disponible para producción de energía por departamento que utilizamos, son el resultado del análisis espacial de la producción y consumo de biocombustibles. El análisis fue realizado por la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), junto a un grupo interinstitucional de profesionales del Estado de la Nación Argentina (Secretaría de Energía, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, ex Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos, Instituto Nacional de Estadística y Censos, Instituto de

Clima y Agua del INTA), mediante la metodología denominada WISDOM (por sus siglas en inglés de Mapeo de Oferta y Demanda Integrada de Dendrocombustibles) [143]. Para descartar tierras no permitidas para la instalación de plantas bioenergéticas, tuvimos en cuenta las mismas exclusiones que en el caso de proyectos solares.

El mapa de oferta de biomasa se observa en la [Figura 2.2.3](#).



[Figura 2.2.3](#). Oferta de biomasa seca por departamento.

Para calcular el potencial de producción de hidrógeno por área a partir de la oferta de biomasa de base seca (BS) disponible en Argentina, se supuso una tasa de conversión de 13 kg BS/kg H₂. Este valor está basado en la tasa de conversión de una planta de material lignocelulósico a hidrógeno, vía gasificación [139].

2.2.2. SIG eólico en Córdoba, Argentina - Costos de producción y delivery de hidrógeno

Con el fin de evaluar comparativamente el potencial eólico de la provincia de Córdoba, se dispone de información global en las bases de datos compiladas por New et al. [144] (base de datos que denotaremos como GB). Estos datos tienen una resolución espacial de 10' lat/lon, y fueron interpolados a partir de un conjunto de datos promediados de estaciones para el período centrado entre 1961 y 1990. Se basaron en un trabajo anterior que resultó en un conjunto de datos 30' lat/lon, incluyendo datos de estaciones adicionales en algunas áreas con escasez de datos. Se utilizó para estas bases un conjunto de datos topográficos mejorados.

En Argentina, se dispone también del SIG eólico Nacional que se especifica en el apartado 2.2.1.1 [138] (base de datos que denotaremos como SB). Este SIG eólico

ofrece una primera aproximación a la información anterior, junto con la identificación de supuestas áreas de alto potencial eólico en los que sería conveniente realizar mediciones de campo con fines energéticos. Sin embargo, las estaciones meteorológicas utilizadas en la confección de este SIG eólico, no se han instalado con el fin de evaluar el recurso eólico con objetivos de generación eléctrica con turbinas de viento, ya que miden la velocidad del viento cerca del nivel de la superficie, en alturas inferiores o iguales a 10 m por encima del suelo. Así, sólo la extrapolación de datos proporciona el perfil de velocidad con la altura.

Además, dado que la determinación del potencial eólico en un sitio dado (y por tanto el cálculo de la producción anual de energía y el costo de la energía generada), son muy sensibles al valor de la velocidad del viento medida, existen recomendaciones específicas para la medición de esta cantidad física [145]. Algunas de estas especificaciones prescriben: recoger datos promedio de cada magnitud física de interés cada 10 minutos, midiendo al menos en dos o tres alturas, dependiendo de si la topografía terrestre es más simple o compleja, respectivamente.

En el caso particular de la construcción del mapa eólico de la provincia de Córdoba, se utilizaron veinte estaciones meteorológicas del SMN. Esa distribución se muestra en la [Figura 2.2.4](#), junto con los modelos digitales de topografía y rugosidad mencionados anteriormente. Puesto que la provincia tiene una superficie de 165.321 km², la densidad de estaciones sería de 8.266 km² por estación, suponiendo una distribución homogénea de las mismas. Sin embargo, como se ve en la [Figura 2.2.4](#), la distribución es heterogénea, por lo que la información disponible es aún más sesgada.

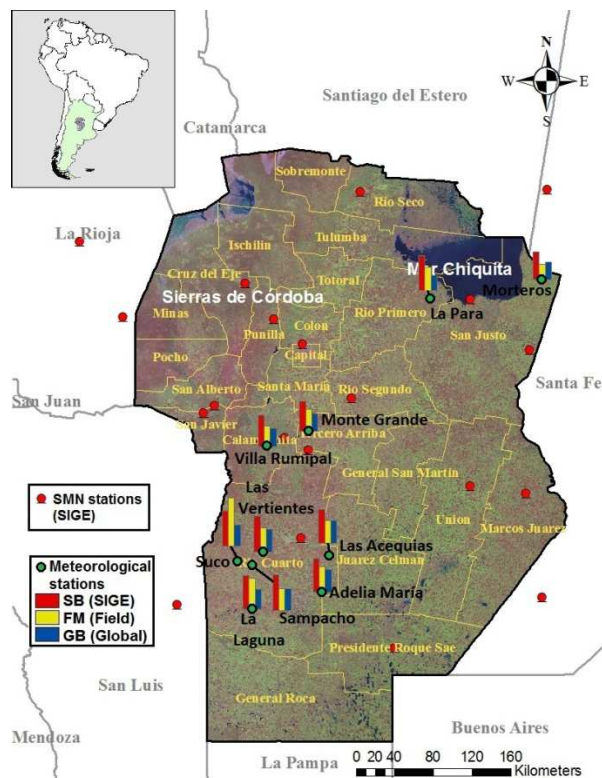


Figura 2.2.4. Ubicación de las estaciones del Servicio Meteorológico Nacional (SMN) utilizadas para la confección del SIGE. Comparación entre los valores de velocidad de viento predichos por SB, GB y FM.

2.2.2.1. Bases de datos y mediciones de campo

El área bajo estudio se muestra en la [Figura 2.2.4](#). Representa la provincia de Córdoba, en la región central de Argentina, entre las latitudes 29°30'11.9556" S y 34°59'55.4424" S, y entre las longitudes 65°46'41,732" W y 61°46'39.6192" W.

Con el fin de actualizar el mapa eólico de la provincia de Córdoba, y debido a la dependencia tan sensible de los parámetros económicos con la velocidad del viento ya comentada, se utilizó información de base de diez estaciones meteorológicas, cuyos equipos cumplen con los estándares internacionales para mediciones eólicas (mediciones de campo que denotamos como FM). Los detalles de las coordenadas geográficas de los sitios donde se instalaron las estaciones se muestran en la [Tabla 2.2.1](#), así como las velocidades de viento promedio anual, las direcciones de vientos predominantes obtenidos en cada estación y la fecha de inicio de las mediciones.

Estación	Longitud	Latitud	Alturas Anemómetros (m)				Vel. de viento media anual (m/s)*	Modas de direcciones anuales	Fecha de inicio de mediciones
			H1	H2	H3	H4			
La Para	-62° 59' 48.5088"	-30° 53' 41.949"	12	42	-	-	3,67	NE	Jul 2011
Las Acequias	-63° 58' 41.9478"	-33° 16' 53.3604"	12	42	-	-	3,74	NNE	Jul 2011
Sampacho	-64° 43' 22.1808"	-33° 23' 2.7312"	12	39	-	-	3,55	N	Ago 2011
Suco	-64° 52' 51.3582"	-33° 20' 46.1508"	10	20	-	-	7,67	NE	Sep 2011
Monte Grande	-64° 9' 11.8764"	-32° 9' 18.1008"	12	22	43	-	3,52	NNE	Sep 2009
Morteros	-62° 1' 14.6382"	-30° 42' 51.9078"	10	34	52	72	2,54	ENE	Jun 2010
Las Vertientes	-64° 34' 41.0016"	-33° 16' 58.0008"	20	40	60	-	3,89	NNE	Mar 2009
La Laguna	-64° 46' 32.9988"	-33° 44' 19.7982"	12	42	-	-	5,07	NNE	Ago 2007
Villa Rumipal	-64° 28' 46.9488"	-32° 11' 24.63"	12	22	34	-	3,32	N	Mar 2011
Adelia María	-64° 1' 59.9982"	-33° 37' 32.0016"	15	55	75	-	4,25	NE	Mar 2011

[Tabla 2.2.1](#). Datos de Estaciones Meteorológicas, instaladas por la Compañía Generadora Córdoba S.A [146].

*Todas las velocidades de viento promedio anuales corresponden a mediciones de 10 m sobre el nivel del suelo, o fueron extrapoladas verticalmente a este punto.

Las mediciones de campo (FM) de estas estaciones, conjuntamente con las otras bases de datos que figuran en la [Tabla 2.2.2](#) (GB y SB), se utilizaron para crear, en una primera etapa, una nueva base de datos de viento que vamos a denominar base de datos ponderada (WB).

Base de datos	Notación	Resolución espacial	Intervalo de mediciones	Autores
Base de datos climatológica Global	GB	10'	1961-1990	New et al.
SIG eólico Nacional	SB	10'	1997-2007	CREE
Mediciones de campo	FM		Indicado en Tabla 2.2.1	GCSA

[Tabla 2.2.2](#). Bases de datos utilizadas en este estudio.

Con este propósito, contrastamos la información proporcionada por estas tres fuentes de datos en cada ubicación de las estaciones y calculamos el error cuadrático medio de la desviación de las bases SB y GB en comparación con FM. La [Figura 2.2.4](#) destaca esta comparación y la [Figura 2.2.5](#) muestra que la base SB sobreestima los valores de velocidad medidos en las estaciones, con un error cuadrático medio de ~1,72 m/s. Mientras tanto, la base GB generalmente subestima los datos de campo, con un error cuadrático medio de ~0,8 m/s.

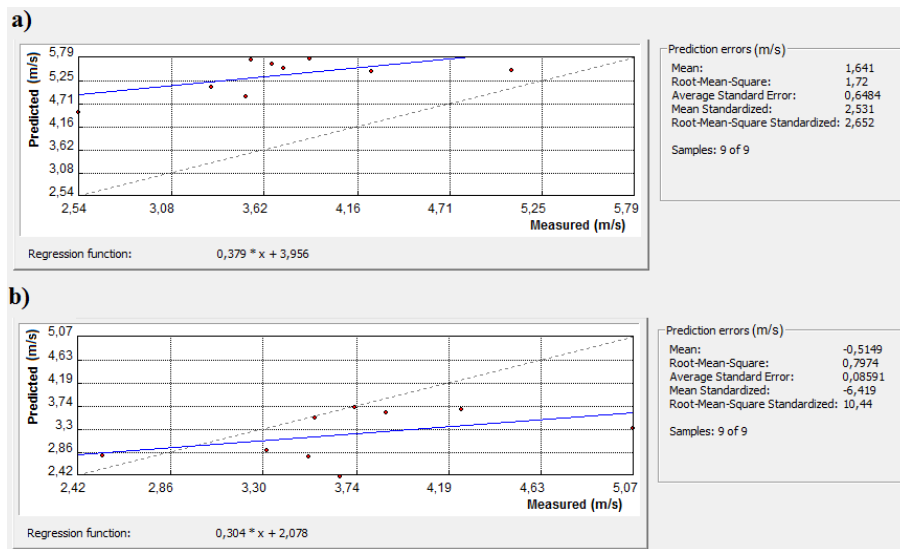


Figura 2.2.5. a) Comparación y error cuadrático medio entre los datos predichos por la base de datos del SIGE y las mediciones de campo (SB vs FM, ver acrónimos en el texto); b) Comparación y error cuadrático medio los datos predichos por la base de datos Global y las mediciones de campo (GB vs FM).

Teniendo en cuenta esta situación, hemos construido la nueva base de datos de referencia mediante el promedio ponderado de las dos bases, de tal manera que los pesos asignados minimicen el error cuadrático medio entre la base ponderada y los datos de campo.

Así tenemos:

$$PB = aSB + bGB, \quad a + b = 1$$

Los factores de ponderación a y b que minimizan el error cuadrático medio entre las predicciones de la base de datos WB y los valores medidos, están dados por:

$$a = 0,26 \quad ; \quad b = 0,74$$

En este sentido, se obtiene un error cuadrático medio mínimo de ~0,56 m/s para WB al compararlo con FM, como se muestra en la [Figura 2.2.6](#).

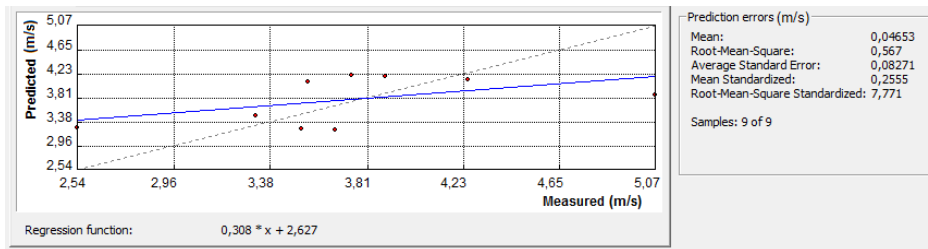


Figura 2.2.6. Comparación y error cuadrático medio entre los datos predichos por la nueva base de datos ponderada y las mediciones de campo (WB vs FM).

2.2.2.2. Extrapolación vertical y coeficiente de Hellmann

Con el objetivo de homologar todos los datos de diferentes bases con las mediciones de campo a 10 m sobre el nivel del suelo, fue necesario utilizar una herramienta de extrapolación vertical. Se utilizó la ley exponencial de Hellmann, que representa una aproximación adecuada para nuestro propósito: $\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{H_2}{H_1}\right)^\alpha$, donde: v_2 es la velocidad del viento a la altura H_2 , v_1 es la correspondiente a la altura H_1 y α es el coeficiente de fricción de Hellmann.

La Tabla 2.2.3 muestra la variación de los coeficientes de fricción α para los diferentes tipos de paisajes, tomados de la literatura. Esta información muestra que el coeficiente Hellmann (α) depende principalmente de la rugosidad del terreno, la altura sobre el nivel del suelo y la temperatura [147, 148, 149].

Tipo de paisaje	Coefficiente de fricción α
Lagos, oceános y tierra dura y lisa	0,10
Pastos (al nivel del suelo)	0,15
Cultivos altos, secos y arbustos	0,20
Tierra muy boscosa	0,25
Pequeña ciudad con algunos árboles y arbustos	0,30
Zonas urbanas con edificios de gran altura	0,40

Tabla 2.2.3. Coeficiente de fricción α para una variedad de paisajes.

La Figura 2.2.7 muestra dos ejemplos representativos de la variación horaria de los valores medios de α , a lo largo del día. Los casos considerados son los de La Para (con dos anemómetros a diferentes alturas) y Monte Grande (con tres anemómetros a diferentes alturas). Los parámetros de Weibull (factores de forma y escala) fueron k: 1,56; 2,45 y R: 4,25; 6,22 m/s, para estos sitios, respectivamente.

La variación del coeficiente de Hellmann sobre las horas de heliofanía se muestra en la Figura 2.2.7 superior.

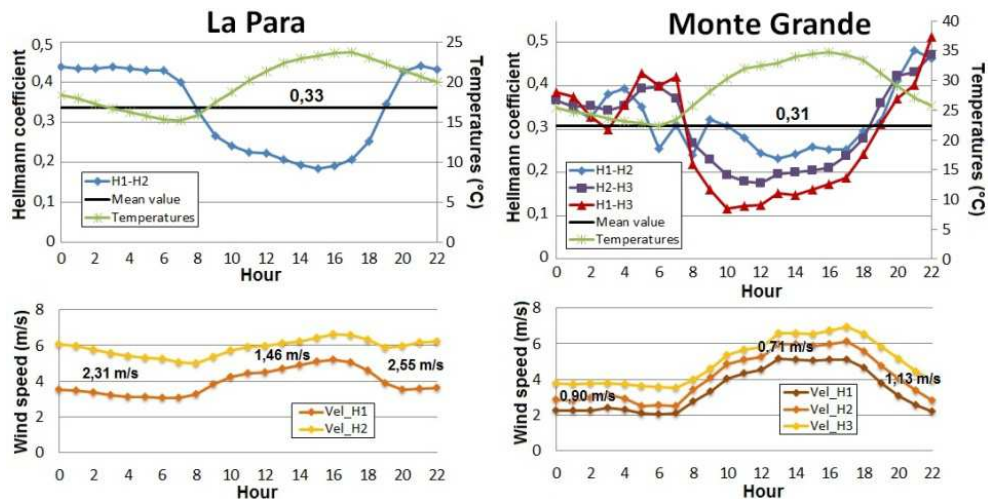


Figura 2.2.7. Variación horaria típica y valor medio del coeficiente de Hellmann para dos estaciones representativas: a) La Para; y b) Monte Grande.

Típicamente, se encuentra que α disminuye cuando la temperatura media se eleva. Se puede tratar de entender este comportamiento en términos de la expresión utilizada para calcular α :

$$\alpha = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln H_2 - \ln H_1}$$

Esta última ecuación indica que, para una diferencia de altura dada, α disminuye cuando los valores de velocidad v_2 y v_1 están cerca el uno al otro. La comparación con los valores α de la Tabla 2.2.3 indican que esta situación corresponde a un lugar donde las irregularidades del terreno son importantes, generando turbulencias, es decir, el gradiente de viento es dependiente del gradiente de temperatura, entre otros factores, de acuerdo con la teoría de Taylor de la turbulencia [150].

Se utilizaron los valores medios α mostrados en la Figura 2.2.7 para extrapolar las velocidades del viento a 10 m de altura, que es la distancia a la que se construyó el nuevo mapa eólico.

2.2.2.3. Método de interpolación

En una segunda etapa, ya teniendo la base de datos de referencia WB, se utilizó el método de interpolación *Cokriging ordinario* –como una extensión del método Kriging Ordinario normal– con el fin de construir un nuevo mapa de velocidades de viento para la provincia. Se utilizó una aproximación esférica al modelo de variograma asociado con el método, junto con propiedades de anisotropía y quince (15) *lags*. Cabe aclarar que un variograma describe la continuidad espacial de los datos y se calcula como una función discreta que utiliza una medida de variabilidad entre pares de puntos a distintas distancias. Las distancias entre pares de puntos en el que este variograma es calculado

son llamadas *lags*. El número de *lags* especifica la cantidad de distancias calculadas en el variograma. De esta manera, el cubrimiento del variograma es la distancia máxima del cálculo y está determinada por este número y la propia distancia del *lag*.

Los datos de FM se insertaron en la base WB y, con el fin de dar un peso relativamente mayor a los últimos datos, se estableció un radio (correspondiente a la búsqueda de los vecinos cercanos, elegido por el proceso de interpolación) alrededor de aquellos. Entonces, los puntos de la malla que entraban dentro del dominio del radio fueron retirados de la WB.

Se consideraron exclusiones ambientales y de uso del suelo para emplazamientos eólicos que incluyen tierras con una denominación específica, tales como áreas protegidas, parques, áreas de conservación, áreas urbanas, cuerpos de agua, accidentes geográficos especiales y pendientes superiores al 20%, calculadas en un modelo de elevación digital (DEM) con 90 m de resolución. El procedimiento, realizado con las dos bases de datos disponibles y el conjunto FM obtenido, se muestra esquemáticamente en la [Figura 2.2.8](#).

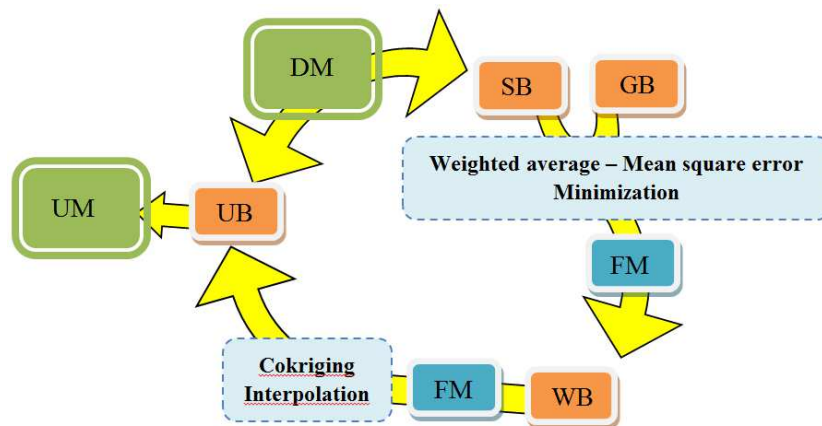


Figura 2.2.8. Esquema del proceso iterativo de combinación y actualización de los datos digitales existentes con las nuevas mediciones de campo. Se describen los procesos y mapas de interpolación emergentes, donde UM: Mapa actualizado (*Updated Map*); DM: Mapa de diferencias (*Differences Map*); UB: Base de datos actualizada (*Updated Database*); SB: Base de datos del SIGE; GB: Base de datos Global; WB: Base de datos ponderada (*Weighted Database*); FM: mediciones de campo (*Field Measurements*).

2.2.2.4. Producción de hidrógeno eólico

El costo de producción de hidrógeno electrolítico eólico depende proporcionalmente del costo de electricidad generada a partir de esta fuente de energía primaria. Además, la potencia que se puede extraer de esta fuente es muy sensible a la velocidad media del viento, ya que la potencia del viento en un sitio dado, que pasa perpendicularmente a través de un área circular, es teóricamente proporcional a la tercera potencia de la velocidad. Sin embargo, la energía E_{anual} que se puede obtener anualmente en un lugar determinado, depende de su convolución con la curva de

potencia de un tipo de turbina de viento y la función de distribución del viento. Puede calcularse a partir de:

$$E_{anual} = N_o \int_{u=v_o}^v P(u)f(u)du$$

donde N_o es el número de horas en un año (8765), $P(u)$ es la función de potencia del aerogenerador empleado y $f(u)$ es la función de distribución de la velocidad del viento, que se puede aproximar por la función de distribución de Weibull.

Como resultado, la determinación precisa de esta variable en cada sitio específico es esencial tanto para los objetivos planteados en este trabajo, así como por su valor intrínseco para el desarrollo eólico. Por esta razón, se propuso en los apartados pasados un método semi-empírico para combinar y actualizar la información de bases de datos digitales existentes, en conjunción con datos de mediciones de campo de viento. Toda la información disponible fue procesada por el software ArcGIS® 9.3, a partir del cual se organizó un conjunto de bases de datos ponderado y se desarrollaron las correspondientes cartografías para obtener nuevos mapas de velocidad de viento de la provincia.

Una vez conocida la energía eólica producida anualmente, en la forma explicada anteriormente, puede estimarse la tasa de producción de hidrógeno. Para evaluar E_{anual} , se consideró una turbina eólica IMPSA, modelo UNIPOWER® IWP-83, de 2,1 MW de potencia nominal, con una densidad de energía de 5 MW de turbinas de viento instaladas en cada kilómetro cuadrado. Después de eso, suponiendo una tasa de producción electrolítica de 52,5 kWh/kg de hidrógeno (cerca de 75% de eficiencia) [139], se calculó el potencial anual para la producción de hidrógeno eólico por aerogenerador, utilizando el nuevo mapa de vientos obtenido anteriormente. Las unidades del potencial para la producción de hidrógeno están dadas en toneladas de $H_2/km^2/año$.

2.2.2.5. *Delivery* de hidrógeno.

En el capítulo 1.6 (apartado 1.6.4), nos referimos a un estudio comparativo de costos entre distintas alternativas de *delivery* de hidrógeno para diferentes características geográficas y de mercado [84]. Basándonos en estas suposiciones de Ogden y Yang, tal como discutiremos más adelante, el caso de Córdoba se adapta muy bien a la modalidad de camiones con módulos transportables de gas, como el método de *delivery* más rentable.

Como ejemplo ilustrativo, estos autores investigan el caso de la ciudad de San José de EE.UU., cuyo radio (modelada como una ciudad circular ideal) es de 15 km, con un área de 462 km², una densidad poblacional de 2.300 hab/km² y una población de

1,5 millones de personas. Estos datos son comparables con aquellos de la ciudad capital de la provincia de Córdoba, la ciudad de Córdoba. Esta última es la mayor en la provincia, con 576 km², un radio ideal de 13,5 km, 2.308 hab/km² y 1,4 millones de habitantes.

Siguiendo la ref. [84], se tuvo en cuenta la transmisión y distribución a través de gasoductos virtuales para estimar los costos de *delivery* de hidrógeno en la provincia, es decir, se eligió el modo de *delivery* de gas de hidrógeno comprimido en módulos transportables por camiones.

Como un primer paso de *delivery*, se consideró el transporte desde una planta central de producción de hidrógeno eólico (especificaciones detalladas en el apartado 2.2.2.4), localizada en la región con mejor potencial de la provincia, hasta ocho depósitos ubicados estratégicamente a lo largo y ancho del territorio provincial. En un segundo paso de *delivery*, se consideró la distribución desde estos depósitos hacia las estaciones de servicio de GNC existentes. La cantidad y ubicación de los depósitos, la localización de la planta central de hidrógeno (parámetros para la optimización de las rutas) y las estaciones de GNC, se presentan en la Figura 2.2.9. Esta Figura también muestra las áreas de servicio calculadas para cada depósito.

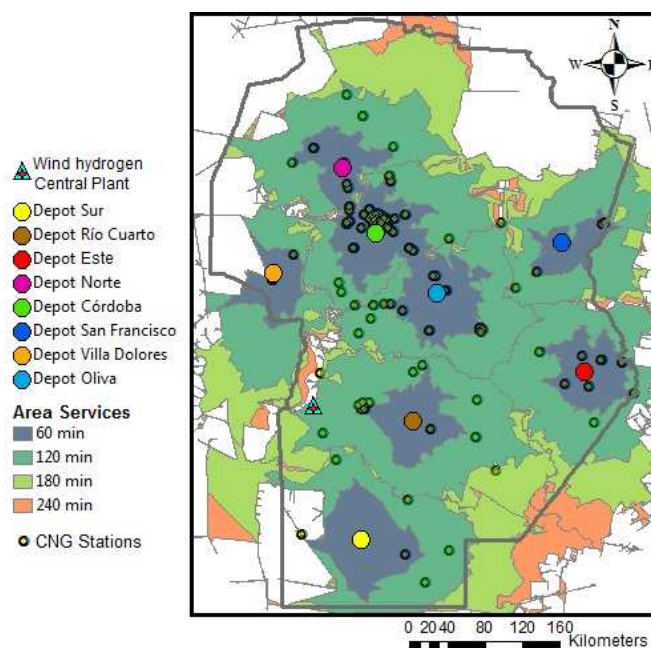


Figura 2.2.9. Ubicación de los Depósitos, la Planta Central de Producción de hidrógeno eólico y las Estaciones de Servicio de GNC. El mapa muestra las áreas de servicio para cada depósito y sus alcances en unidades de tiempo de viaje.

De acuerdo a la Secretaría de Energía de Argentina [135], aproximadamente 332 millones de m³ de GNC se consumen anualmente en la provincia de Córdoba, para usos finales de transporte. Se puede estimar entonces la masa de hidrógeno requerida para producir mezclas al 20% V/V con gas natural, para satisfacer esta demanda. Primero, cabe notar que el volumen de hidrógeno correspondiente sería de 66,4 millones de m³. Segundo, considerando la ecuación de gas ideal con condiciones normales de presión y

temperatura (STP) como se establece en la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), se puede evaluar que la masa correspondiente sería de 5.900 Tons de H₂ por año. Puesto que hay 246 estaciones de GNC en la provincia, cada una debería despachar un promedio de 65 kg H₂/día.

2.2.2.6. Optimización de rutas. Método CVRP

Para la optimización de rutas, se aplicó una solución numérica del bien conocido problema VRP (*Vehicle Routing Problem*) [151, 152]. En particular, se utilizó el CVRP (*capacitated Vehicle Routing Problem*) implementado en el software ArcGIS® 9.3.

Para la topología de red de rutas y tramos de calles con direcciones asignadas y tipos de caminos, se utilizaron bases de datos extraídas de *OpenStreetMap* (OSM) [153], para toda la provincia. Se asignaron velocidades promedio de recorrido para cada segmento de calle, de acuerdo a la clasificación dada por OSM, con el fin de calcular costos de tiempo promedio dependientes de las distancias de las calles. La [Tabla 2.2.3](#) muestra esta clasificación de calles.

Tipo	Velocidad promedio (km/h)
Camino de herradura	0
Camino apartado	0
Construcción	0
Ciclovía	0
Senda	0
Vado	0
Pasaje residencial	30
Autopista	70
Enlace autopista	50
Camino	30
Peatonal	0
Plataforma	30
Primario	70
Enlace primario	50
Pista de rodadura	70
Residencial	30
Carretera	30
Secundario	50
Enlace secundario	30
Servicio	20
Esplanada	20
Terciario	50
Enlace terciario	30
Camino de pista	30
Troncal	70
Enlace troncal	50
No clasificado	30
Si	30

Tabla 2.2.3. Clasificación de calles para estimación de costos, en la optimización de rutas.

El VRP *solver* comienza generando una matriz de origen-destino, con los costos de las rutas más cortas a lo largo de esta red, entre las ubicaciones de los depósitos y las tiendas (estaciones de GNC en nuestro caso). Todos los *solvers* de enrutamiento, dentro de los programas informáticos utilizados, se basan en el algoritmo de Dijkstra [154]

para encontrar los caminos más cortos y en un *solver* de caminos jerárquicos para una performance más rápida del programa. El proceso de iteración de re-secuenciación utiliza una heurística basada en el método metaheurístico de búsqueda conocido como *Tabu Search* [155, 156, 157]. La [Tabla 2.2.4](#) provee detalles sobre los parámetros y suposiciones que fueron utilizados en la optimización de rutas.

Cantidad de hidrógeno despachado en cada estación de GNC	65 kg H ₂ /día
Número de camiones	25 – dos turnos diarios (50 rutas en total)
Capacidad del camión	325 kg H₂ (presión máxima, $P_{max} = 200$ bar y presión mínima $P_{min} = 30$ bar, en los tubos de gas comprimido de los camiones)
Costo de distancia (combustible)	11,20 \$/litro of gasolina (Para comparación con el estudio de EE.UU. de Ogden y Yang: 0,53 USD/litro de gasolina)
Inversión de tiempo (salario de camionero)	0,61 \$/min. (Para comparación con el estudio de EE.UU. de Ogden y Yang: 0,48 USD/min.)
Tiempo de carga de hidrógeno	60 min.
Todos los vehículos comienzan y terminan sus rutas en sus correspondientes depósitos	

[Tabla 2.2.4.](#) Suposiciones y parámetros utilizados en la optimización de rutas para la estimación de costos de *delivery* de hidrógeno. *Nota:* \$ es la moneda argentina, USD es dólar.

Parte II. ESTUDIOS DE ALMACENAMIENTO

2.3. Almacenamiento de hidrógeno. Estudios teóricos

La decoración de materiales carbonosos con átomos metálicos para mejorar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno es una alternativa muy estudiada en las últimas décadas, tal como se mencionó en la Introducción. Lamentablemente, hasta la fecha ningún experimento ha dado pruebas de un material que satisfaga las expectativas que estos sistemas despertaron. Como veremos en el capítulo 3, en un par de casos particulares, como el Ti [70] y el Ni [158], la razón por la que estos materiales no tienen buena capacidad de almacenamiento de hidrógeno –como muestran los experimentos– se origina en la interferencia de otros componentes del aire presentes en la fase gaseosa. La principal dificultad de emplear materiales carbonosos grafiticos/metálicos para el almacenamiento de hidrógeno, es la presencia de oxígeno, que compite con el hidrógeno para la adsorción sobre los decorados. Esta molécula se comporta como un oxidante o un interferente.

A fin de evaluar la interferencia durante el proceso de almacenamiento de hidrógeno, hemos realizado estudios por medio de cálculos de primeros principios-DFT de las energías de adsorción competitiva de hidrógeno y oxígeno sobre los materiales híbridos carbonosos/decorados metálicos y las energías de desplazamiento correspondientes. Además trabajamos con simulaciones de dinámica molecular, con un modelo mecánico estadístico para analizar el efecto de las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno en la adsorción de hidrógeno, y con otro modelo basado en isothermas de Langmuir para estudiar la ciclación de carga/descarga en un dispositivo de almacenamiento, en condiciones realistas. En lo que sigue, se explica la metodología utilizada para las diferentes investigaciones.

2.3.1. Cálculos a partir de primeros principios. Teoría DFT

La teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT por sus siglas en inglés) provee una herramienta muy poderosa para los cálculos computacionales de los estados cuánticos de átomos, moléculas y sólidos, además de dinámicas moleculares ab-initio. Apenas fundada la mecánica cuántica, Thomas y Fermi en los años '20 fueron los primeros en formular una versión aproximativa de esta teoría. Luego Dirac mejoró el modelo añadiendo un funcional de energía de intercambio [159].

Pero no fue hasta mediados de los años '60 que Hohenberg, Kohn y Sham establecieron una teoría del funcional de la densidad que contaba con un formalismo matemático riguroso del estado cuántico fundamental, sobre la base de la mecánica cuántica [160]. En sus trabajos presentaron, a su vez, una teoría explícita aproximada

conocida como la aproximación de densidad local [161]. Esta aproximación resultó ser mucho más avanzada para representar el estado fundamental cuántico de sistemas de muchas partículas que las teorías de Thomas-Fermi-Dirac y otros métodos tradicionales utilizados para el cálculo de la estructura electrónica de la materia, derivados de la teoría de Hartree-Fock [159, 162]. En un primer teorema, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía puede ser descrita como un funcional de la densidad electrónica mediante la relación:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})$$

donde $F(\rho)$ es el funcional que contiene los términos de energía cinética, $T(\rho)$ y de interacción electrón-electrón, $V_{ee}(\rho)$. En el segundo teorema de Hohenberg y Kohn, demostraron que en el estado fundamental, la densidad electrónica es tal que minimiza el funcional $E(\rho)$. Mediante orbitales ϕ_i que representan N electrones no interactuantes del sistema, aproximaron $F(\rho)$ como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

donde

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r})$$

corresponde a la energía cinética,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

a la densidad electrónica y

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

es la aproximación a la interacción electrón-electrón. De esta manera el funcional de correlación e intercambio se define como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - T_s[\rho] - J[\rho]$$

En un principio, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista y de la aproximación de Born-Oppenheimer [159]. Luego fue extendida al dominio relativista y la mecánica cuántica dependiente del tiempo, llegando a la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT en sus siglas en inglés), permitiendo el cálculo de estados cuánticos excitados. Hasta la actualidad, continúan las tendencias de ampliación y desarrollo de los campos de aplicación de la DFT.

A partir de sus comienzos en los '60, la teoría funcional de la densidad ha crecido extraordinariamente en popularidad y desarrollos, permitiendo la proliferación de trabajos computacionales en la física de la materia condensada y la química cuántica, con aplicaciones en el estado sólido, superficies y diversos sistemas moleculares [163].

Para el caso que nos compete, en el estudio de la interferencia del oxígeno con la adsorción de hidrógeno en sistemas gráficos bidimensionales híbridos decorados con un amplio conjunto de metales, hemos considerado láminas de grafeno decoradas con diferentes átomos metálicos: metales alcalinos (Li, Na, K), Al (un metal *sp*), y metales de transición (Ti, V, Cu, Ni, Pd, Pt). La lámina de grafeno se representa como una base de sesenta átomos de carbono distribuidos en una disposición de panal de abeja, dentro de una celda unidad tetragonal de $12,65 \times 12,66 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$. Se impusieron condiciones de contorno periódicas en las direcciones x, y, z, con el fin de emular una lámina infinita de grafeno.

Todos los cálculos DFT se realizaron con polarización de espín (*sp*), utilizando el programa SIESTA [164, 165]. Este programa cuenta con un conjunto de bases localizadas compuestas de orbitales atómicos numéricos (NAOs) con polarización doble- ζ , las cuales son soluciones del Hamiltoniano de Kohn-Sham para los pseudoátomos aislados. Los efectos de intercambio y correlación se describieron en la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), empleando el funcional de Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) [166]. Los electrones internos fueron reemplazados por pseudopotenciales que preservan la norma [167]. Los mínimos locales se determinan con el algoritmo de gradientes conjugados (CG). Este algoritmo brinda una técnica de optimización de geometría [168], permitiendo la ubicación de mínimos locales. A partir de una configuración inicial se camina sobre la superficie de energía potencial para determinar la estructura de mínima energía próxima a la configuración inicial dada. Las configuraciones van cambiando mediante un algoritmo iterativo hasta encontrar la configuración de mínima energía. Las técnicas que se emplean implican en general el cálculo de gradiente de energía. En este método, los valores de la variable $x^{(k+1)}$ en la iteración k+1-ésima se relacionan con los valores de x^k en la iteración k-ésima de acuerdo a la ecuación:

$$x^{k+1} = x^k + \alpha^k s^k$$

donde α^k es una constante que se elige para optimizar la eficiencia del procedimiento y s^k emplea los gradientes $g_i^k = (\partial E / \partial x_i)^k$ calculados en iteraciones anteriores de acuerdo a:

$$s^k = -g^{k-1} + \beta^k s^{k-1}, \quad \beta^k = \frac{g_T^{k-1} \cdot g^{k-1}}{g_T^{k-2} \cdot g^{k-2}}$$

donde la letra *T* indica la transpuesta del vector.

Con el modelo de DFT, calculamos las energías de enlace de los diferentes *adátomos* metálicos (decorados) sobre la lámina de grafeno y las energías de adsorción de hidrógeno y oxígeno sobre estos decorados. Estas últimas energías de enlace de H₂ y O₂ sobre las superficies estudiadas se calculan utilizando el principio de conservación de la energía y las energías mínimas de los sistemas aislados. Por ejemplo, la energía de enlace de una sola molécula de hidrógeno, E_b , sobre un sistema grafeno/Ni está dada por:

$$E_b = E_{gr/Ni-H_2} - E_{gr/Ni} - E_{H_2}(\infty),$$

donde $E_{gr/Ni-H_2}$ es la energía mínima del sistema grafeno/Ni con la molécula adsorbida, $E_{gr/Ni}$ es la energía del sistema aislado grafeno/Ni y $E_{H_2}(\infty)$ es la energía de la molécula de hidrógeno aislada (en el infinito), sin que interactúe con el sistema carbonoso.

Estos cálculos permiten, a su vez, el cómputo de la energía de sustitución de una molécula de oxígeno por una de hidrógeno. También consideramos la energía de enlace de hidrógeno en presencia de oxígeno y la situación inversa.

Para el análisis más detallado de Ni sobre grafeno, la lámina de grafeno fue representada con una base de 24 átomos de carbono. La celda unidad fue tetragonal $7,39 \text{ \AA} \times 8,53 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$. Para este sistema, la cantidad de Ni es igual a 16,93% en peso.

Fue incluida una corrección no lineal de intercambio-correlación [169] para el Ni, de modo de mejorar la descripción de las interacciones de electrones de valencia-núcleo. En la descripción pseudopotencial de los átomos, fueron considerados los siguientes estados electrónicos de valencia: $Ni: 4s^2 3d^8 4p^0$; $C: 2s^2 2p^2 3d^0$; $H: 1s^1$; $O: 2s^2 2p^4$. Con el fin de obtener orbitales con derivadas continuas, fue usado un potencial de confinamiento suave [170]. Los valores de los parámetros de confinamiento fueron definidos variacionalmente empleando el método simplex [171]. Los mismos se listan en la [Tabla 2.3.1](#).

Símbolo	Radio de Pseudopotencial	δQ	Bases
H	r_{1s} 1,31 r_{2p} 1,31 r_{3d} 1,31 r_{4f} 1,31	δQ	Parámetros de confinamiento suave
		0,006	1s $\begin{cases} V_0 & 12,59 \\ r_i & 2,03 \\ r_{c,1} & 8,35 \\ r_{c,2} & 2,58 \end{cases}$
O	r_{2s} 1,43 r_{2p} 1,43 r_{3d} 1,43 r_{4f} 1,43	0,001	2s $\begin{cases} V_0 & 0,86 \\ r_i & 3,00 \\ r_{c,1} & 6,53 \\ r_{c,2} & 2,87 \end{cases}$ 2p $\begin{cases} V_0 & 0,08 \\ r_i & 6,70 \\ r_{c,1} & 7,75 \\ r_{c,2} & 2,77 \end{cases}$
			C
Ni	r_{4s} 2.26 r_{4p} 2.26 r_{3d} 2.26 r_{4f} 2.26 r_{core} 0.70	0,009	4s $\begin{cases} V_0 & 35,81 \\ r_i & 5,45 \\ r_{c,1} & 7,69 \\ r_{c,2} & 2,19 \end{cases}$ 4p $\begin{cases} V_0 & 10,31 \\ r_i & 5,64 \\ r_{c,1} & 8,08 \end{cases}$ 3d $\begin{cases} V_0 & 35,10 \\ r_i & 5,28 \\ r_{c,1} & 7,71 \\ r_{c,2} & 3,20 \end{cases}$

Tabla 2.3.1: Parámetros empleados en los cálculos. r_{nl} representa el radio de *cutoff* de los pseudopotenciales. En las bases, los orbitales simple y doble zeta de un dado momento angular tienen los siguientes parámetros: r_i , $r_{c,1}$, $r_{c,2}$ los cuales son el radio interno, el radio de *cutoff* del primer y segundo zeta, respectivamente. Todos los radios están expresados en [Bohrs]. δQ y V_0 representan la carga extra [a.u.] y el prefactor del potencial de confinamiento suave [Ry], respectivamente.

Como el programa SIESTA usa NAO's, el programa reemplaza algunas integrales en el espacio real por sumas en un espacio de grilla real finito tridimensional (3D), controlado por un solo parámetro, la energía de corte (*cutoff*) de la grilla [164]. Este valor de *cutoff*, que se refiere a la finura de la grilla, fue convergido para todos los sistemas aquí estudiados, encontrándose un valor adecuado de 150 Ry.

El estudio del camino de mínima energía para las diferentes reacciones se llevó a cabo utilizando el método de la banda elástica (NEB), empleando la polarización de espín (sp) que se aplica en SIESTA [164, 165], en todos los casos. El método de la banda elástica (NEB, “*nudged elastic band*”) desarrollado por Jónsson y Henkelman [172, 173] permite encontrar el camino de menor energía (MEP, “*minimum energy path*”) para una dada reacción química o para problemas que involucran transformaciones físicas, tales como un proceso de difusión superficial, que conectan un estado inicial y un estado final. Para ello, es preciso conocer las configuraciones inicial y final del sistema, las cuales deben corresponder a dos mínimos locales de la superficie multidimensional de energía potencial. Estas configuraciones pueden ser obtenidas a través de la técnica de minimización de gradientes conjugados indicadas

arriba. El método NEB se alimenta de las fuerzas actuantes sobre cada una de las coordenadas a minimizar, las cuales pueden ser obtenidas en principio a partir de cualquier potencial clásico, semiempírico o cuántico.

Para la estimación de las cargas atómicas parciales, se realizó un análisis poblacional de Mulliken. Esta herramienta se basa en la técnica de combinaciones lineales de orbitales atómicos y moleculares. Supóngase que se tiene un sistema de capa cerrada. Dentro del conjunto de funciones base que describen el sistema, denótese como c_{nj} al coeficiente de la n -ésima función base en el j -ésimo orbital molecular. El término n - m de la matriz densidad, \mathbf{D} , está dado por:

$$D_{nm} = 2 \sum_j c_{nj} c_{mj}^*$$

El número 2 se debe a que cada orbital molecular está doblemente ocupado. Si se define ahora la matriz de superposición (*overlap*) de funciones base como ξ y se tiene en cuenta la condición de normalización del sistema para un dado número de electrones N , se puede deducir la siguiente ecuación:

$$N = \sum_{nm} D_{nm} \xi_{mn} = \sum_n (\mathbf{D}\xi)_{nn} = tr(\mathbf{D}\xi)$$

Cada elemento de la diagonal del producto $(\mathbf{D}\xi)_{nn}$ es el número de electrones en el n -ésimo orbital atómico. De esta manera se puede asignar una carga efectiva por cada átomo, q_A , calculando la diferencia entre la carga positiva del núcleo, Z_A , y el total de electrones en cada orbital atómico asociado a un átomo:

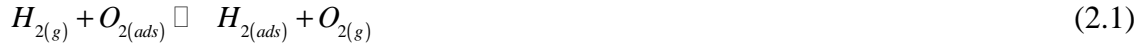
$$q_A = Z_A - \sum_{n \in A} (\mathbf{D}\xi)_{nn}$$

Estas últimas son las llamadas cargas atómicas de Mulliken [174].

2.3.2. Modelo mecánico estadístico de adsorción competitiva.

Presentamos en esta sección un análisis mecánico estadístico elemental con el fin de estimar la viabilidad práctica de los sistemas presentes. Se realiza un análisis armónico para determinar las frecuencias vibracionales, requerido para parametrizar el modelo mecánico estadístico. Con este modelo, consideramos el efecto de variar las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno en el equilibrio de adsorción de hidrógeno. Se suponen presiones realistas de hidrógeno (hasta 200 bar), tal como las utilizadas comúnmente en las estaciones de servicio de gas natural.

Se estudia la adsorción competitiva entre las moléculas de hidrógeno y oxígeno, de acuerdo a la siguiente reacción:



En aras de la simplicidad, el presente análisis supone que, cuando las moléculas están en fase gaseosa, se comportan como gases ideales diatómicos [175] que tienen grados de libertad traslacionales, rotacionales y vibracionales. Después de la adsorción, todos estos modos se convierten en vibracionales.

Con fines de modelado, seguimos el modelo desarrollado por Hill [175], y suponemos que cada sitio de adsorción, localizado en el decorado metálico, es doble. Así, en esta aproximación, la superficie se representa como una red de M pares independientes de sitios equivalentes, donde cada sitio puede adsorber no más que una molécula (de cualquier tipo). La ocupación aleatoria de los sitios da lugar a configuraciones diferentes que pueden ser tenidas en cuenta, a través de un término entrópico configuracional. Denotemos como $q(i, j)$ la función partición correspondiente a una situación donde i moléculas de hidrógeno y j moléculas de oxígeno están ligadas a un dado sitio doble, con la restricción ($i + j \leq 2$).

Las funciones partición posibles son:

$$q(0,0) = 1 \quad (2.2)$$

$$q(i,0) = e^{-U_{iH_2}/kT} \prod_{n=1}^6 q_{V(n)H_2}^i, \quad q(0,j) = e^{-U_{jO_2}/kT} \prod_{m=1}^6 q_{V(m)O_2}^j; \quad i, j = 1 \text{ or } 2 \quad (2.3)$$

$$q(1,1) = 2e^{-U_{H_2O_2}/kT} \prod_{n=1}^6 q_{V(n)H_2} \prod_{m=1}^6 q_{V(m)O_2} \quad (2.4)$$

donde U_{iH_2} , U_{jO_2} representan las energías de enlace de las moléculas adsorbidas, y $q_{V(n)H_2}$, $q_{V(m)O_2}$ corresponden a las funciones partición armónicas de los modos normales n y m , calculadas de acuerdo a:

$$q_{V(j)S} = \frac{e^{h\nu_{(j)S}/2kT}}{1 - e^{-h\nu_{(j)S}/kT}} \quad (2.5)$$

$\nu_{(j)S}$ representa la frecuencia vibracional del j -ésimo modo normal correspondiente a la especie adsorbida del tipo $S = H_2, O_2$.

La función partición Gran Canónica para cada sitio de adsorción doble está dada por:

$$Q = q(0,0) + q(1,0)\lambda_{H_2} + q(0,1)\lambda_{O_2} + q(2,0)\lambda_{H_2}^2 + q(1,1)\lambda_{H_2}\lambda_{O_2} + q(0,2)\lambda_{O_2}^2 \quad (2.6)$$

donde $\lambda_{H_2} = e^{\mu_{H_2(ads)}/kT}$, $\lambda_{O_2} = e^{\mu_{O_2(ads)}/kT}$, $\mu_{H_2(ads)}$ y $\mu_{O_2(ads)}$ son los potenciales químicos para hidrógeno y oxígeno, respectivamente. Los números promedio de moléculas por sitio (doble) pueden ser calculados a partir de:

$$\begin{aligned}\bar{s}_{H_2} &= \frac{q(1,0)\lambda_{H_2} + 2q(2,0)\lambda_{H_2}^2 + q(1,1)\lambda_{H_2}\lambda_{O_2}}{Q}, \\ \bar{s}_{O_2} &= \frac{q(0,1)\lambda_{O_2} + 2q(0,2)\lambda_{O_2}^2 + q(1,1)\lambda_{H_2}\lambda_{O_2}}{Q}.\end{aligned}\tag{2.7}$$

El grado de cubrimiento de hidrógeno usado arriba fue obtenido a partir de $\theta_{H_2} = \frac{\bar{s}_{H_2}}{2}$.

2.3.3. Simulaciones de Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular es una simulación computacional de los movimientos físicos de átomos y moléculas, en el marco de los modelos de varios cuerpos. Representa una poderosísima herramienta de modelado molecular, permitiendo conocer la dinámica y la estructura en detalle, a nivel atómico [176].

Una determinada propiedad macroscópica que se mide en un sistema, a través de experimentos, no es una observación directa sino el resultado de promediar el movimiento de billones de moléculas o átomos que constituyen un ensamble mecánico estadístico. Por consiguiente, para representar condiciones experimentales como la presión y la temperatura, deben crearse estructuras ampliadas de los sistemas individuales. Se requieren técnicas sofisticadas para computar propiedades de equilibrio termodinámico ligadas a la energía libre tales como las constantes de enlace, las estabilidades relativas o las solubilidades de un sistema. A diferencia de la cinética, el interés reside generalmente en estudiar estructuras de los ensambles en equilibrio más que las trayectorias individuales de las partículas.

Los métodos clásicos de simulación están basados en aproximaciones empíricas o semi-empíricas conocidas como campos de fuerza que, junto con los parámetros de las ecuaciones de movimientos que éstos representan, sirven para el cómputo de la energía potencial y las interacciones en función de las coordenadas atómicas del sistema. Estas aproximaciones tienen amplias aplicaciones, excepto en aquellos casos en los que resultan trascendentales los fenómenos cuánticos, tales como rupturas o formación de enlaces.

Las funciones de potencial de los campos de fuerza se dividen en dos grandes grupos: por un lado, las interacciones enlazantes que engloban estiramientos de enlaces covalentes, flexiones de ángulos, potenciales de torsión en la rotación de enlaces y fuera del plano; por otro lado, las interacciones no enlazantes que cuentan con las repulsiones y dispersiones de Lennard-Jones y fuerzas electrostáticas. Las primeras generalmente permanecen fijas durante la simulación mientras que las segundas se computan y actualizan cada un número determinado de pasos, determinantes del tiempo y la calidad

de las simulaciones. Estas interacciones, utilizadas por ejemplo en un software típico de dinámica molecular como el GROMACS, se ilustran en la [Figura 2.3.1](#) [176].

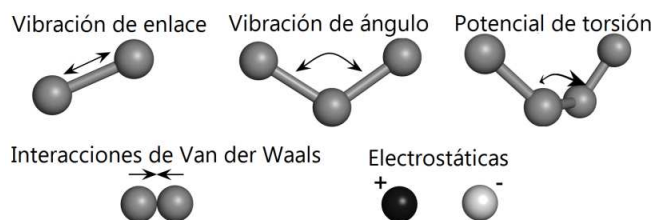


Figura 2.3.1. Interacciones moleculares típicas utilizadas en GROMACS.

Dado un campo de fuerzas para todas las partículas individuales y sus interacciones intermoleculares, en cada paso se actualizan sus coordenadas y, mientras que en la minimización de la energía de una estructura determinada se efectúa un algoritmo del tipo *steepest descent* que mueve los átomos en pequeñas distancias hacia energías menores del sistema completo, la dinámica molecular procede integrando las ecuaciones de movimiento de Newton:

$$F_i = -\frac{\partial V(r_1, \dots, r_N)}{\partial r_i} = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}$$

Las coordenadas actualizadas se utilizan para evaluar nuevamente la energía potencial. Esto se esquematiza en el diagrama de flujo de la [Figura 2.3.2](#).

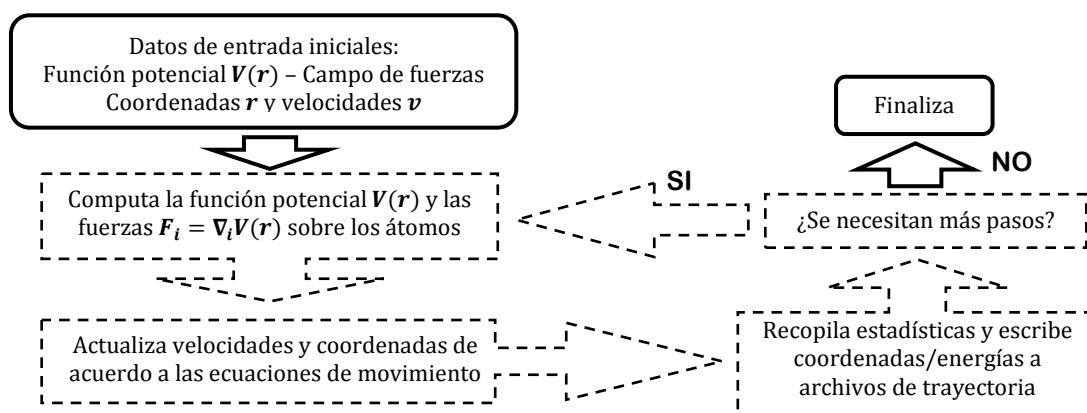


Figura 2.3.2. Esquema de un diagrama de flujo para una dinámica molecular estándar, como la implementada en GROMACS.

Las simulaciones de dinámica molecular, en nuestro caso, se realizaron con el programa GROMACS. Hemos establecido un absorbente de grafito que consta de ocho láminas de grafito paralelas al plano xy, de 6,39 nm × 4,18 nm (1.020 átomos de carbono por lámina). La [Figura 2.3.3](#) muestra una instantánea de la configuración de DM obtenida a 300 K, bajo condiciones de equilibrio, para la adsorción de hidrógeno en grafito poroso. Se emplearon varias separaciones entre las láminas que constituyen al grafito a los fines de estudiar la adsorción de hidrógeno y oxígeno, para diferentes tamaños de poro. La caja de simulación se extiende en un ancho de 20 nm para introducir los gases de adsorción.

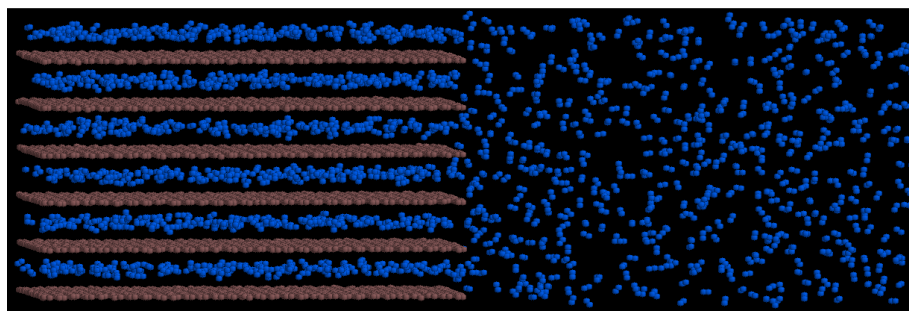


Figura 2.3.3: Adsorción de hidrógeno sobre grafito poroso. Configuración de Dinámica Molecular obtenida a 300 K y bajo condiciones de equilibrio. Marrón, C; azul, H.

Las simulaciones se llevaron a cabo con volumen y temperatura constantes (conjunto NVT). Se utilizó el acoplamiento v-rescale para estabilizar la temperatura alrededor de la temperatura ambiente, y se utilizó el algoritmo LINCS para limitar los enlaces moleculares.

Para un tamaño de poro dado, se introdujo inicialmente una cantidad de moléculas de hidrógeno o de oxígeno en la caja de simulación, de modo tal que la densidad del gas resultante en el volumen libre de grafito (el área en la caja más alejada del grafito), correspondiese a una presión de saturación en las isothermas de adsorción que deban obtenerse. Luego, progresivamente se fueron eliminando diferentes números de moléculas, permitiendo la construcción de curvas de adsorción a menores presiones.

Para calcular las presiones de equilibrio del sistema y el gas absorbido, se obtuvo previamente la curva de densidad vs. presión para un gas puro, usando un acoplamiento Berendsen semi-isotrópico para mantener estables la temperatura y las diferentes presiones. Los valores de presión de equilibrio se calcularon a partir del ajuste polinómico de esta curva, recogiendo datos durante 2,2 ns, después de 1 ns de equilibración del sistema.

Los parámetros para las interacciones intermoleculares de HH y OO se ajustaron a partir de datos experimentales de presión-densidad reportados por el NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología) [177]. Los potenciales de Lennard-Jones entre las moléculas de hidrógeno (oxígeno) y el sustrato de carbono se ajustaron a partir de cálculos semiempíricos PM6-DH2 incluyendo interacciones de Van der Waals [178, 179]. Los mismos se listan en la Tabla 2.3.2.

	ϵ (kJ/mol)	σ (nm)
C-C	0,293	0,355
H-H	0,093	0,268
O-O	0,420	0,300
C-H	0,230	0,305
C-O	0,440	0,328

Tabla 2.3.2: Parámetros de Lennard-Jones utilizados en las presentes simulaciones.

2.3.4. Modelo de ciclado de hidrógeno

En la performance práctica de un sistema de almacenamiento de hidrógeno, el soporte de almacenamiento de grafito poroso puede estar expuesto a una mezcla de hidrógeno y oxígeno, y además se debería someter a numerosos ciclos de carga/descarga, entre una presión de carga más alta P_c , y una presión de descarga más baja P_d . Estos valores de presión pueden estimarse en 200 bar y 1 bar, respectivamente. El propósito de la presente sección es analizar el comportamiento de los medios de almacenamiento respecto de la contaminación por oxígeno, supuesto aquí como el interferente principal para el almacenamiento de hidrógeno. Vamos a establecer un modelo basado en los resultados de nuestras simulaciones de DM, con el fin de averiguar en qué medida la capacidad de almacenamiento se reduce a lo largo de la secuencia de ciclado del contenedor. Como han señalado Benard et al. [180], un modelo práctico para adsorbentes microporosos debe tener un número mínimo de parámetros y debe permitir una interpretación directa en términos de las propiedades físicas del sistema. A pesar de sus deficiencias, el modelo de Langmuir se ha encontrado altamente satisfactorio para describir el comportamiento de interacción débil, con adsorbatos supercríticos, ya que proporciona una descripción sencilla de llenado de la monocapa [180]. Este modelo es el que elegimos utilizar en este trabajo.

Denotemos como $\gamma_{H_2}^c$ la pureza de hidrógeno de la mezcla de gas introducida en el tanque, en cada ciclo. Vamos a suponer que el 90% del volumen del depósito de almacenamiento se llena con el material de adsorción, mientras que el 10% restante permanece como volumen muerto, denotado con V . Mientras que esto es de alguna manera una opción algo arbitraria y depende de los detalles de construcción del dispositivo de almacenamiento, es del orden de la magnitud de aquellos que se encuentran en los tanques que utilizan aleaciones para almacenamiento de hidrógeno [181].

Para un dado ciclo de carga/descarga, el número total de moléculas de hidrógeno, $n_{H_2}^T$, y oxígeno $n_{O_2}^T$ está dado por:

$$n_{H_2}^T = n_{H_2}^g + n_{H_2}^s, \quad n_{O_2}^T = n_{O_2}^g + n_{O_2}^s \quad (2.8)$$

donde $n_{H_2}^g$ y $n_{O_2}^g$ son los números de moléculas de hidrógeno y oxígeno en la fase gaseosa, respectivamente. $n_{H_2}^s$ y $n_{O_2}^s$ son las correspondientes de la fase adsorbida.

La pureza de hidrógeno permite escribir la siguiente igualdad para el primer ciclo de carga:

$$\frac{n_{H_2}^T}{n_{H_2}^T + n_{O_2}^T} = \gamma_{H_2} \quad (2.9)$$

^c γ_{H_2} varía entre 0 y 1, ver definición en la ecuación (2.9)

Para cada uno de los ciclos, la suma de las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno da la presión total:

$$\frac{n_{H_2}^s RT}{V} + \frac{n_{O_2}^s RT}{V} = P \quad (2.10)$$

donde, en aras de la simplicidad, hemos supuesto un comportamiento de gas ideal. Esta hipótesis es razonable ya que estamos considerando almacenamiento gaseoso a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones, se encuentra un comportamiento bastante lineal entre la presión y la densidad en el rango de presiones considerado para los ciclos de carga/descarga [177].

En la fase adsorbida, los números de sitios ocupados por hidrógeno y oxígeno, de acuerdo con la isoterma de Langmuir para la adsorción competitiva son:

$$n_{H_2}^s = \frac{\alpha_{H_2} P_{H_2} N_T}{1 + \alpha_{H_2} P_{H_2} + \alpha_{O_2} P_{O_2}}, \quad n_{O_2}^s = \frac{\alpha_{O_2} P_{O_2} N_T}{1 + \alpha_{H_2} P_{H_2} + \alpha_{O_2} P_{O_2}} \quad (2.11)$$

donde N_T denota el número total de sitios de adsorción en el adsorbente. De este modo, N_T es la suma de los sitios vacíos n_v , los sitios ocupados por hidrógeno $n_{H_2}^s$, y los sitios ocupados por oxígeno $n_{O_2}^s$, de acuerdo a:

$$N_T = n_v + n_{H_2}^s + n_{O_2}^s = \text{constante}. \quad (2.12)$$

α_{H_2} y α_{O_2} son una medida de la afinidad del adsorbente de hidrógeno y oxígeno, respectivamente.

Suponiendo que el proceso de carga es lo suficientemente rápido como para evitar que las moléculas de oxígeno y de hidrógeno en el adsorbente se intercambien con la fuente de gas que genera el proceso de carga, la nueva presión durante la carga de la cisterna estará dada por:

$$P_c = \Delta P_{H_2} + \Delta P_{O_2} + P, \quad \frac{\Delta P_{H_2}}{\Delta P_{H_2} + \Delta P_{O_2}} = \gamma_{H_2} \quad (2.13)$$

donde ΔP_{H_2} y ΔP_{O_2} son las variaciones de presión de hidrógeno y oxígeno, respectivamente, en el proceso de carga. Las mismas están dadas por: $\Delta P_{H_2} = \Delta n_{H_2} \frac{RT}{V}$ y $\Delta P_{O_2} = \Delta n_{O_2} \frac{RT}{V}$, donde Δn_{H_2} y Δn_{O_2} son los correspondientes números de moles de gas introducidos en el proceso de carga. En otras palabras, la presión de la fuente externa se equilibra con la proporcionada por las moléculas de gas previamente existentes en el volumen muerto más aquellas suministradas por las moléculas de oxígeno y de hidrógeno que recién entran al sistema.

A través de un balance de masa y las correspondientes isothermas de Langmuir, después de la equilibración del gas con el adsorbato carbonoso, tenemos:

$$P_{H_2} + \Delta P_{H_2} + \frac{\alpha_{H_2} P_{H_2}}{1 + \alpha_{H_2} P_{H_2} + \alpha_{O_2} P_{O_2}} \frac{N_T RT}{V} = P_{H_2}^{c.Eq} + \frac{\alpha_{H_2} P_{H_2}^{c.Eq}}{1 + \alpha_{H_2} P_{H_2}^{c.Eq} + \alpha_{O_2} P_{O_2}^{c.Eq}} \frac{N_T RT}{V} \quad (2.14)$$

donde $P_{H_2}^{c.Eq}$ es la presión de carga en la fase gaseosa donde el sistema alcanza el equilibrio. Con una ecuación similar para el oxígeno, la nueva presión total en el balance de carga puede ser computada a partir de:

$$P_{c.Eq} = P_{H_2}^{c.Eq} + P_{O_2}^{c.Eq} \quad (2.15)$$

Consideramos una descarga infinitamente lenta del gas, de tal manera que a cada paso diferencial, la cantidad $dn_T^{out} = dn_{H_2}^{out} + dn_{O_2}^{out}$ sale del tanque. Cada paso diferencial conduce a un nuevo equilibrio, y así la cisterna se descarga reversiblemente. Para cada uno de estos pasos, se computan las presiones parciales intermedias a partir de las ecuaciones anteriores, hasta que se alcance la presión de descarga deseada de 1 bar, P_d . Con estos valores, realizamos los cálculos del segundo ciclo de carga/descarga y así sucesivamente, hasta llegar al ciclo n -ésimo.

Toda la notación de los parámetros del modelo, se lista en la [Tabla 2.2.3](#).

P_c	Presión de carga más alta durante el cargado del tanque (justo después de la carga a la presión externa).
P_d	Presión de descarga más baja.
P	Presión total (antes del cargado).
$P^{c.Eq}$	Presión total en el balance de carga (en equilibrio).
P_{H_2}	Presión parcial de hidrógeno.
P_{O_2}	Presión parcial de oxígeno.
ΔP_{H_2}	Variación de la presión de hidrógeno en el proceso de cargado.
ΔP_{O_2}	Variación de la presión de oxígeno en el proceso de cargado.
$P_{H_2}^{c.Eq}$	Presión de carga de hidrógeno en fase gaseosa, cuando el sistema alcanza el equilibrio.
$P_{O_2}^{c.Eq}$	Presión de carga de oxígeno en fase gaseosa, cuando el sistema alcanza el equilibrio.
γ_{H_2}	Pureza de hidrógeno de la mezcla introducida en el tanque.
V	Volumen muerto correspondiente a una fracción del volumen total del reservorio de almacenamiento de hidrógeno.
$n_{H_2}^T$	Número total de moléculas de hidrógeno.
$n_{O_2}^T$	Número total de moléculas de oxígeno.
$n_{H_2}^g$	Número de moléculas de hidrógeno en fase gaseosa.
$n_{O_2}^g$	Número de moléculas de oxígeno en fase gaseosa.
$n_{H_2}^s$	Número de moléculas de hidrógeno en fase adsorbida.
$n_{O_2}^s$	Número de moléculas de oxígeno en fase adsorbida.
R	Constante universal de los gases.
T	Temperatura.
α_{H_2}	Constante de hidrógeno en las isothermas de Langmuir para adsorción competitiva.
α_{O_2}	Constante de oxígeno en las isothermas de Langmuir para adsorción competitiva.
N_T	Número total de sitios de adsorción en el adsorbente.
n_v	Sitios vacíos en el adsorbente.
Δn_{H_2}	Número de moles de hidrógeno que son introducidos, en el proceso de carga.
Δn_{O_2}	Número de moles de oxígeno que son introducidos, en el proceso de carga.
dn_T^{out}	Cantidad de hidrógeno y oxígeno que existe en el tanque, en un proceso de descarga infinitamente lento.
$dn_{H_2}^{out}$	Cantidad de hidrógeno que existe en el tanque, en el proceso de descarga.
$dn_{O_2}^{out}$	Cantidad de oxígeno que existe en el tanque, en el proceso de descarga.

Tabla 2.2.3: Nomenclatura de los parámetros del modelo de isothermas.

3. RESULTADOS

Parte I. ESTUDIOS DE FACTIBILIDAD

3.1. Hidrógeno para la sustitución progresiva de gas natural en Argentina: Escenarios de LEAP al 2060.

Como se mencionó en el capítulo 2.1, la prospectiva energética es entendida como una visión estratégica para la planificación de políticas energéticas en el mediano y largo plazo. Los siguientes resultados y consideraciones examinan las condiciones de factibilidad para que la Argentina reemplace el gas natural con hidrógeno electrolítico eólico en todas las ramas de consumo y, en particular, en el sector del transporte carretero. Se estudian escenarios posibles, probables o deseables que involucran seis objetivos diferentes fijados al 2060, para la sustitución progresiva de gas natural por hidrógeno, en Argentina. Todos ellos se plantean a través de mezclas de ambos gases para formar el combustible híbrido limpio H₂ + Gas Natural (HGN). Para todos los sectores de consumo dependientes de gas natural, se tiene en cuenta la opción de realizar las mezclas en la infraestructura existente de redes de gas natural; mientras que para el sector transporte carretero en particular, las mezclas se efectuarían en las estaciones de GNC mediante *delivery* de hidrógeno por gasoductos virtuales o reales.

Tanto los desafíos técnicos y económicos como los beneficios ambientales crecen a medida que se incrementa la participación de hidrógeno en cada uno de los escenarios.

3.1.1. Desafíos técnicos

En la [Figura 3.1.1](#), se presenta la evolución de demanda discriminada por tipo de combustible, para cada escenario alternativo propuesto. Aquí la diferencia significativa entre la demanda proyectada del escenario Baseline ([Figure 3.1.1 a-d](#)) y la correspondiente a los escenarios URE ([Figure 3.1.1 e-f](#)) es muy clara, así como también la gran importancia del GND en la matriz de energía argentina. En 2060, el escenario HNG20T alcanza el 1,6% de la demanda final total con 42.000 GWh; el escenario HNG50T, el 4,1% con 105.000 GWh; HNG20F: 8,8% (223.000 GWh); HNG20F-50T: 11,2% (286.000 GWh); HNG50F: 20,2% (397.000 GWh); y HNG100F: 36.5% (732.000 GWh).

Demand projections by fuels - Hydrogen introduction in the energy mix

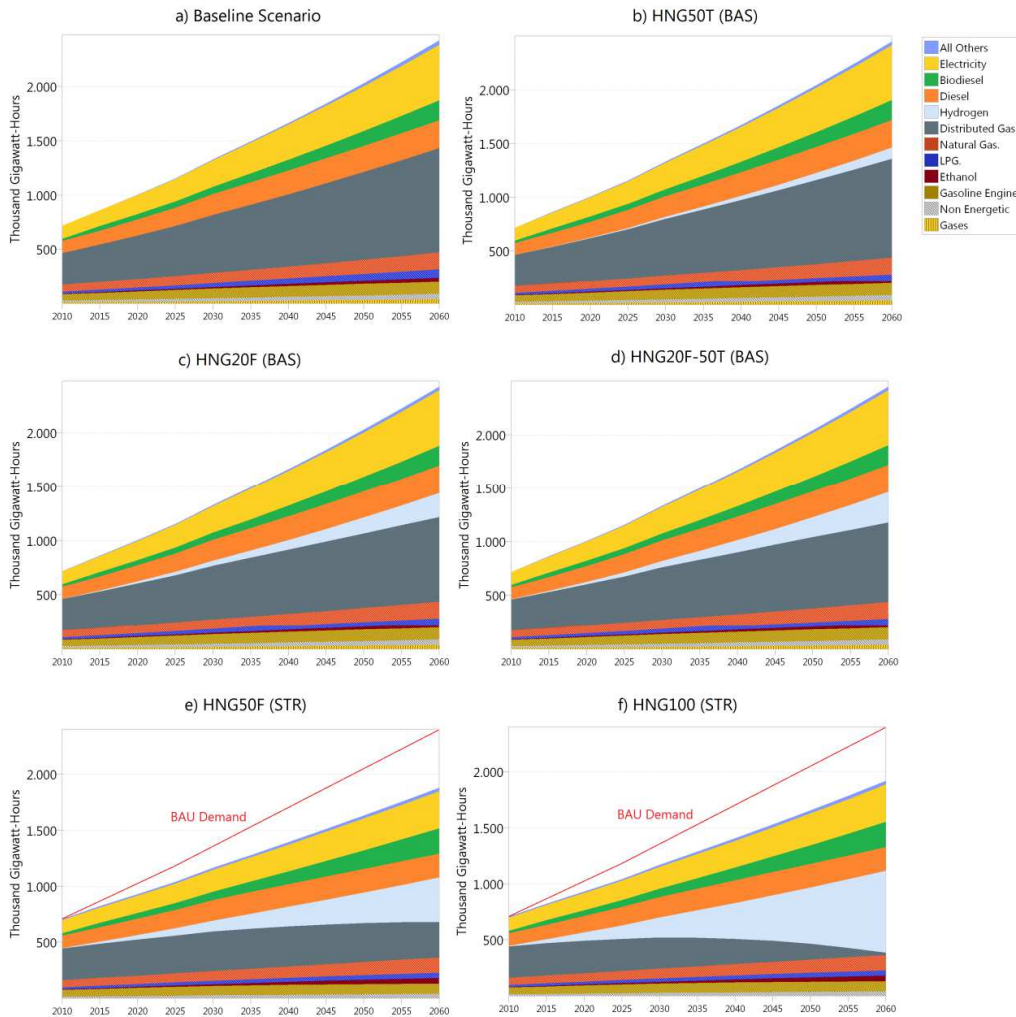


Figura 3.1.1. Evolución de la demanda por combustibles para los escenarios: a) Baseline; b) HNG50T (BAS); c) HNG20F (BAS); d) HNG20F-50T (BAS); e) HNG50F (STR); f) HNG100F (STR).

En la Figura 3.1.2 se expone la evolución de la potencia eólica anual que debería ser instalada para abastecer los requerimientos de generación del hidrógeno electrolítico necesario para reemplazar al GND, para cada escenario alternativo, en unidades de miles de GWh.

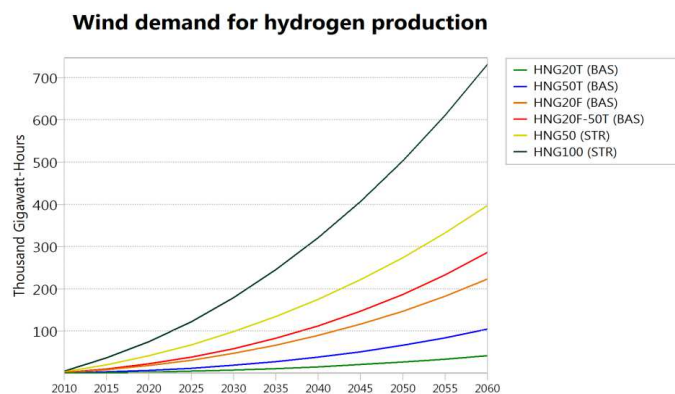


Figura 3.1.2. Suministro anual de energía eólica necesaria para sustentar los requerimientos de hidrógeno electrolítico en la demanda final, para cada uno de los escenarios alternativos.

En la [Tabla 3.1.1](#) se resumen los resultados de las [Figuras 3.1.1](#) y [3.1.2](#), considerando los datos específicos del hidrógeno. Además se presenta la participación de hidrógeno en el transporte carretero en relación a la demanda total de hidrógeno, para cada escenario. La última columna muestra la capacidad eólica instalada requerida al 2060, con un factor de capacidad promedio estimado del 35%, para producir por electrólisis la cantidad de hidrógeno indicada en la segunda columna de esta Tabla.

Escenario	Demanda de H ₂ al 2060 – miles de Ton (% de la demanda final total)	Participación Transp. carretero	Est. Cap. Inst. – factor cap. de 35% (GW)
HNG20T	1.255 (1,6%)	100%	14
HNG50T	3.137 (4,1%)	100%	34
HNG20F	6.695 (8,8%)	19%	73
HNG20F-50T	8.578 (11,2%)	37%	93
HNG50F	11.910 (20,2%)	26%	129
HNG100F	21.949 (36,5%)	29%	239

Tabla 3.1.1. Demanda de hidrógeno en miles de ton, participación del hidrógeno para el transporte carretero relativa a la demanda total y estimación de la capacidad eólica instalada (factor de capacidad promedio de 35%) requerida para la producción electrolítica de la cantidad de hidrógeno que satisfaga la demanda final total, al 2060.

A modo de comparación, y para ilustrar la magnitud relativa de los últimos resultados, cabe señalar que en junio de 2014 China terminó con una capacidad instalada eólica de 98,6 GW, seguido por los EE.UU. con 61,9 GW, Alemania con 36,5 GW y España con 22,9 GW. En el lugar decimotercero está Brasil, que tiene 4,7 GW de potencia eólica instalada [182]. Por lo tanto, se puede afirmar que los escenarios HNG20T y HNG50T son a la vez *posibles* y *probables*, teniendo en cuenta la sustitución de GNC por hidrógeno producido únicamente a partir de energía eólica. Sólo con grandes esfuerzos por parte del Estado e inversores, el escenario HNG20F sería *factible*. Mientras tanto, el escenario HNG20F-50T es *plausible pero poco probable* ya que Argentina, partiendo de una base muy baja (alrededor de 0,30 GW eólicos instalados en 2014 [182]), debería alcanzar dentro de los próximos 40 años, la capacidad eólica instalada actualmente en China.

Los otros dos escenarios HNG50F y HNG100F aparecen como *imposibles* desde un punto de vista técnico, si consideramos sólo el viento como fuente de energía eléctrica para la producción de hidrógeno. Sin embargo, estos escenarios sirven como horizontes *deseables*, fuera de los márgenes de posibilidad, pero muy importantes para el reconocimiento de limitaciones y para la reformulación de otros objetivos y estrategias específicas de introducción de hidrógeno como vector de energía.

3.1.2. Beneficios ambientales

En la [Figura 3.1.3](#), se observa la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero debida a la introducción de H₂ en mezclas con GN. La diferencia relativa entre los escenarios BAS y STR es muy marcada, mientras que esta divergencia es menos pronunciada pero también importante entre los escenarios de Sustitución

Completa y Sustitución en Transporte. El dióxido de carbono no biogénico representa entre el 90 y el 98% de gases de efecto invernadero (GEI), dependiendo del año de proyección. Los otros gases que se tienen en cuenta en el gráfico son el óxido nítrico y el metano.

El escenario Structural (URE) reduce las emisiones GEI en un 23% comparado con el escenario Baseline (BAU). El efecto del incremento de demanda en las emisiones GEI, podría ser contrarrestado solo alcanzando el 100% de H₂ en HGN, en un escenario URE (escenario HNG100F), al 2060. El escenario URE de 50% H₂ en GN (escenario HNG50F) podría estabilizar las emisiones a menos de 200 millones de tons CO₂ equivalente de GEI emitidos, al 2060. Sin embargo, como mencionamos antes, estos dos escenarios son *deseables* pero *prácticamente improbables*. Los mismos sirven sólo como horizontes límites para establecer nuevos objetivos a corto y mediano plazo.

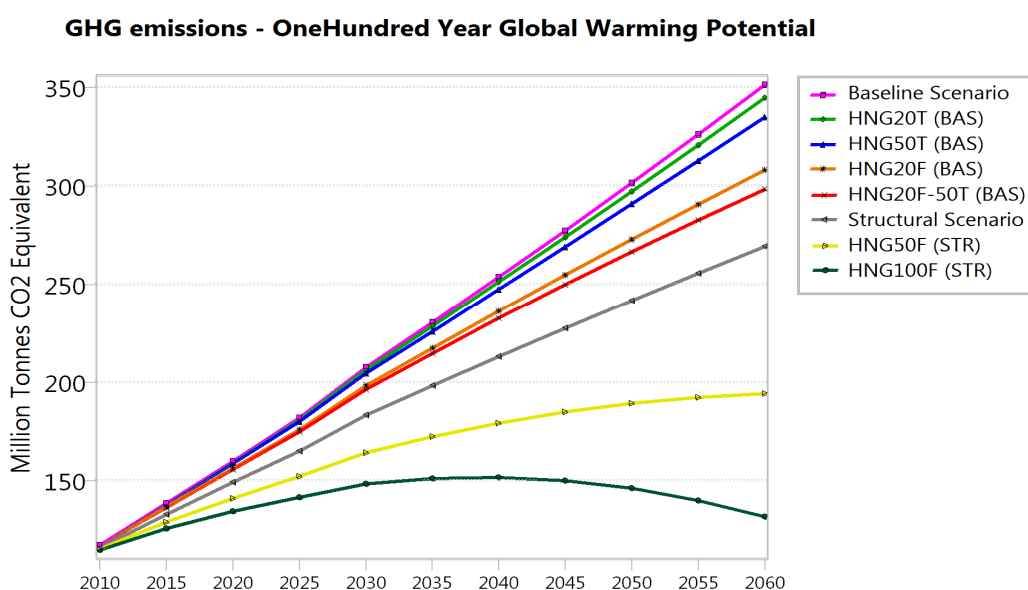


Figura 3.1.3. Evolución de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), debida a la introducción del hidrógeno en diferentes escenarios. La misma tiene en cuenta el CO₂ no biogénico, el Metano y el Óxido Nítrico.

El escenario HNG20T reduce 6,5 millones de toneladas de CO₂ equivalente, es decir, el 2% de las emisiones de gases de efecto invernadero, en comparación con el escenario Baseline. A su vez, el escenario HNG50T ahorra 16,3 millones de toneladas de CO₂ (5% de ahorro). En el escenario HNG20F se reducirían 43,1 millones de toneladas de CO₂ equivalente (reducción del 12%), mientras que el escenario HNG20F-50T ahorra 52,9 millones de toneladas de CO₂ equivalente, que representan el 3% más que HNG20F.

A pesar de la pequeña diferencia relativa entre HNG20T y HNG50T (o entre HNG20F y HNG20F-50T), este resultado no es representativo del cambio significativo que se produce dentro de la rama del transporte por carretera, que representa el 97% de las emisiones de todo el sector transporte. Esta importante mejora se advierte en la Figura 3.1.4, que muestra la discrepancia entre los escenarios HNG20T y HNG50T, en las emisiones de GEI derivadas del consumo de GNC del transporte por carretera, desglosados por tipo de vehículo. Mientras que en el escenario HNG20T (o en

HNG20F), las emisiones de GEI continúan aumentando linealmente, en el HNG50T (o en HNG20F-50T) las emisiones debidas al transporte por carretera GNC parecen estabilizarse para el año 2060.

Es de destacar la participación de los automóviles particulares de pasajeros y los vehículos de carga con menos de 4 toneladas en el consumo de GNC del país. Excepto Taxis y Remises, la escasa participación de otros tipos de vehículos se debe a que, en el año inicial, no tienen ningún consumo de GNC.

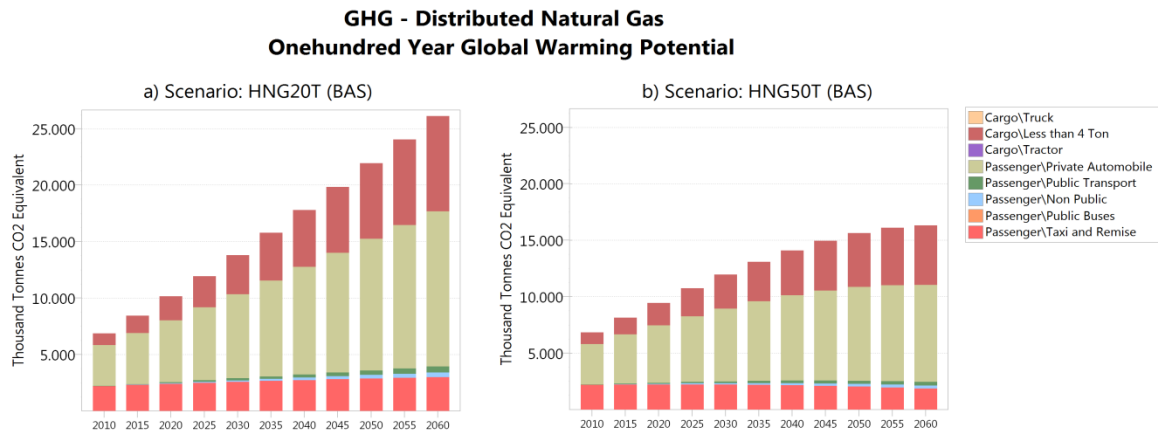


Figura 3.1.4. Evolución de emisiones GEI debido al consumo de GNC en el transporte carretero, dividido por tipo de vehículo dentro de las ramas de Pasajeros y Carga. a) Escenario HNG20T; b) Escenario HNG50T.

3.2. Evaluación del potencial de producción de hidrógeno a partir de recursos renovables en Argentina

El potencial de producción anual de hidrógeno a partir de los tres mayores recursos renovables en Argentina (energía eólica, energía solar y biomasa), se representa en esta sección, con mapas que lo determinan por unidad de área, en cada departamento. Mediante el uso de las bases de datos de recursos renovables disponibles en el país (detalladas en el apartado 2.2.1), se crea un nuevo Sistema de Información Geográfica (SIG) de hidrógeno renovable. En este sistema, se exponen diversas variables geográficas, además de otros resultados tales como el potencial para la producción de hidrógeno renovable por departamento relativa al consumo de combustibles para transporte de cada provincia y los ahorros ambientales que implicaría la producción de hidrógeno necesaria para realizar mezclas al 20% V/V en GNC, con el objetivo de desarrollar el combustible limpio alternativo GNC + H₂. Con el fin de tener en cuenta regiones restringidas para el desarrollo de emplazamientos de energía, se consideraron exclusiones ambientales y de uso de tierra [183].

3.2.1. Hidrógeno eólico

En la [Figura 3.2.1](#) se muestra el mapa del potencial de producción anual de hidrógeno eólico, promediado por área de departamento, en unidades de tons H₂/km²/año. Se puede observar que la región patagónica, los departamentos de la costa sur y algunas regiones del centro de la provincia de Buenos Aires y los departamentos del sur de la provincia de Córdoba tienen el mayor potencial de producción de hidrógeno en el país, con valores mayores a las 200 tons/km²/año. Al sur de la provincia de Chubut, en el departamento de Escalante, cuya capital es Comodoro Rivadavia, se encuentra uno de los mayores potenciales, estimado en 464 tons/km²/año.

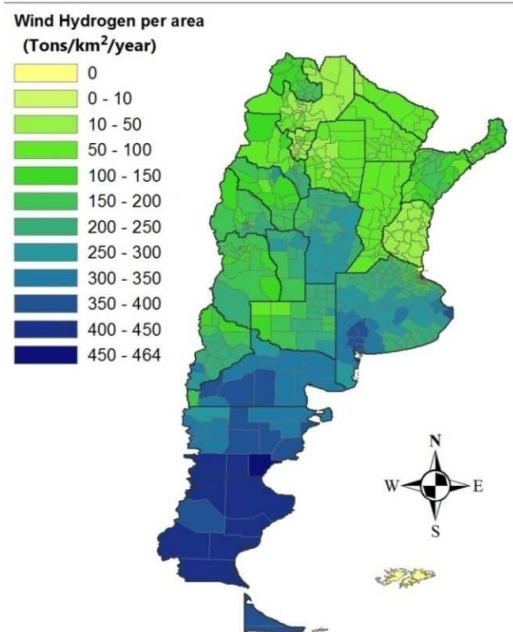


Figura 3.2.1. Mapa del potencial de producción anual de hidrógeno eólico, por área de departamento, en unidades de Tons/km²/año.

3.2.2. Hidrógeno solar

La [Figura 3.2.2](#) exhibe el potencial de producción de hidrógeno solar. A la izquierda del mapa, se destacan en capacidad productiva todos los departamentos de la cordillera de los Andes, desde la provincia de Mendoza hasta el norte del país, con un potencial de producción de más de 180 Tons/km²/año de hidrógeno solar. Al lado

derecho del mapa, con un potencial entre 180 y 200 Tons/km²/año de hidrógeno, se distinguen los departamentos de la región litoral de Argentina, al norte de Entre Ríos, centro y norte de Santa Fe, sur del Chaco y en toda la provincia de Corrientes. Es importante recalcar que este gran potencial solar complementa geográficamente el bajo potencial eólico que hay en estas regiones.

3.2.3. Hidrógeno a partir de biomasa

Por último, en la [Figura 3.2.3](#) se muestra el potencial de producción de hidrógeno a partir de biomasa, por departamento. Se observa que los departamentos del norte, en las provincias de Catamarca, Santiago del Estero, Salta, Jujuy, Chaco, Formosa y Misiones, se encuentran los mejores potenciales.

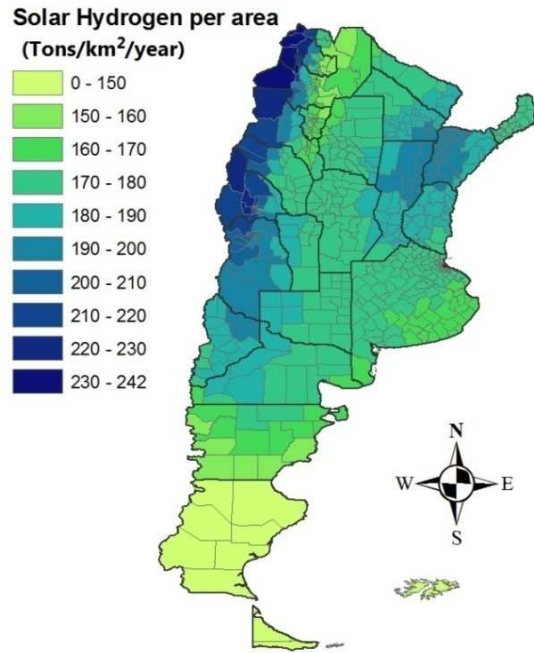


Figura 3.2.2. Mapa del potencial de producción anual de hidrógeno solar, por área de departamento, en unidades de Tons/km²/año.

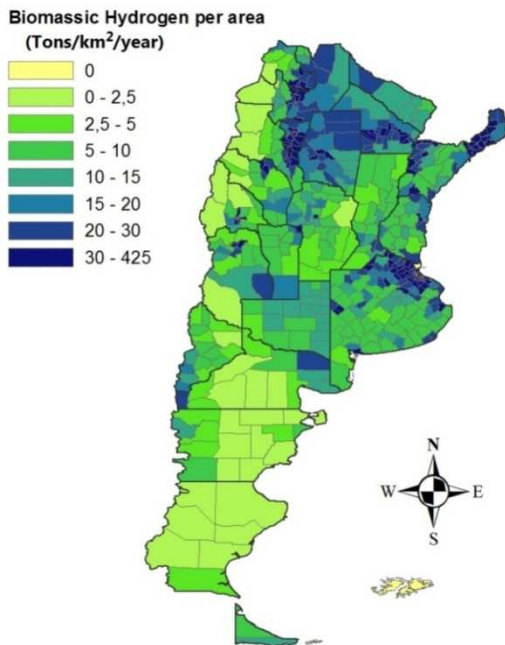


Figura 3.2.3. Mapa del potencial de producción anual de hidrógeno de biomasa, por área de departamento, en unidades de Tons/km²/año.

3.2.4. Hidrógeno renovable. Comparación con el consumo de combustibles.

Con el fin de ilustrar la gran capacidad de producción de hidrógeno a partir de energías renovables en Argentina, se confeccionó el mapa de la [Figura 3.2.4](#), donde se observa el potencial de producción de las tres fuentes de energía combinadas: eólica, solar y biomasa. Se sabe que los recursos eólicos son los predominantes en el país. Este hecho, sumado a los parámetros utilizados en los cálculos de los mapas anteriores, hace que las zonas de mayor producción de hidrógeno renovable coincidan con las regiones de mejor potencial eólico. La gran

mayoría de departamentos presenta un potencial de más de 300 Tons/km²/año. Esta Figura indica que toda la capacidad de producción de hidrógeno, por unidad de superficie, es mayor que la reportada en Estados Unidos [139].

Resaltan, por su potencialidad eólica, los departamentos del Sur con más de 500 Tons/km²/año. Pero además, como ya se ha comentado más arriba, siendo la Argentina privilegiada en cuanto a la distribución geográfica de estos tres recursos renovables debido a que se complementan entre sí, aún los departamentos de menor potencial en las provincias del Norte y algunas del Litoral, presentan un adecuado potencial de generación con más de 150 Tons/km²/año.

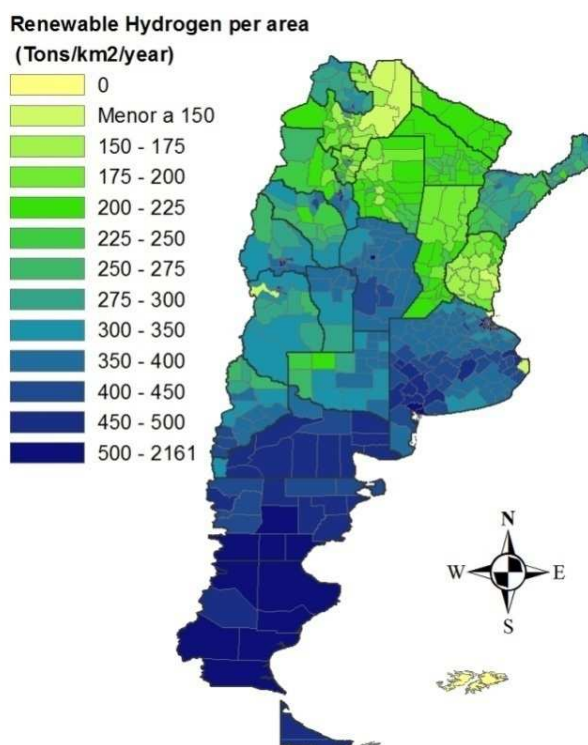


Figura 3.2.4. Mapa del potencial de producción anual de hidrógeno renovable, por área de departamento, en unidades de Tons/km²/año.

3.2.5. Consumo de combustibles para transporte

La Figura 3.2.5 indica el consumo de combustibles para transporte. Como no hay disponibilidad de datos de consumo por departamento, utilizamos los datos de consumo per cápita por provincia de la Secretaría de Energía [135], junto con los datos de población total por departamento del Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010 [133]. Se tuvieron en cuenta las ramas de Transporte Público en general, Transporte Público de Pasajeros, Transporte de Carga y Transporte Ferroviario. Respecto a los combustibles, se consideraron los productos Diesel Oil, Fueloil, Gas Natural, Gasoil Grado 1 (Agrogasoil), Grado 2 (Común) y Grado 3 (Ultra), Gasolina Natural, Naftas Común, Súper y Ultra, Nafta Virgen y otros tipos de Gasoil y Naftas.

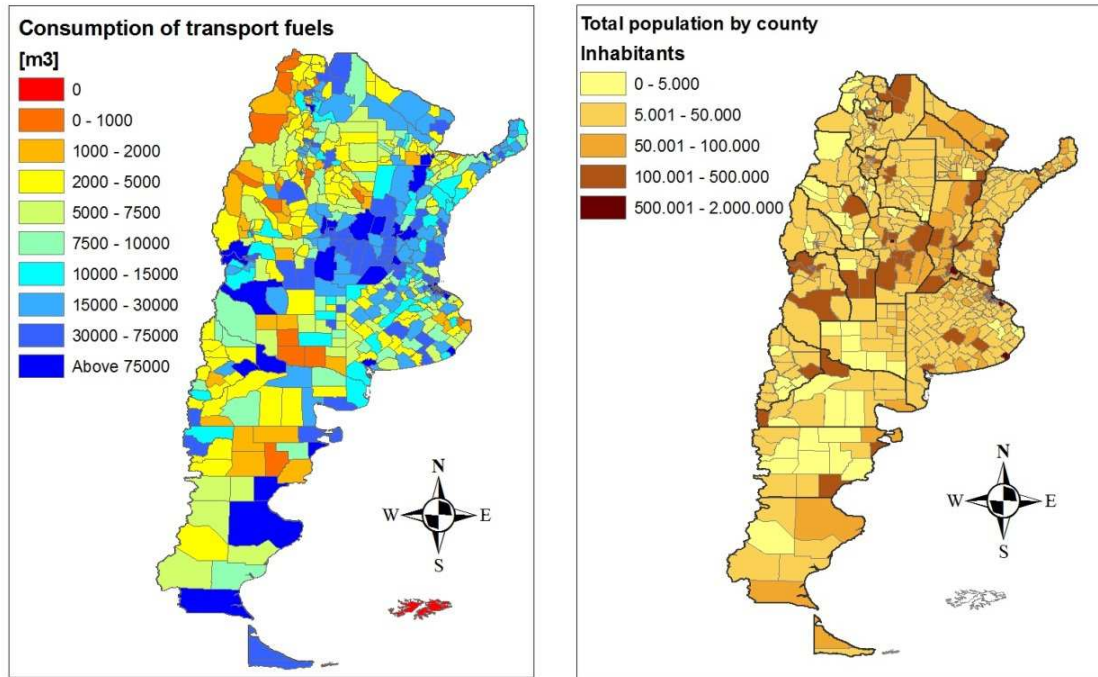


Figura 3.2.5. (Izq.) Mapa de consumo de combustibles para transporte por departamento. (Der.) Mapa de población total por departamento.

3.2.6. *Potencial de producción de hidrógeno relativo al consumo de combustibles*

En esta sección analizamos la capacidad que tendría cada uno de los departamentos, para reemplazar con hidrógeno renovable, el consumo de combustibles fósiles del sector Transporte de la provincia a la que pertenece el departamento. Los resultados se exponen en el mapa de la Figura 3.2.6. A modo de ejemplo, aquellos departamentos remarcados en amarillo son capaces de ofrecer una producción de hidrógeno que cubriría de 11 a 25 veces el requerimiento de hidrógeno, para transporte, de la correspondiente provincia. Como era de esperar, dada la gran densidad de población que tiene la provincia de Buenos Aires, la mayoría de sus departamentos no alcanzaría a cubrir, con el uso de hidrógeno renovable, el total del consumo provincial. Sin embargo, aún en este caso, los departamentos del sur de la provincia exhiben una capacidad de 3 a 5 veces el volumen que implicaría dicha cobertura.

Como análisis general, cabe resaltar que cada una de las provincias tiene al menos un departamento en donde el potencial de producción y utilización de hidrógeno renovable por departamento, relativo al consumo de combustibles para transporte por provincia, supera el factor 10.

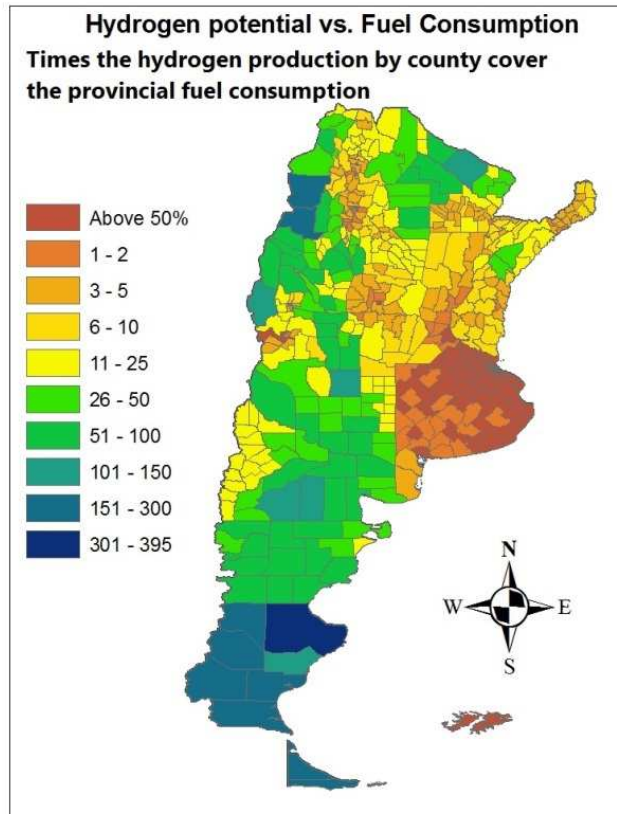


Figura 3.2.6. Capacidad que tiene cada departamento de suministrar el hidrógeno necesario para movilizar el transporte de la provincia a la que pertenece. Los colores denotan diferentes proporciones de producción de hidrógeno por departamento, relativo al consumo total de combustible por provincia.

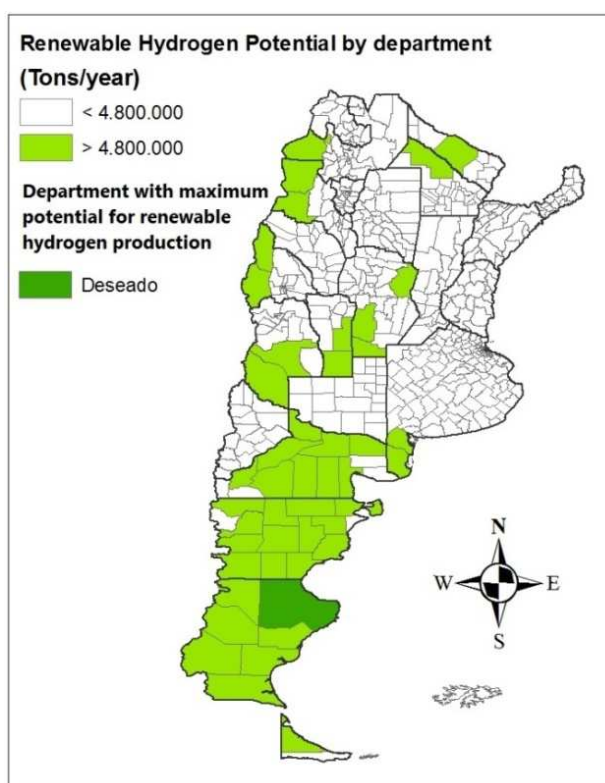
3.2.7. Consideraciones finales

Con fines ilustrativos, y para dar una idea de la relevancia de los resultados anteriores en la sustitución de combustibles fósiles por hidrógeno renovable en Argentina, pueden realizarse algunos ejemplos de estimaciones:

- 1) En 2010, fueron importados a la Argentina 1.645.484 m³ de combustible para transporte, implicando un costo total de U\$S 968 millones. De este total, 1.465.857 m³ involucraron diferentes tipos de gasoil y la cantidad restante implicó a diferentes tipos de gasolinas [135]. Tales cantidades son energéticamente equivalentes a 486.274 tons de H₂. Considerando sólo el 10% de ocupación de la tierra apta total, se puede concluir que el potencial de cualquiera de los departamentos remarcados en la Figura 3.2.7 sería suficiente para sustituir esta importación de combustibles.
- 2) Teniendo en cuenta una mezcla de H₂+CNG con 20% V/V de hidrógeno (o GNC plus) para movilizar los vehículos de motor de combustión interna, y sabiendo

que el consumo total de GNC en el país fue de alrededor de 2.650 millones de $m^3/año$ (tomando el año 2010 como referencia, nuevamente), el requerimiento de hidrógeno para impulsar estos vehículos con GNC plus debería ser de 595.000 toneladas/año de H_2 . Utilizando alrededor de un 12% de las tierras aptas para proyectos de energías renovables, el potencial de cualquiera de los departamentos señalados en la [Figura 3.2.7](#) sería suficiente para generar esta cantidad. Alternativamente, esta cantidad de hidrógeno podría ser entregada usando sólo el 2% de la superficie total del departamento Deseado (más resaltado que el resto, en la [Figura 3.2.7](#)).

- 3) Los ahorros ambientales que involucran las consideraciones de los ítems anteriores se estiman en 4,5 millones de tons de CO_2 por año (millones $tCO_2/año$), o análogamente, 10,4 millones de barriles de petróleo crudo no consumido (tomando como referencia que 1 litro de petróleo produce 2,22 kg de CO_2 después de la combustión).



[Figura 3.2.7](#). Departamentos con un potencial de producción de hidrógeno renovable mayor a 4.800.000 Tons/año. El 10% de este potencial límite equivale energéticamente al total de importaciones de combustibles para transporte que se realizaron en el año 2010, que tomamos como año de referencia.

3.3. Estudio del recurso y factibilidad económica de la producción y *delivery* de hidrógeno eólico en la provincia de Córdoba, Argentina

En el presente capítulo, se presentan los resultados del mapa eólico perfeccionado de la provincia de Córdoba, Argentina, partiendo de nuevas mediciones de viento de diez estaciones meteorológicas instaladas en la provincia, cuyos equipos cumplen con los estándares internacionales para mediciones eólicas para generación eléctrica. Como se especifica en el capítulo 2.2.2, esta corrección se realizó sobre la base del método de interpolación *Cokriging ordinario* del SIGE, junto con otra base de datos global de vientos. A partir del nuevo SIG eólico, se realizó un mapa del potencial para la producción anual de hidrógeno electrolítico a partir de energía eólica y se calculó la demanda requerida para la generación de mezclas de hidrógeno al 20% V/V con gas natural, dentro de las estaciones de GNC. Este combustible alternativo limpio se propone como una tecnología híbrida para la transición progresiva hacia una economía de hidrógeno en Córdoba y en Argentina.

Por último, se estimaron los costos de *delivery* de hidrógeno, considerando módulos de gas transportados por camiones, teniendo en cuenta la optimización de rutas para resolver numéricamente un problema CVRP [184].

3.3.1. Nuevo mapa eólico para Córdoba

Sobre la base del método de interpolación explicitado en el apartado 2.2.2.3, e incluyendo FM en WB, se obtuvo una base de datos actualizada (UB), resultando el mapa de velocidades de viento ajustadas y actualizadas (UM) que se muestra en la Figura 3.3.1.

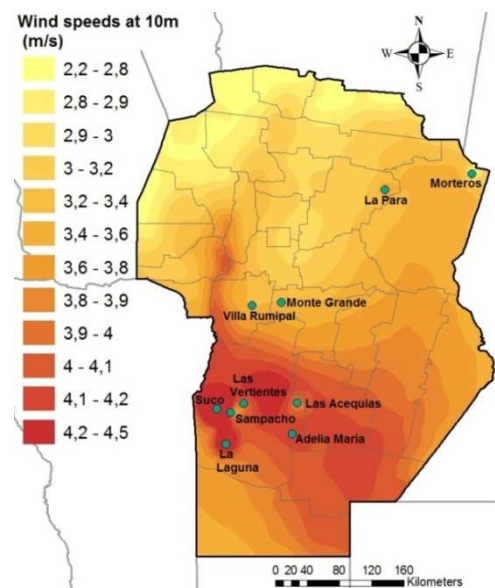
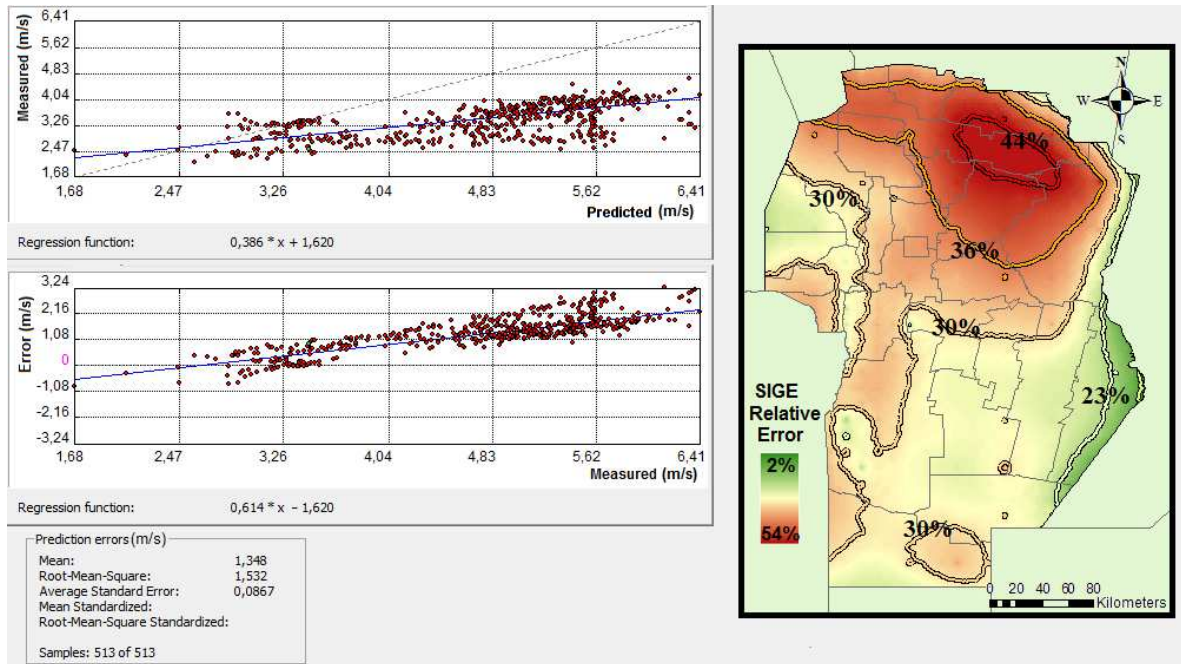


Figura 3.3.1. Mapa de velocidades de viento UM, realizado mediante interpolación Ordinary Cokriging, utilizando WB y FM.

Se puede advertir que aquellas áreas de vientos más fuertes y por lo tanto de mayor potencial eólico se encuentran en el suroeste de la provincia. Estas zonas incluyen los departamentos de Río Cuarto, Juárez Celman y Presidente Roque Sáenz Peña. Esta región presenta velocidades de viento superiores a 4 m/s (a 10 m de altura). El gradiente de viento, normal a las curvas de nivel de la [Figura 3.3.1](#), está en la dirección NE-SO.

Por comparación de UB con SB, se obtiene el mapa de diferencias DM, como se muestra en la [Figura 3.3.2](#).



[Figura 3.3.2](#). Mapa de diferencias (DM), obtenido por comparación entre UB y SB.

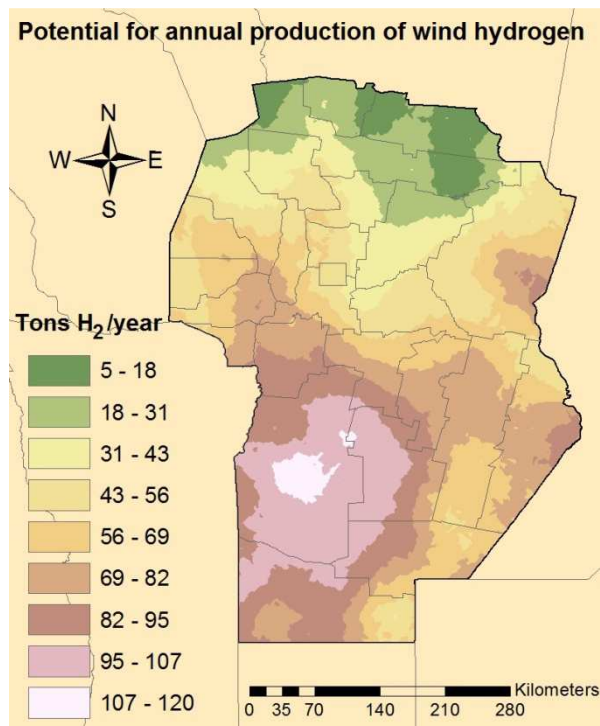
Se puede observar, como una tendencia general, que la SB sobreestima todos los valores de velocidad del viento en la provincia. Esta sobreestimación sigue una tendencia lineal, como se muestra en la parte izquierda de la [Figura 3.3.2](#), dando diferencias más grandes cuanto mayor sea la velocidad del viento. Se identifican dos áreas diferentes en el gráfico, una que va hasta 4 m/s y otra para valores superiores a esta velocidad. En la primera zona, entre 1,68 y 4 m/s, las diferencias entre las dos bases son menores a 1 m/s, y para muchos valores el error es cercano a cero. En la segunda zona, entre 4 y 6,41 m/s, la SB sobreestima los valores de velocidad del viento en cantidades entre 1 m/s y 3 m/s. El error cuadrático medio calculado sobre todos los valores es de 1,53 m/s, lo que da una idea de la sobreestimación del SIGE global (SB), representando un error relativo promedio de aproximadamente el 35%.

La [Figura 3.3.2](#) muestra, a la derecha, la distribución de las diferencias entre la UB y la SB. Se observa que la sobreestimación de la SB es mayor en el noreste de la provincia, sobre todo en la laguna Mar Chiquita y sus alrededores. Las diferencias de velocidad del viento en estas áreas son entre 2 y 2,5 m/s (aproximadamente 36-44% de error relativo) alrededor de la laguna, y 2,5 a 2,7 m/s (aproximadamente 44-54% de error relativo) sobre ella. Estas diferencias pueden ser entendidas por el siguiente

análisis. Por construcción, la SB tiene en cuenta tres entradas generales: topología, rugosidad de la superficie y mediciones de viento. La densidad espacial relativamente baja de estaciones meteorológicas en la región de la laguna reduce la contribución de la tercera entrada a la construcción del mapa SB, resultando en la sobreestimación encontrada debido al excesivo énfasis de los otros dos factores.

3.3.2. Potencial para la producción de hidrógeno eólico

La [Figura 3.3.3](#) muestra los resultados de las posibilidades de producción de hidrógeno a partir de energía eólica en la provincia de Córdoba. Se puede observar que el mayor potencial para la producción de hidrógeno eólico se encuentra en el Departamento de Río Cuarto, en el suroeste de la provincia, con un potencial de 120 Toneladas de H₂ por año, por turbina eólica instalada. Dada la demanda de hidrógeno establecida antes de 5.900 Toneladas de H₂ por año para el transporte, se requeriría una granja eólica con 50 turbinas IWP-83 para suministrar esta demanda, con una capacidad de energía eólica total instalada de 105 MW. También vale la pena señalar, en la [Figura 3.3.3](#), que las regiones capaces de producir más de 95 toneladas de H₂ por año por aerogenerador, representan alrededor del 13% de la superficie de la provincia.



[Figura 3.3.3](#). Mapa del potencial de producción anual de hidrógeno eólico en la provincia, en Tons de H₂/(año·turbina).

3.3.3. Estimación de costos de delivery de hidrógeno

3.3.3.1. Distribución

Como primer análisis, vale la pena señalar que la ciudad de Córdoba, una ciudad típica de crecimiento radial, se adapta muy bien al modelo de distribución en una ciudad circular idealizada y a la disposición homogénea de estaciones de GNC, propuesto por Ogden y Yang en su estudio [84]. Esta correspondencia se muestra a la derecha de la Figura 3.3.4, donde se destaca una carretera troncal que atraviesa el corazón de la ciudad, y a partir de ahí, las diferentes líneas de trayectoria se despliegan para llegar a todas las estaciones de GNC, tal como se propone en el modelo idealizado de Ogden y Yang que se muestra en el recuadro de la figura.

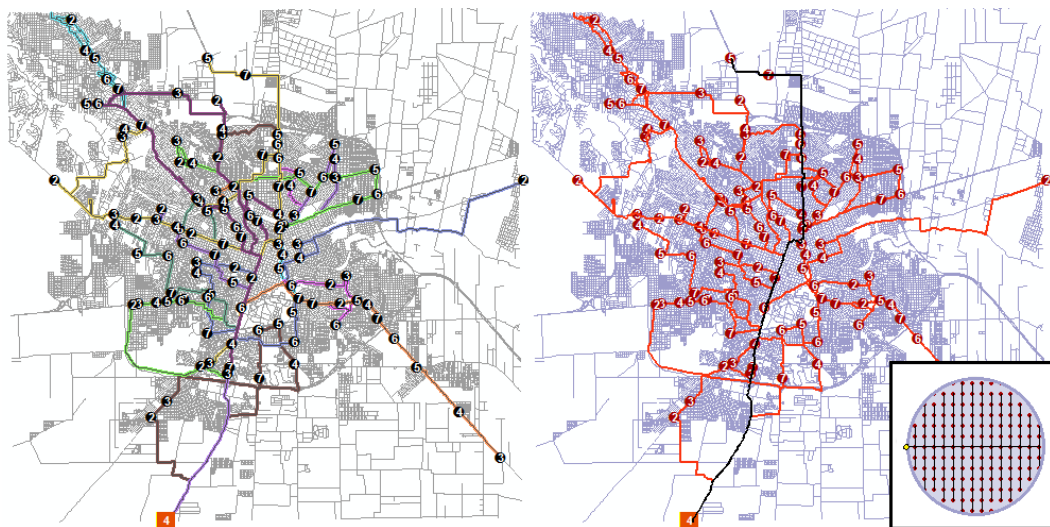


Figura 3.3.4. Izquierda: Rutas optimizadas para la distribución de hidrógeno en la ciudad de Córdoba, remarcadas en distintos colores. Los números a lo largo de cada ruta indican la secuencia de las estaciones recorridas en cada ruta. El número 1 se omite y coincide con la ubicación del depósito. Derecha: Comparación con el modelo ideal de ciudades circulares de Ogden y Yang [84] para la estimación de costos de distribución.

Por esta razón, con el fin de comparar y validar nuestra evaluación y resultados con los reportados en la referencia [84], se consideraron primero los items de combustible y O&M (operación y mantenimiento) supuestos para la estimación de costos de distribución de hidrógeno, de acuerdo con estos autores, que suman el 27% del costo total de distribución. En lo que sigue, se denota esta fracción del costo total de la distribución como costos F-O&M (combustible + operación y mantenimiento). Teniendo en cuenta, como se mencionó antes, que la ciudad de Córdoba es muy similar a la ciudad de San José, CA, Estados Unidos, se llegaría a la conclusión de que los costos de F-O&M para la ciudad de Córdoba son de 0,37 USD/kg de H₂. El mismo análisis de costos, mediante la optimización de rutas, de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.2, utilizando el mismo salario de conductores de camiones y costos de combustible empleados por los autores anteriores (ver Tabla 2.2.4), lleva a un resultado de 0,40 USD/kg H₂. Esta excelente concordancia representa una validación importante de la metodología empleada, aplicada a una situación más realista. Las rutas optimizadas se muestran a la izquierda de la Figura 3.3.4.

La solución numérica VRP para la provincia, cuyas rutas se dan en la [Figura 3.3.5](#), conduce a un resultado de 0,36 USD/kg H₂ en promedio para la distribución desde todos los depósitos. Este resultado fue computado nuevamente teniendo en cuenta los costos de tiempo y distancia utilizados por Ogden y Yang. Considerando los costos argentinos a marzo de 2014, detallados en la [Tabla 2.2.4](#), los costos de F-O&M serían de 0,09 USD/kg H₂, es decir, 4 veces más barato que en los EE.UU.

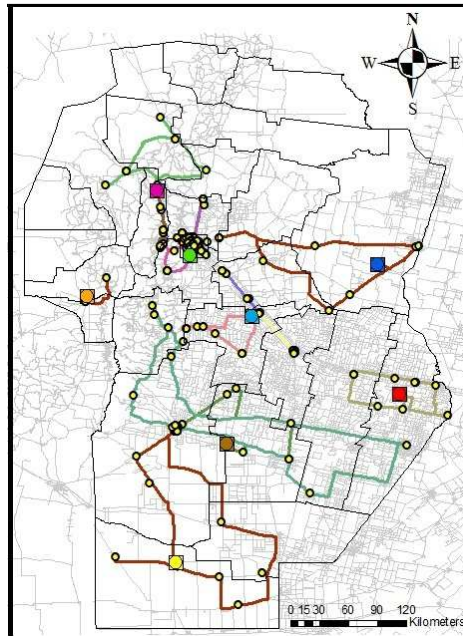


Figura 3.3.5. Sitios de depósitos (marcados con cuadrados) y rutas optimizadas para la distribución de hidrógeno en la provincia de Córdoba. La optimización fue efectuada utilizando el modelo CVRPTW implementado en el software ArcGIS® 9.3. Los diferentes colores corresponden a rutas que conducen a los distintos depósitos. Su designación fue descripta en la [Figura 2.2.9](#).

3.3.3.2. Transmisión

El transporte, es decir, la transmisión de hidrógeno desde la planta central hacia todos los depósitos, implica un recorrido por parte de los conductores de 21.395 kilómetros/día, con un costo F-O&M de 0,22 USD/kg H₂. Una vez más, la Argentina presenta un costo casi tres veces más barato que EE.UU. para este concepto.

La [Tabla 3.3.1](#) muestra el tiempo y la distancia de ida y vuelta desde la planta central a cada depósito, el tiempo total y la distancia total de transporte, el número de estaciones de GNC asignadas a cada depósito y la correspondiente cantidad de hidrógeno dispensada por día. Para la comparación, en la última columna de la [Tabla 3.3.1](#), los costos calculados de F-O&M se contrastan con los correspondientes al costo de transmisión estimado según Ogden y Yang. Se observa un excelente acuerdo entre nuestros resultados y sus cálculos. También hay un acuerdo excelente con los resultados en un estudio de la NREL [\[185\]](#).

Nombre del Depósito	Tiempo de recorrido (minutos)	Distancia del recorrido (km)	Número de estaciones de GNC asignadas	Cantidad de H ₂ despachada (kg)	Tiempo total (minutos)	Distancia total (km)	Costo total calculado de acuerdo a Ogden y Yang [84] (USD/kg H ₂)	F-O&M (27% Costo total) de acuerdo a Ogden y Yang [84] (USD/kg H ₂)	F-O&M calculado (USD/kg H ₂)
Córdoba	399	445	157	10.205	12.364	13.809	2,41	0,65	0,63
Este	522	591	8	520	1.043	1.182	3,09	0,83	1,05
Norte	554	623	15	975	1.662	1.869	3,24	0,87	0,89
Oliva	360	417	24	1.560	1.802	2.086	2,28	0,62	0,61
Río Cuarto	195	210	25	1.625	975	1.049	1,32	0,36	0,31
San Francisco	550	630	5	325	550	630	3,27	0,88	0,89
Sur	337	382	5	325	337	382	2,12	0,57	0,54
Villa Dolores	337	387	4	260	337	387	2,14	0,58	0,68

Tabla 3.3.1. Resultados de la optimización de rutas para la transmisión de hidrógeno desde la Planta Central hacia los Depósitos. Comparación con los resultados de Ogden y Yang [84]. La ubicación de los diferentes depósitos está remarcada en la Figura 2.2.9.

3.3.3.3. Delivery

Teniendo en cuenta las hipótesis y parámetros que se muestran en la Tabla 3.3.2 y los costos de F-O&M calculados anteriormente (considerando los costos salariales de conductor y combustible argentinos), el costo total estimado de entrega de hidrógeno para la provincia de Córdoba resulta de 1,63 USD/kg H₂. El costo final de producción y *delivery* de hidrógeno, para diferentes precios de electricidad eólica, puede ser estimado considerando los costos de producción de hidrógeno eólico realizados en un estudio previo, en la misma zona de potencial eólico de Córdoba [186].

Tamaño del compresor	1.500 kW
Potencia del compresor	2,2 kWh/kg
Costo Capital del Compresor (tomado de $C_x = C_0 \left(\frac{1500 \text{ kW}}{10 \text{ kW}}\right)^{0.9}$ donde C_0 es el costo capital de un compresor de 10 kW [84])	U\$S 1.350.000
Costos O&M (fracción de los Costos Capitales del Compresor)	5%
Capital Almacenamiento en la Planta Central (estimación propia)	U\$S 5.650.000
Capacidad de almacenamiento	16.164 kg/día
Costo de electricidad	0,05 USD/kWh
Costo Capital camiones	0,40 USD/kg

Tabla 3.3.2. Suposiciones y parámetros utilizados para el cálculo de *delivery* de hidrógeno.

La Tabla 3.3.3 resume los resultados. Como puede verse, con el actual precio argentino de 110 USD/MWh eólicos, el hidrógeno costaría 9,41 USD/kg H₂, es decir, casi el doble de caro del costo equivalente de combustibles líquidos a marzo de 2014 (2,48 USD/litros eq. gasolina VS. 1,43 USD/litros reales gasolina). Con un valor de 40 USD/MWh para la energía eólica, el hidrógeno tendría un precio competitivo.

Costo de electricidad eólica [USD/MWh]	Costo H ₂ – producción [USD/kg]	Costo H ₂ – transporte [USD/kg]	Costo H ₂ – distribución [USD/kg]	Costo H ₂ – producción y <i>delivery</i> [USD/kg]	Costo de 1 litro equivalente de gasolina [USD/litro]	Costo HGNC [USD/Nm ³]
40,00	3,80	1,16	0,47	5,43	1,43	0,53
60,00	4,94	1,16	0,47	6,57	1,73	0,55
80,00	6,08	1,16	0,47	7,71	2,03	0,57
100,00	7,21	1,16	0,47	8,84	2,33	0,59
110,00	7,78	1,16	0,47	9,41	2,48	0,60

Tabla 3.3.3. Costos de hidrógeno estimados considerando producción y *delivery* de hidrógeno, para diferentes precios de electricidad eólica. Las últimas dos columnas representan el costo de hidrógeno de una cantidad equivalente de 1 litro de gasolina y el costo de 1 Nm³ de HGNC, respectivamente.

3.3.3.4. Mezclas HGNC

En este apartado se analiza el costo de HGNC, suponiendo que el GN se compone sólo de metano. Asumiendo al costo de GNC como de 0,54 USD/Nm³, el costo de HGNC se muestra en la última columna de la [Tabla 3.3.3](#). Se puede ver que el precio de la electricidad eólica tiene relativamente poca incidencia en el costo final de HGNC, por lo que el costo para la introducción electrolítica de hidrógeno eólico en el transporte, de esta forma es más bien reducido, incluso en las regiones geográficas en las que los recursos eólicos son modestos.

Parte II. ESTUDIOS DE ALMACENAMIENTO

3.4. Almacenamiento de hidrógeno sobre materiales carbonosos híbridos. Interferencia del oxígeno

Como se ha señalado en la Introducción, el almacenamiento sigue siendo uno de los cuellos de botella fundamentales en la aplicación del hidrógeno como portador de energía, por lo cual es necesario resolverlo de una manera eficiente y compacta. Este representa la mayor dificultad técnica para aplicaciones prácticas. Los sistemas grafiticos (nanotubos, grafeno) dopados con metales han sido ampliamente propuestos como candidatos adecuados para el almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente. Estos materiales han sido seleccionados sobre la base de cálculos a partir de primeros principios que predicen que muchos materiales híbridos metálicos/carbonosos proporcionan interacciones de hidrógeno/sustrato adecuadas, llevando a una alta capacidad potencial de almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, prácticamente todos los estudios ignoran la competencia del hidrógeno con el oxígeno, siendo este último el segundo gas más abundante en el aire, constituyendo así un importante potencial contaminante.

En la primera sección de este capítulo (3.4.1) presentamos los resultados de cálculos realizados a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT), para las energías de adsorción de hidrógeno y oxígeno sobre grafeno decorado con un amplio conjunto de metales (Li, Na, K, Al, Ti, V, Ni, Cu, Pd, Pt). Se encontró que el oxígeno interfiere con la adsorción de hidrógeno, ya sea bloqueando el sitio de adsorción o por la oxidación irreversible del decorado metálico.

Los decorados más prometedores resultan ser Ni, Pd y Pt, debido a una razonable relación de las energías de adsorción que minimizan la interferencia de oxígeno. Los mismos se estudian en la sección 3.4.2. Los resultados DFT se utilizan para parametrizar un modelo mecánico estadístico que permite evaluar el efecto de las presiones parciales en la fase gaseosa, durante el almacenamiento. De acuerdo a este modelo, incluso en el caso más prometedor, es necesario reducir la presión parcial de oxígeno a condiciones cercanas al ultra-alto vacío (UHV), para permitir el almacenamiento de hidrógeno [187].

En la sección 3.4.3, se detalla el análisis para el Ni como el decorado de menor costo y más prometedor sobre una lámina de grafeno. Además de la interferencia con el oxígeno, se analizó la formación de hidruro y la capacidad de almacenamiento de hidrógeno efectiva de este material [158]. Los resultados continúan mostrando, en coherencia con lo expuesto en las secciones anteriores, que a menos que se restrinja el acceso de oxígeno a la superficie, su fuerte unión en los sistemas decorados con Ni impedirá la utilización práctica para el almacenamiento de hidrógeno. En el mejor de los casos, la energía requerida para reemplazar una molécula de oxígeno adsorbida por hidrógeno es del orden de 1,7 eV, algo que revela el grave problema que representa la

presencia de oxígeno para este tipo de sistemas. Sin embargo, la gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno (sin la presencia de oxígeno) en este tipo de materiales, permite proyectar avances e innovaciones tecnológicas que resuelvan el problema de interferencia de oxígeno, mediante membranas poliméricas con permeabilidad selectiva de gases [188], control del tamaño de poros de grafito [189, 190] o la aplicación de un campo eléctrico externo en materiales dopados con nitrógeno [191, 192], como alternativas para favorecer la adsorción selectiva de este gas.

Con esta motivación, en la cuarta sección (3.4.4) de este capítulo, presentamos los resultados de simulaciones de Dinámica Molecular que modelan y analizan la adsorción competitiva de hidrógeno y oxígeno sobre un material poroso de grafito, en condiciones realistas, examinando el tamaño óptimo de poro que favorezca la adsorción de hidrógeno [193]. Por medio de un ajuste heurístico de las isothermas de adsorción, tenemos en cuenta los diferentes ciclos de adsorción/desorción y el análisis de la contaminación o el envejecimiento del material con el número de ciclos de carga/descarga. Para ello se presenta un nuevo modelo para analizar el bloqueo progresivo de un material de almacenamiento de hidrógeno, por parte de especies adsorbidas de oxígeno que interfieran con este proceso.

3.4.1. Sistemas grafiticos 2-d dopados con metales.

Primero consideramos las energías de enlace y las cargas atómicas de Mulliken para el conjunto de decorados metálicos monoatómicos adsorbidos en los sitios más estables sobre la lámina de grafeno, tal como se reporta en la [Tabla 3.4.1](#).

Decorado	Sitio de adsorción más estable	Energía de enlace [eV]	Carga (u.a.)
Li	<i>Hollow</i>	-0,97	0,89
Na	<i>Hollow</i>	-0,59	0,95
K	<i>Hollow</i>	-1,28	0,84
Al	<i>Hollow</i>	-1,03	0,48
Ti	<i>Hollow</i>	-1,93	0,64
V	<i>Hollow</i>	-1,35	0,57
Ni	<i>Hollow</i>	-1,70	0,38
Cu	<i>Top</i>	-0,39	0,30
Pd	<i>Bridge</i>	-1,15	0,25
Pt	<i>Bridge</i>	-1,73	0,21

Tabla 3.4.1: Energías de enlace y cargas de Mulliken de los decorados monoatómicos metálicos sobre los sitios de adsorción más estables de la lámina de grafeno.

Se encuentra que la mayoría de los átomos metálicos se adsorben con una energía de enlace mayor que 1 eV (en valor absoluto), con la excepción del Li, Na y Cu. En el

desarrollo de materiales híbridos, es importante que el decorado se adsorba fuertemente para aumentar la durabilidad del material, permitiendo el transporte, la manipulación y varios ciclos de carga/descarga. Las energías de adsorción de H_2 y O_2 sobre estas superficies fueron calculadas con los resultados reportados en la [Tabla 3.4.2](#). Las energías de adsorción de hidrógeno son, en todos los casos, menores (en valor absoluto) que las de oxígeno. Desafortunadamente, se encuentra que el oxígeno se adsorbe, en todos los casos, muy fuertemente sobre el decorado, constituyendo un fuerte inhibidor para la adsorción de hidrógeno. Los peores casos son el titanio y el vanadio, para los cuales la adsorción de oxígeno es muy fuerte. Dentro de este conjunto, los decorados más prometedores son el Ni, el Pd y el Pt, puesto que tienen energías de adsorción adecuadas para el hidrógeno, mientras que las energías para el oxígeno no son tan elevadas en valor absoluto. Para estos sistemas, existe alguna esperanza para desplazar el adsorbato de oxígeno, cambiando la relación de presiones parciales en una mezcla gaseosa de oxígeno/hidrógeno. Obviamente consideramos aquí al oxígeno como el principal contaminante.

Decorado	Energías de enlace [eV]		Energía de desplazamiento ΔE_{dis} / eV
	H2	O2	
Li	-0,07	-2,92	2,85
Na	-0,02	-2,60	2,58
K	-0,04	-2,63	2,59
Al	-0,02	-2,67	2,65
Ti	-0,43	-6,17	5,74
V	-0,68	-5,58	4,90
Cu	-0,04	-2,69	2,65
Ni	-1,12	-3,16	2,04
Pd	-0,66	-2,14	1,48
Pt	-1,65	-2,35	0,70

Tabla 3.4.2: Energías de enlace para la adsorción de una molécula de hidrógeno u oxígeno, sobre grafeno decorado con diferentes metales.

La tercera columna en la [Tabla 3.4.2](#) reporta además la energía de desplazamiento ΔE_{dis} , definida como la energía necesaria para reemplazar una molécula de oxígeno por una de hidrógeno, de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta E_{dis} = E_{O_2}(\infty) + E_{Gr-M}(1,0) - E_{Gr-M}(0,1) - E_{H_2}(\infty) \quad (3.1)$$

donde $E_{Gr-M}(1,0)$ y $E_{Gr-M}(0,1)$ son las energías de adsorción de hidrógeno y oxígeno, respectivamente, mientras que $E_{H_2}(\infty)$ y $E_{O_2}(\infty)$ son las energías de las moléculas de hidrógeno y oxígeno no interactuantes.

3.4.2. Ni, Pd y Pt: los mejores candidatos para emplear en la decoración de compuestos grafénicos adsorbentes de hidrógeno.

En el siguiente análisis, sólo consideramos aquellos sistemas donde $\Delta E_{dis} \leq 2$ eV, esto es, aquellos que involucran Ni, Pd y Pt. Vale la pena mencionar que ΔE_{dis} disminuye en la secuencia $Ni > Pd > Pt$, con la remarcable observación de que los tres metales pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica.

Un parámetro energético interesante es la energía de adsorción de hidrógeno en presencia de oxígeno ΔE_{ad-H_2} y su inversa ΔE_{ad-O_2} que pueden ser escritos como:

$$\Delta E_{ad-H_2} = E_{Gr-M}(1,1) - E_{Gr-M}(0,1) - E_{H_2}(\infty) \quad (3.2)$$

$$\Delta E_{ad-O_2} = E_{Gr-M}(1,1) - E_{Gr-M}(1,0) - E_{O_2}(\infty) \quad (3.3)$$

Estas cantidades se enumeran en la [Tabla 3.4.3](#). Nuevamente, la situación más favorable es la del Pt.

Decorado	ΔE_{ad-H_2} [eV]	ΔE_{ad-O_2} [eV]
Ni	-0.18	-2.23
Pd	-0.22	-1.69
Pt	-0.33	-1.03

Tabla 3.4.3: Energía de adsorción de hidrógeno ΔE_{ad-H_2} en presencia de oxígeno y energía de adsorción de oxígeno ΔE_{ad-O_2} en presencia de hidrógeno.

El efecto de la presencia de oxígeno sobre el grado de cubrimiento de hidrógeno se considera ahora para Ni, Pd y Pt, de acuerdo a la ecuación (2.7), dentro del modelo mecánico estadístico descrito en la Sección 2.3.2. Como se estableció arriba, en el presente modelo los sitios de adsorción pueden tomar hasta dos moléculas. Así, los cálculos DFT de energías de adsorción fueron llevados a cabo para las distintas posibles configuraciones del sistema, con los resultados reportados en la [Tabla 3.4.4](#).

Decorado	Energías de enlace [eV]				
	1 H ₂	1 O ₂	2 H ₂	2 O ₂	H ₂ + O ₂
Ni	-1.12	-3.16	-0.94	-5.91	-3.35
Pd	-0.66	-2.14	-0.69	-3.15	-2.36
Pt	-1.65	-2.35	-1.16	-3.55	-2.68

Tabla 3.4.4: Energías de adsorción para la adsorción simple o múltiple sobre grafeno decorado con átomos de Ni, Pd y Pt.

Dentro de una aproximación de gas ideal diatómico [175], el potencial químico de las especies gaseosas (gas = H₂, O₂) a la presión p_{gas} puede ser escrito como:

$$\mu_{gas}(T) = \mu_{gas}^0(T) + kT \ln p_{gas} \quad (3.4)$$

donde el primer término en el lado izquierdo de (3.4) incluye contribuciones traslacionales, rotacionales y vibracionales, de acuerdo a:

$$\frac{\mu_{gas}^0(T)}{kT} = -\ln \left[\frac{4\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} kT - \ln \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + \frac{hv}{2kT} + \ln(1 - \exp(-hv/kT)) \quad (3.5)$$

donde m es la masa atómica de los átomos que componen la molécula, I el momento de inercia y $\sigma=2$, puesto que se trata de moléculas simétricas. El cero de energía, para todos los casos, corresponde a las moléculas aisladas en el vacío.

La ecuación (2.7) fue utilizada junto con las ecuaciones (3.4) y (3.5) para evaluar el grado de cubrimiento de hidrógeno como función de la presión parcial de oxígeno p_{O_2} en diferentes sistemas, para una dada presión de hidrógeno p_{H_2} , correspondiente al suministro de hidrógeno. Utilizamos con este propósito $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ y $p_{H_2} = 200 \text{ bar}$, que corresponden típicamente a las presiones de gas que pueden obtenerse de electrolizadores de baja y alta presión. El último es además un valor típico usado en las estaciones de servicio de gas natural. Se supone temperatura ambiente en todos los casos, dando como resultados las curvas observadas en la Figura 3.4.1. En el caso del Ni, se encuentra que aún reduciendo la presión de O_2 a 10^{-26} bar (mucho más allá de las condiciones de ultra alto vacío (UHV), 10^{-13} bar) y aumentando la presión de H_2 en un rango $[1, 200]$ bar, no sería posible desplazar el O_2 adsorbido para lograr un almacenamiento de hidrógeno eficiente. Una situación similar se halla para el decorado de Pd. Sólo en el caso de Pt, la reducción de p_{O_2} a valores de UHV permitiría el almacenamiento efectivo de hidrógeno. De todos modos, un cálculo independiente (no mostrado aquí) indica que para el Pt, la presión de equilibrio de hidrógeno a $\theta_{H_2} = 0.5$ es $p_{H_2} = 10^{-18} \text{ bar}$, un valor muy bajo para que sea adecuado para los fines prácticos, mas allá de los costos elevados de este metal.

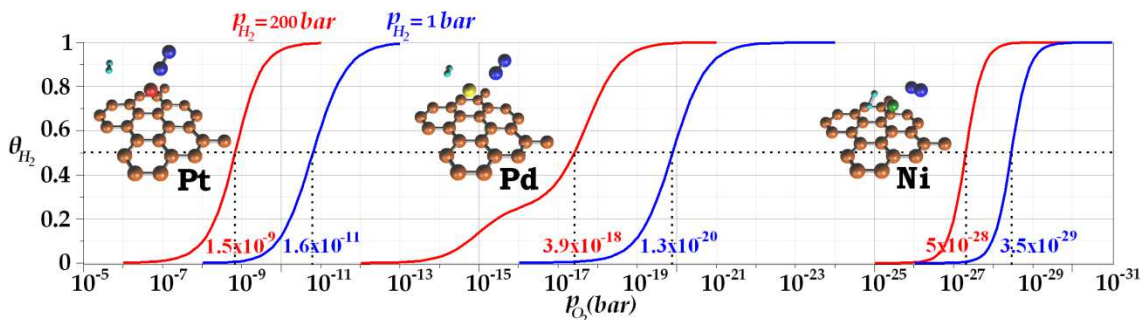


Figura 3.4.1. Grado de cubrimiento de hidrógeno θ_{H_2} como función de la presión parcial de oxígeno p_{O_2} , para los sistemas de almacenamiento de hidrógeno más adecuados: Pt/Grafeno (izquierda), Pd/Grafeno (centro) y Ni/Grafeno (derecha). Las presiones parciales de hidrógeno que representan el suministro de hidrógeno fue $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ (azul) y $p_{H_2} = 200 \text{ bar}$ (rojo). Las figuras insertas muestran la situación correspondiente a $\theta_{H_2} = 0.5$. El cubrimiento

de hidrógeno fue calculado utilizando la ecuación (7), siendo $\theta_{H_2} = \frac{\bar{S}_{H_2}}{2}$.

3.4.3. Lámina de grafeno decorada con Ni

3.4.3.1. Comparación con resultados previos – Adsorción de NiO sobre grafeno

Con el fin de chequear el desempeño del actual método de cálculo, se analizó la interacción de un átomo de níquel con distintos números de moléculas de hidrógeno en el vacío. Se realizó una comparación cuantitativa entre nuestros resultados y los obtenidos por Mei-Yan, y Zhi Xian-Long en [194]. La Figura 3.4.2 muestra las geometrías de equilibrio CG correspondientes a un átomo de níquel rodeado por diferentes números de moléculas de hidrógeno, que van de uno a cinco.

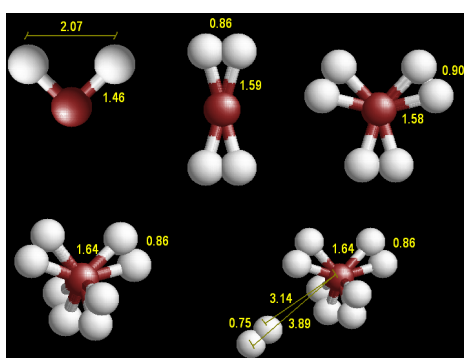


Figura 3.4.2. Geometrías optimizadas para la interacción de un átomo simple de Ni, con diferentes números de moléculas de hidrógeno. La primera molécula de hidrógeno se disocia. Dos, tres, cuatro y cinco moléculas de hidrógeno mantienen su estructura molecular. Rojo: Ni; blanco: H.

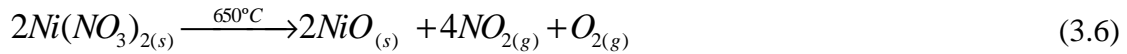
En el caso de una sola molécula, se encuentra que la misma se disocia durante la interacción con el Ni, mientras que en el caso de múltiples moléculas, permanecen no disociadas. Las distancias $d_{\text{Ni-H}}$ y $d_{\text{H-H}}$ en Å y las energías de enlace por molécula de hidrógeno E_{bind}/H_2 se enumeran en la Tabla 3.4.4. Se encuentra un buen acuerdo global entre nuestros resultados y los de la referencia [194]. Para los sistemas que contienen de dos a cuatro moléculas de hidrógeno en contacto con el níquel, las interacciones entre el níquel y las moléculas son equivalentes ya que todas estas estructuras son simétricas (véase la Figura 3.4.2). En el caso de las cinco moléculas de hidrógeno, no es posible coordinarlas simétricamente, con lo cual una de ellas se encuentra a una distancia más grande del átomo metálico.

Número de H ₂	E_{bind}/H_2 (eV)	d_{Ni-H} (Å)		d_{H-H} (Å)		
1	-1,54 *-1,55	1,46 *1,44		2,07 *1,99		
2	-0,95 *-1,27	1,59 *1,54		0,86 *0,90		
3	-1,12 *-1,25	1,58 *1,50		0,90 *0,89		
4	-0,94 *-1,03	1,64 *1,61		0,86 *0,86		
Número de H ₂	$E^{(5)}/H_2$ (eV)	d_{Ni-H} (Å)	d_{H-H} (Å)	$d_{Ni-H1}^{(5)}$ (Å)	$d_{Ni-H2}^{(5)}$ (Å)	$d_{H-H}^{(5)}$ (Å)
5	-0,04 *-0,09	1,64 *1,61	0,86 *0,86	3,89 *3,87	3,14 *3,61	0,75 *0,75

Tabla 3.4.4. Un átomo de níquel en vacío puede coordinar hasta cinco moléculas de hidrógeno. Energías de enlace por molécula de hidrógeno E_{bind}/H_2 , distancias d_{Ni-H} , d_{H-H} , obtenidas a partir de cálculos DFT detallados en el texto. El superíndice ⁽⁵⁾ denota la quinta molécula de hidrógeno que se ubica a una distancia mayor del átomo metálico.

*Datos de la referencia [194].

Como un átomo de níquel en la fase gaseosa puede coordinar hasta cinco moléculas de hidrógeno, puede esperarse que éste proporcione un decorado adecuado para mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del grafeno. Por otra parte, hay un método de bajo costo para decorar superficies carbonosas con Ni que implica la reacción de disociación siguiente [78]:



donde el nitrato de níquel se descompone térmicamente para producir óxido de níquel, que se reduce posteriormente en atmósfera de hidrógeno de acuerdo con la reacción:



A la vista de la reacción anterior, se decidió estudiar la energética de la especie NiO formada en el grafeno, así como los cambios de energía que participan en esta reacción cuando los reactivos son adsorbidos sobre grafeno. Estos estudios tienen una doble motivación. Por un lado, analizar la viabilidad de esta reacción sobre grafeno (los resultados experimentales en la referencia [78] son para los nanotubos de carbono). Por otro lado, la reacción inversa en la ecuación (3.7) puede ser un obstáculo para el almacenamiento de hidrógeno en los sistemas presentes. De hecho, el hidrógeno se obtiene a partir de recursos renovables a través de un proceso de electrólisis, y por lo tanto el agua puede ser un contaminante en el gas producido. Si la reacción inversa en la ecuación (3.7) fuese favorable, la misma tendría lugar produciendo una disminución en la cantidad de Ni metálico, disminuyendo así el poder de almacenamiento del sistema.

Con el fin de elegir los reactivos adecuados para la ecuación (3.7), examinamos primero la adsorción de NiO sobre diferentes sitios de la lámina de grafeno. Los valores de las energías de adsorción se enumeran en la Tabla 3.4.5 para los sitios de adsorción

hollow, *top* y *bridge*, donde las energías de enlace resultan ser del orden de -0.9 eV . La molécula de Ni-O está orientada perpendicularmente a la superficie, con los átomos de Ni apuntando hacia la capa de grafeno. Un análisis de población Mulliken muestra que el átomo de Ni presenta una carga positiva de aprox. 0.5 au , mientras que el átomo de O tiene la carga opuesta y la capa de grafeno permanece prácticamente sin carga. Sobre la base de las pequeñas diferencias entre las energías de unión en los diferentes sitios de adsorción y teniendo en cuenta que para esta especie la barrera de difusión es $0,25 \text{ eV}$., se puede inferir que el decorado NiO es altamente móvil sobre la superficie.

Sitio	$E_{bind} [\text{eV}]$	$\Delta E_{bind}^h [\text{eV}]$	$d [\text{Å}]$	$q_{Ni} [a. u.]$	$q_O [a. u.]$
Top	-0,91	0,01	2,03	0,495	-0,456
Bridge	-0,87	0,05	2,02	0,496	-0,457
Hollow	-0,92	0,0	1,84	0,446	-0,481

Tabla 3.4.5. Energías de enlace E_{bind} sobre los diferentes sitios y diferencias de energía referidas al sitio *hollow*

ΔE_{bind}^h para la adsorción de NiO sobre grafeno. Distancias a la superficie de grafeno d y cargas de Mulliken q_x donde $x = Ni; O$.

Como el objetivo del presente análisis es el almacenamiento de hidrógeno, se determinó la capacidad de sistema óxido de níquel/grafeno con este propósito. Se consideró la adsorción de hasta cuatro moléculas de hidrógeno alrededor del decorado NiO. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4.6. Las magnitudes de las energías de enlace son inferiores a $0,04 \text{ eV}$, por lo que las moléculas de gas se desorberían inmediatamente a temperatura ambiente. Por lo tanto, se hace evidente que con el fin de permitir el almacenamiento de hidrógeno, es necesario reducir el decorado NiO a níquel metálico.

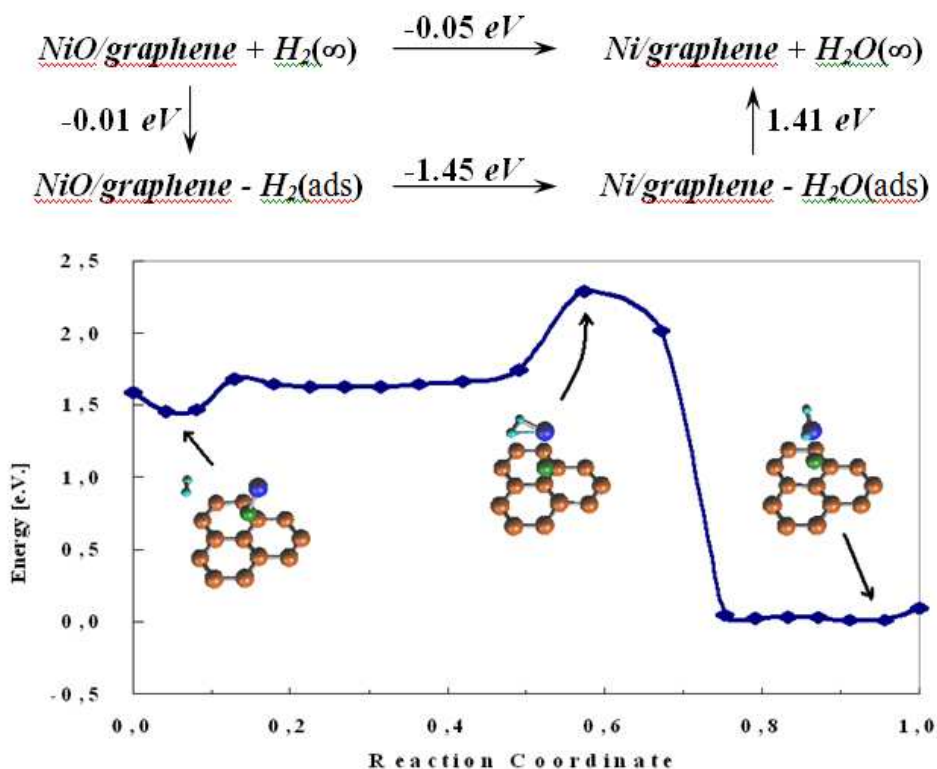
Número de moléculas de H ₂	$E_{bind}/H_2 (\text{eV})$
1	-0,01
2	-0,01
3	-0,04
4	-0,04

Tabla 3.4.6. Energía de enlace por molécula de hidrógeno E_{bind} / H_2 sobre NiO / grafeno .

3.4.3.2. Reacción de reducción NiO a Ni

Con el fin de analizar la energética de la reacción de reducción NiO / grafeno según la ecuación (3.7), ideamos el ciclo de Born-Haber esquematizado en la parte superior de la Figura 3.4.3. Allí, hemos descompuesto la reacción de reducción en tres etapas, a saber, la adsorción de hidrógeno en el sistema NiO / grafeno, la reducción del decorado a Ni metálico y la desorción de la molécula de agua resultante de la superficie. Se encontró que la reducción del decorado es energéticamente favorable, mientras que se espera que la contribución entrópica sea pequeña, ya que tanto los

reactivos como el producto presentan una molécula desorbida en la fase gaseosa. Por otra parte, sobre la base de los presentes cálculos se puede esperar que después de la reducción, el decorado de *Ni* no debe reoxidarse espontáneamente en presencia del agua, siendo relativamente estable. De hecho, la oxidación del átomo de *Ni* por el agua, con la formación de hidrógeno, asciende a un cambio de energía de 1,45 eV. Sin embargo, en el diagrama de la [Figura 3.4.3](#) se puede apreciar que la unión de agua al grafeno decorado con *Ni* es fuerte ($E_{bind} = -1.41 eV$), de modo que la presencia de agua se debe evitar de cualquier manera en el sistema de almacenamiento de hidrógeno.



[Figura 3.4.3.](#) (arriba) Ciclo de Born-Haber para la reducción de *NiO* a *Ni*. Cambios de energía termodinámicos involucrados en cada paso de la reacción; (abajo). Coordenada de reacción para la reacción de reducción de óxido de níquel a níquel metálico. Naranja: C; verde: Ni; cian: H; azul: O.

La reducción experimental del decorado de óxido de níquel a níquel se produce a 650 °C en la escala de tiempo de una hora [78], por lo que no se espera que esta reacción tenga una barrera de activación muy alta. A fin de comprobar este punto, se realizaron los cálculos DFT-NEB observados en la parte inferior de la [Figura 3.4.3](#) para determinar esta barrera de energía, obteniendo un valor de 0,83 eV, lo que confirma la expectativa anterior.

3.4.3.3. Adsorción de Ni sobre grafeno

La consideración de la energía de enlace de un átomo de *Ni* sobre diferentes sitios de adsorción del grafeno perfecto arroja los resultados recogidos en la [Tabla 3.4.7](#), donde se comprueba que el sitio más estable es el *hollow*, en concordancia con los resultados de la literatura [195, 196]. Sin embargo, las diferencias entre ellas son sólo ligeramente mayores que la energía térmica $k_B T$ a temperatura ambiente y la barrera para la difusión entre sitios *hollow* es de 0,3 eV., de modo que se puede afirmar que los átomos de níquel van a difundir fácilmente sobre la superficie, en estas condiciones. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios de Ni sobre grafeno y nanotubos que muestran que el Ni cae en la categoría de elementos con sitios de adsorción no fijos [195], con una barrera de energía para la migración inferior a 0,4 eV.

Sitio	E_{bind} [eV]	ΔE_{bind}^h [eV]	d [Å]	q [a. u.]
Top	-1,74	0,25	1,89	0,42
Bridge	-1,82	0,17	1,86	0,41
Hollow	-1,99	0,0	1,65	0,36

[Tabla 3.4.7](#). Energías de enlace E_{bind} para la adsorción de un solo átomo de níquel sobre diferentes sitios de la lámina de grafeno, y sus diferencias ΔE_{bind}^h referidas al enlace en un sitio *hollow*. También se listan las distancias al plano de grafeno d y la carga de Mulliken del níquel q .

La [Tabla 3.4.7](#) también muestra que la energía de enlace de Ni sobre grafeno es de aprox. 2 eV, por lo que los átomos de Ni están más fuertemente unidos a la superficie que el óxido considerado anteriormente. La baja barrera de difusión indica que los átomos de Ni tendrían una fuerte tendencia a formar aglomerados en la superficie. Por lo tanto, podrían ser necesarias algunas especies moleculares (como los polímeros) para mantenerlos dispersos sobre la misma. La misma tabla muestra la distancia de los adátomos de Ni a la superficie, lo que indica que los adátomos están más cerca de la superficie que en el caso en que están formando el óxido considerado arriba.

3.4.3.4. Capacidad de almacenamiento de hidrógeno del sistema grafeno/Ni

En esta sección consideramos primero las geometrías de la unidad grafeno/Ni que coordina diferentes números de moléculas de H_2 y luego pasamos a analizar la energética de las distintas configuraciones.

Aunque la ubicación más estable de los adátomos de *Ni* está en el sitio *hollow*, también analizamos el almacenamiento de hidrógeno sobre *Ni* adsorbido en *top*, por razones que serán evidentes a continuación.

Las Figuras 3.4.4 y 3.4.5 muestran las geometrías de equilibrio obtenidas mediante CG correspondientes a la coordinación del adátomo Ni (adsorbido en los sitios *hollow* y *top*, respectivamente) con distintos números de moléculas de hidrógeno. Allí, se puede observar que ambos decorados *Ni* pueden coordinar hasta cinco moléculas de hidrógeno. En el caso de una sola molécula adsorbida, se encuentra que se adsorbe en ambos casos sobre el adátomo de Ni, quedando paralela a la superficie. Sin embargo, la adsorción se vuelve muy diferente cuando se aumenta el número de moléculas. En el caso de Ni *hollow*, una molécula permanece adsorbida en *top* sobre el átomo de Ni, y las adicionales se distribuyen alrededor del átomo metálico.

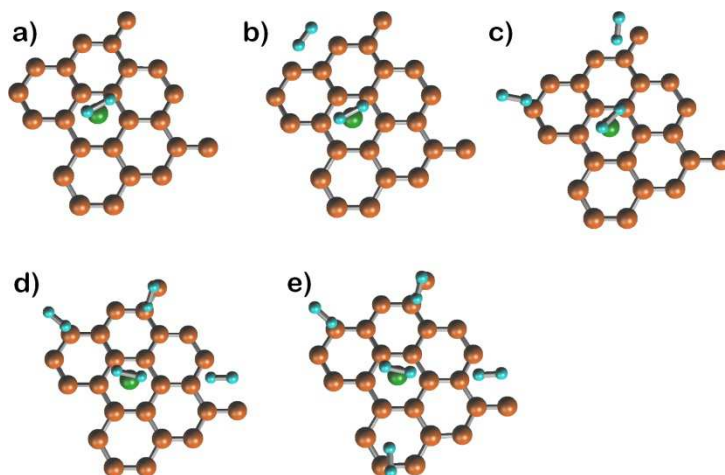


Figura 3.4.4. Adsorción de hidrógeno sobre *Ni*/grafeno, en el caso donde el Ni se encuentra adsorbido en *hollow*. Casos de a) una, b) dos, c) tres, d) cuatro, y e) cinco moléculas de H_2 . Sólo la primera molécula de H_2 tiene una energía de $-1.21 eV$, mientras que las otras se alejan del Ni con energías de enlace de $-0.03 eV$. Naranja: C; verde: Ni; cian: H.

Por otro lado, la adición de más moléculas de hidrógeno sobre el Ni que se encuentra adsorbido en *top*, resulta en situaciones equivalentes para las moléculas de H_2 en los casos de $n_{H_2} = 2$ y $n_{H_2} = 3$. Para $n_{H_2} = 4$, un adsorbato de H_2 central está rodeado por otras tres moléculas de H_2 , de manera similar a la situación de Ni *hollow*, pero las tres moléculas periféricas de H_2 ahora están mucho más cerca al átomo central de Ni. Para $n_{H_2} = 5$, las tres moléculas periféricas de H_2 se mantienen, pero las otras dos moléculas se adsorben en posiciones equivalentes, definiendo junto con el átomo de Ni un plano perpendicular a la superficie.

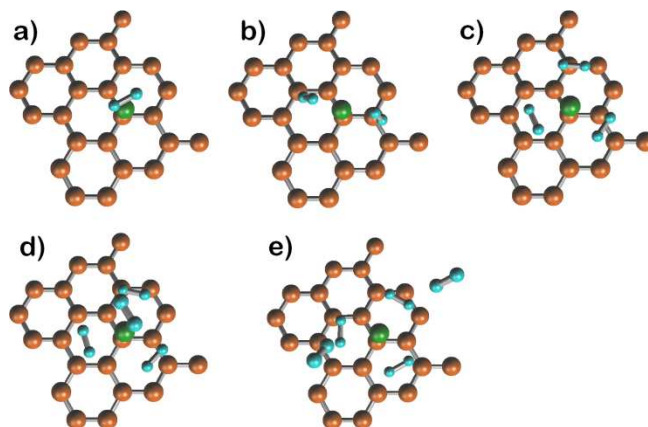


Figura 3.4.5. Adsorción de hidrógeno sobre *Ni/grafeno*, en el caso donde el Ni se encuentra adsorbido en *top*. Casos de a) una, b) dos, c) tres, d) cuatro, y e) cinco moléculas de H_2 . Este caso presenta la mejor coordinación de las moléculas de H_2 con energías de enlace mejoradas respecto del caso *hollow*. Naranja: C; verde: Ni; cian: H.

En cuanto a las energías de enlace, la Tabla 3.4.8 muestra que la adsorción de una sola molécula de H_2 tiene la misma energía de enlace en decorados *hollow* y *top*.

Número de H_2	Ni adsorbido en “hollow”			Ni adsorbido en “top”		
	$\overline{E}_{ads}/H_2 (eV)$	$E_{ads} (eV)$	Carga de Ni (u.a.)	$\overline{E}_{ads}/H_2 (eV)$	$E_{ads} (eV)$	Carga de Ni (u.a.)
1	-1,21	-1,21	+0,060	-1,21	-1,21	+0,112
2	-0,61	-1,21	+0,042	-0,75	-0,75	-0,224
		-0,03			-0,75	
3	-0,42	-1,21	+0,032	-0,61	-0,61	-0,630
		-0,03			-0,61	
		-0,03			-0,61	
4	-0,33	-1,21	+0,006	-0,47	-0,61	-0,644
		-0,03			-0,61	
		-0,03			-0,61	
		-0,03			-0,33	
5	-0,26	-1,21	-0,022	-0,45	-0,61	-0,648
		-0,03			-0,61	
		-0,03			-0,61	
		-0,03			-0,25	
		-0,03			-0,25	

Tabla 3.4.8. Número de moléculas de hidrógeno adsorbidas sobre una lámina *Ni/grafeno*. Se considera el decorado monoatómico de Ni adsorbido en sitios *hollow* (izquierda) y *top* (derecha) de la lámina de grafeno.

Como se ha señalado anteriormente, debido a las pequeñas diferencias de energía de enlace entre los diferentes sitios de adsorción, el decorado de Ni puede difundir fácilmente sobre la superficie de grafeno. Puesto que la adición de moléculas de hidrógeno produce cambios importantes en la energía del sistema, es plausible que si la superficie se encontrase bajo presión de hidrógeno, el decorado de Ni se movería desde el sitio *hollow* al *top*, porque este último estado se convertiría en el que tiene menor energía. Esta es la razón por la cual hemos analizado ambos casos, la adsorción de hidrógeno sobre adsorbatos de Ni en *hollow* y *top*. En cuanto a la adsorción de Ni en el sitio *bridge*, se encontró que esta posición es inestable durante la adsorción de dos moléculas de hidrógeno.

Los valores promedio de energía de enlace por molécula $\overline{E_{ads}}$ en sitios *hollow* y *top* se reportan en la segunda y quinta columnas de la [Tabla 3.4.8](#), respectivamente, en los que se comprueba que las configuraciones con varias moléculas de hidrógeno adsorbidas son más estables en el adsorbato de Ni *top*. Mientras que las energías de enlace separadas para las diferentes moléculas de hidrógeno no pueden calcularse, puede ser interesante para estimar cómo la presencia de algunas moléculas de hidrógeno afecta a las restantes. Esto puede ser importante para el almacenamiento de hidrógeno a diferentes presiones, ya que la presión del sistema determina el potencial químico de las moléculas adsorbidas, y la energía media por molécula puede no ser la cantidad apropiada para estimar la capacidad de almacenamiento. Con este propósito, hemos realizado cálculos donde se congeló la geometría del sistema y se borraron los conjuntos de moléculas de hidrógeno equivalentes. Los cambios de energía correspondientes a la supresión de las moléculas equivalentes se dan en la [Tabla 3.4.8](#). Por ejemplo, la configuración de Ni *top* con $n_{H_2} = 4$ involucra dos tipos de moléculas de hidrógeno adsorbidas (véase la [Figura 3.4.5d](#)): un conjunto de tres moléculas equivalentes que rodean al decorado de Ni más una adsorbida en *top* sobre el átomo de Ni. Por lo tanto, se puede ver en la tabla que, aunque la energía de enlace media es de -0,47 eV, la molécula adsorbida en Ni *top* tiene una energía de unión (-0,33 eV), considerablemente menor que las que rodean el átomo de Ni (-0,61 eV). La situación es aún más dramática para las $n_{H_2} = 4$ moléculas adsorbidas sobre Ni *hollow*, donde se encontró que sólo una molécula se une adecuadamente al átomo de Ni (-1,21 eV), mientras que las otras tres muestran una interacción muy pequeña (-0,03 eV). La situación energética de otros números n_{H_2} también se detalla en la [Tabla 3.4.8](#).

El enlace más fuerte observado de las moléculas de hidrógeno sobre Ni *top* está en acuerdo cualitativo con el principio de "conservación de órdenes de enlace". Una menor coordinación con la lámina conduce a una unión más grande con las moléculas adsorbidas. El análisis de cargas atómicas de Mulliken, también dadas en la [Tabla 3.4.8](#), muestra que la fuerte unión de las moléculas de hidrógeno al átomo de Ni está relacionada con una mayor transferencia de carga para el átomo de Ni.

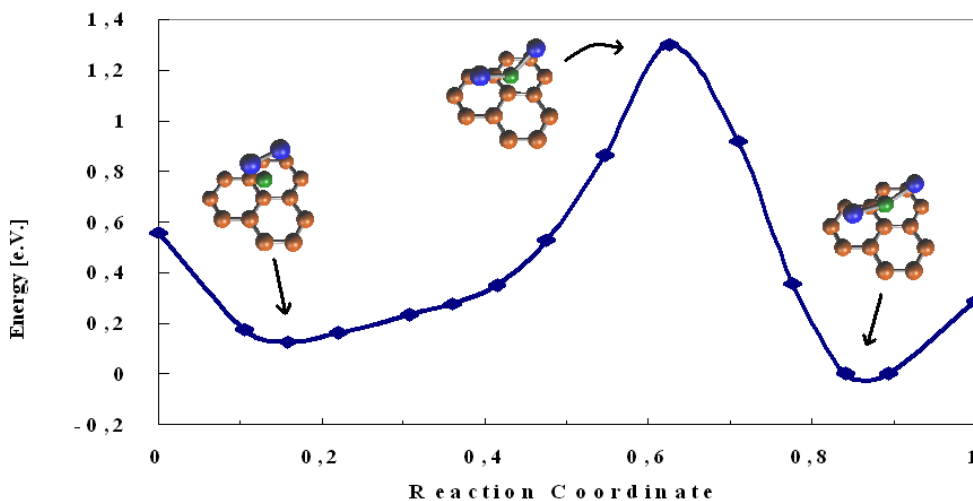
También se analizó el almacenamiento de hidrógeno sobre una capa de grafeno decorado con Ni sobre ambos lados, en algunas corridas de prueba. En el caso de la adsorción de cinco moléculas de hidrógeno sobre Ni adsorbido a cada lado de la lámina de grafeno, se encontró que la energía de enlace aumentó en 0,05 eV, lo cual es indistinguible con los resultados anteriores, donde consideramos la adsorción sobre un solo lado de la superficie.

3.4.3.5. La posibilidad de formación de hidruro

Como hemos visto anteriormente en la [Figura 3.4.2](#), la interacción de un solo átomo de Ni con hidrógeno en fase gaseosa conduce a la formación de un hidruro (disociación de la molécula de hidrógeno). Del mismo modo, la adsorción de una sola molécula de hidrógeno sobre un decorado de Ti en una hoja de grafeno [70], también conduce a la formación de hidruro. Por esta razón, se decidió investigar esta posibilidad en el caso de los presentes decorados de níquel. Cuando la estructura de NiH_2 mostrada en la parte superior izquierda de la [Figura 3.4.2](#) se pone en contacto con la capa de grafeno, los átomos de hidrógeno separados se recombinan de forma espontánea para producir un adsorbato de hidrógeno molecular, como los que ya se han informado en las [Figuras 3.4.4a](#) y [3.4.5a](#), que muestran que la formación de hidruro no ocurre en el presente sistema. Estos resultados también pueden interpretarse en términos de consideraciones sobre el orden de enlace, como discutiéramos más arriba.

3.4.3.6. Decorado de Ni interactuando con oxígeno e hidrógeno

Analizamos ahora la posibilidad de adsorción disociativa de una molécula de oxígeno sobre un decorado monoatómico de Ni. La [Figura 3.4.6](#) muestra la coordenada de reacción para esta reacción, la cual presenta una barrera de energía relativamente grande, $E_b = 1.2 \text{ eV}$.



[Figura 3.4.6](#). Coordenada de reacción para la reacción de disociación del O_2 sobre Ni /grafeno. Naranja: C; verde: Ni; azul: O.

De acuerdo a la “teoría de velocidades absolutas de reacción” [197], esta reacción debería presentar una cinética lenta, demandando un tiempo τ del orden de tres años para que la misma ocurra a temperatura ambiente. Esta estimación fue realizada utilizando la ecuación:

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp(-E_b/k_B T) \quad (3.8)$$

y considerando ν del orden de 10^{12} Hz .

Dado que tanto las moléculas de hidrógeno como las de oxígeno pueden estar presentes en la fase gaseosa, es posible que puedan competir por la adsorción sobre el decorado de Ni. Con el fin de estudiar esta competencia, se calculó la energía de desplazamiento de oxígeno que corresponde a la energía requerida para reemplazar el átomo de oxígeno adsorbido por n_{H_2} moléculas de hidrógeno adsorbidas.

Esta energía de desplazamiento se calcula de acuerdo con:

$$\Delta E_{dis} = E_{O_2}(\infty) + E_{Ni,G}(n_{H_2}, 0) - E_{Ni,G}(0, 1) - n_{H_2} E_{H_2}(\infty) \quad (3.9)$$

donde $E_{Ni,G}(n_{H_2}, n_{O_2})$ denota la energía mínima del sistema grafeno/Ni en presencia de n_{H_2} moléculas de hidrógeno y n_{O_2} moléculas de oxígeno, $E_{O_2}(\infty)$ y $E_{H_2}(\infty)$ son las energías de las moléculas de oxígeno e hidrógeno no interactuantes, respectivamente. Los resultados para ΔE_{dis} considerando diferentes números de moléculas de hidrógeno, se muestran en la [Tabla 3.4.9](#), donde se encuentra que, en todos los casos, el reemplazo de oxígeno por hidrógeno es impedido energéticamente.

Número de moléculas de H ₂	ΔE_{dis} [eV]	ΔE_{ad-H_2} [eV]	ΔE_{ad-O_2} [eV]
1	2,40	-0,02	-2,44
2	2,09	-0,03	-2,06
3	1,78	-0,02	-1,85
4	1,74	-0,02	-1,84
5	1,69	-0,03	-1,82

Tabla 3.4.9. ΔE_{dis} Energía de desplazamiento de oxígeno, correspondiente a la energía requerida para reemplazar una molécula de oxígeno adsorbida por n_{H_2} moléculas de hidrógeno adsorbidas. ΔE_{ad-H_2} es la energía de adsorción (por átomo de hidrógeno) de especies de hidrógeno sobre una superficie donde una molécula de oxígeno ya está adsorbida sobre el átomo de Ni. ΔE_{ad-O_2} es energía de enlace de la molécula de oxígeno sobre la superficie, donde n_{H_2} moléculas de hidrógeno ya están adsorbidas sobre el átomo de Ni.

Puesto que este reemplazo no aparece como viable, también se calculó, como una alternativa, la energía de adsorción (por molécula de hidrógeno) de las especies de

hidrógeno sobre una superficie donde una molécula de oxígeno se encuentra ya adsorbida sobre el átomo de Ni. Las geometrías obtenidas se exhiben en la [Figura 3.4.7](#), y la energía de adsorción por molécula de hidrógeno fue calculada de acuerdo a:

$$\Delta E_{ad-H_2} = (E_{Ni,G}(n_{H_2}, 1) - E_{Ni,G}(0, 1) - n_{H_2} E_{H_2}(\infty)) / n_{H_2} \quad (3.10)$$

donde $E_{Ni,G}(n_{H_2}, n_{O_2})$ se define más arriba. Estos resultados se muestran en la segunda columna de la [Tabla 3.4.9](#), donde se encuentra que una sola molécula de oxígeno adsorbida bloquea fuertemente la adsorción de hidrógeno.

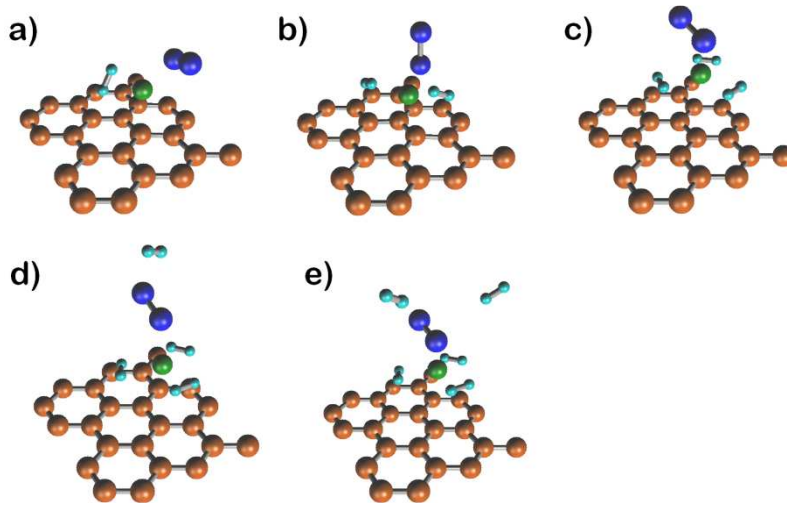


Figura 3.4.7. Competencia entre la adsorción de hidrógeno y la de oxígeno sobre la lámina decorada. Consideramos el caso de Ni *top*, con una molécula de O₂ y a) una, b) dos, c) tres, d) cuatro, y e) cinco moléculas de H₂. Naranja: C; verde: Ni; cian: H; azul: O.

La desestabilización de la molécula de oxígeno por la presencia de moléculas de hidrógeno adsorbidas puede, en cambio, obtenerse por el cálculo de la diferencia de energía:

$$\Delta E_{ad-O_2} = E_{Ni,G}(n_{H_2}, 1) - E_{Ni,G}(n_{H_2}, 0) - E_{O_2}(\infty) \quad (3.11)$$

ΔE_{ad-O_2} se muestra para diferentes configuraciones del sistema, en la tercera columna de la [Tabla 3.4.9](#), donde se halla que la adición de distintos números de moléculas de hidrógeno produce una caída en la magnitud de las energías de enlace de las moléculas de oxígeno, que pueden ascender hasta 0,6 eV. De cualquier manera, las moléculas de oxígeno son adsorbidas fuertemente sobre la superficie aún en presencia de cinco moléculas de hidrógeno, con una energía de enlace de 1,82 eV.

De acuerdo a la discusión previa en esta sección, descubrimos que el oxígeno es un fuerte interferente para la adsorción de hidrógeno, bajo condiciones normales. Sin embargo, la naturaleza distinta de enlace entre el Ni y los dos adsorbatos competidores

puede ser aprovechada para favorecer al hidrógeno mediante el uso de algún dispositivo externo. De hecho, de la [Tabla 3.4.9](#) se desprende que las moléculas de hidrógeno transfieren carga al decorado de Ni. Por el contrario, las especies de oxígeno son electronegativas, retirando electrones del metal. A este respecto, vale mencionar el efecto importante que un campo eléctrico externo podría producir sobre los adsorbatos. Z. M. Ao et al [\[191, 192\]](#) han demostrado recientemente que la aplicación de un campo eléctrico perpendicular puede incluso actuar como catalizador de la adsorción disociativa de hidrógeno sobre un grafeno prístino dopado de nitrógeno. Así, la aplicación de un campo externo podría ser una alternativa para favorecer la adsorción selectiva de hidrógeno.

3.4.4. Adsorción competitiva. Simulaciones de Dinámica Molecular

Para analizar la interferencia de oxígeno en materiales de almacenamiento de hidrógeno, se desarrolló un nuevo modelo basado en la isoterma de adsorción competitiva entre los dos gases, con parámetros ajustados a partir de simulaciones de dinámica molecular. El modelo se aplica a un sistema que consiste en láminas de grafeno separadas por diferentes distancias. Para una mezcla en fase gaseosa de hidrógeno (99,9%) y oxígeno (0,1%) que interactúa con grafito poroso de 6,5 Å de separación entre sus láminas (tamaño óptimo para almacenamiento de hidrógeno), se puede observar que después de 50 ciclos de carga/descarga, el bloqueo de los sitios activos del material es de ~10%, debido a la contaminación progresiva del sistema por oxígeno. El modelo que se presenta aquí se puede extender fácilmente a otros sistemas de interés, que incluyen otras especies de bloqueo y otros materiales adsorbentes.

3.4.4.1. Almacenamiento de hidrógeno

Con el fin de optimizar el tamaño de poro de grafito para el almacenamiento de hidrógeno, primero realizamos simulaciones de dinámica molecular a 300 K para la absorción de hidrógeno en el sistema, teniendo en cuenta los tamaños de poro dentro de un rango $[5.5 \text{ \AA}, 10 \text{ \AA}]$. La razón para el límite inferior es que, por debajo de este tamaño, se encontró que el hidrógeno era incapaz de penetrar en las capas de grafito. El límite superior corresponde a la formación de dos capas de adsorción, una a cada lado del poro y no se espera ninguna interacción directa entre las paredes y moléculas adicionales añadidas. Como veremos más adelante, el exceso de hidrógeno adsorbido en realidad alcanza un límite alrededor de 6.5-7 Å y disminuye para los poros mayores. La [Figura 3.4.1](#) muestra las isotermas de adsorción en exceso de hidrógeno como función de la presión de hidrógeno aplicada. El almacenamiento máximo observado es de 0,5% en peso, similar a los valores obtenidos típicamente para el grafito. Con el

aumento del tamaño de poro, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno mejora hasta que el tamaño de poro óptimo es de 6,5 Å, siendo reducido para anchos de poro mayores. Se consigue la respuesta más eficiente para el grafito con poros de 6,5 Å, que puede almacenar hasta aprox. 2,25% en peso en exceso a 300 bar de presión. Esto está de acuerdo con estudios teóricos y experimentales anteriores [189, 190, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206].

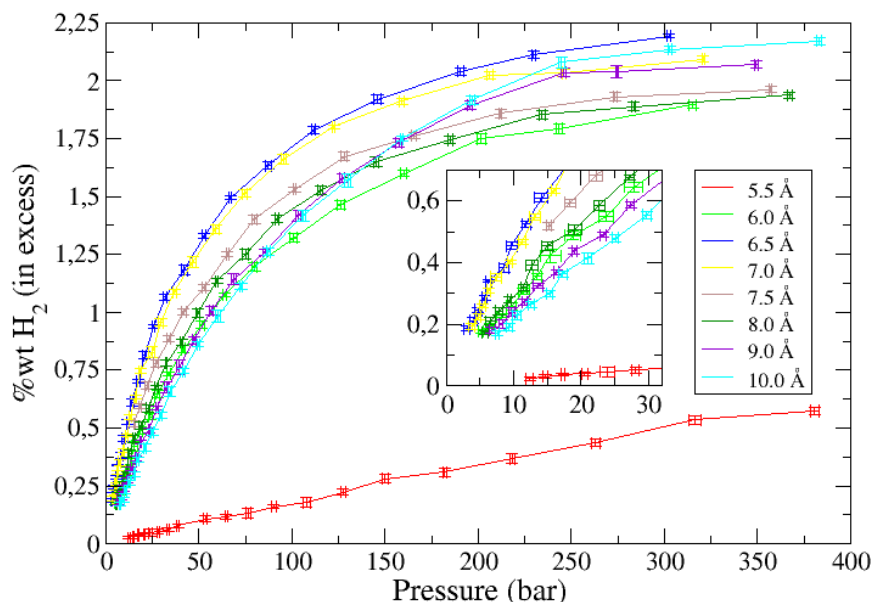


Figura 3.4.1. Isothermas de absorción en exceso para H_2 a 300 K en poros de grafito idealizados de diferentes tamaños. Recuadro interno: magnificación en el rango de 0 a 30 bar, que corresponde a los 0 a 0,7% en peso H_2 en exceso.

En particular, los anchos de poro de 9,0 y 10,0 Å presentan curvas con un aumento pronunciado de adsorción a los 150 bar, mientras que a bajas presiones las pendientes de estas curvas siguen siendo inferiores a los observados en los poros más pequeños. Este efecto se puede observar en el recuadro inserto en la Figura 3.4.1. Mientras que en el poro de 5,5 Å, la pendiente de la isoterma es de 0,0024% en peso_ H_2 /bar, el poro óptimo para la adsorción de hidrógeno (6,5 Å) presenta una pendiente de 0,023% en peso_ H_2 /bar (un orden de magnitud mayor), y en el poro de 10,0 Å cae a 0,015% en peso_ H_2 /bar.

La Figura 3.4.2 muestra la curva para densidades locales de hidrógeno como función de la distancia desde el centro del poro. Al aumentar el tamaño de poro desde 5,5 Å hasta 6,5 Å, la curva se hace más alta y más ancha, un hecho que está de acuerdo con el aumento de la capacidad de almacenamiento observada en la Figura 3.4.1. En el caso de los tamaños de poro de 7,0 Å y 7,5 Å, las curvas disminuyen de altura y aumentan su ancho. Para los poros de 9,0 y 10,0 Å, las curvas de densidad de hidrógeno muestran claramente dos picos, indicando la formación de bicapas.

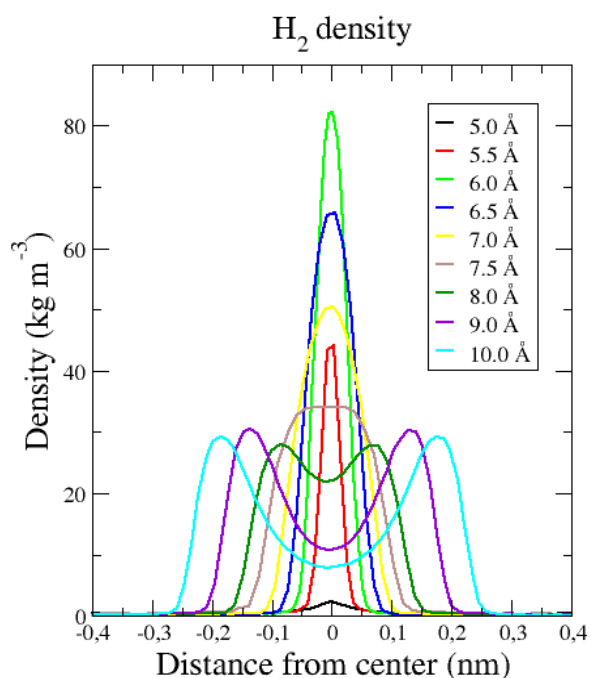
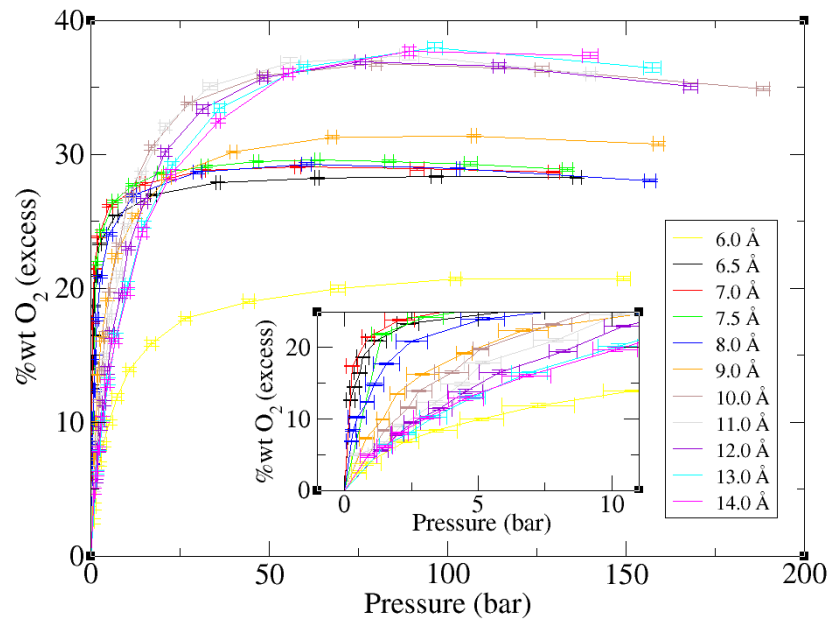


Figura 3.4.2. Variación de la densidad local de H₂ dentro de diferentes poros de grafito, a 300 K. Los tamaños de poro están dados en la leyenda interna de la figura.

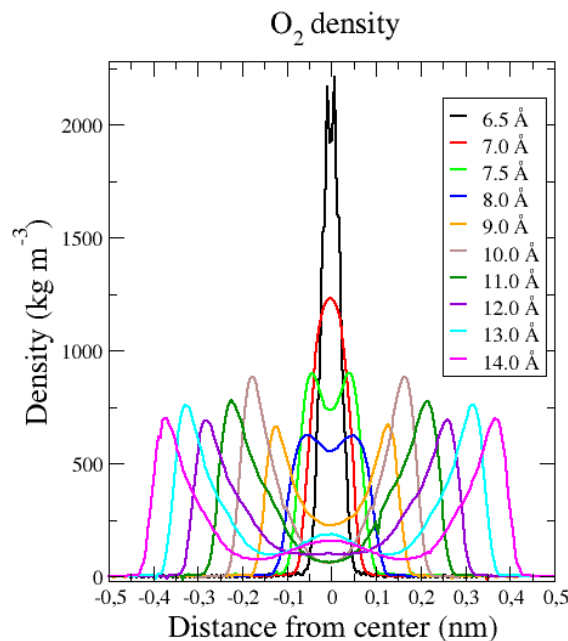
3.4.4.2. Adsorción de oxígeno

En secciones anteriores se mostraron, en el caso de decorados metálicos sobre grafeno, resultados teóricos donde encontramos que el interferente principal para el almacenamiento de hidrógeno es el oxígeno [70, 158, 187], debido al hecho de que esta molécula compite por los mismos sitios de adsorción, pero con una unión más fuerte. Por esta razón, también hemos estudiado la adsorción de oxígeno en grafito poroso. En el caso de la molécula de oxígeno, también consideramos poros en el rango [5.5 Å, 14.0 Å]. Las razones para esta elección son las mismas que se discutieron anteriormente para el caso del hidrógeno. A partir de estas simulaciones, se encontró que el oxígeno es incapaz de penetrar en los poros de 5.5 Å, en las condiciones de simulación. La Figura 3.4.3. muestra las isothermas de adsorción de oxígeno. En el caso de los poros de 6,0 Å, la pendiente de la curva de isoterma es de 2,9% en peso_O₂/bar, saturándose al 20% de exceso en peso en O₂ a aprox. 100 bar. En el rango de 6,5 a 7,5 Å, las curvas de adsorción muestran una pendiente relativamente alta a presiones bajas, del orden de 7-8% en peso_O₂/bar, llegando a la región de saturación a presiones cercanas a 40 bar y mostrando capacidades de almacenamiento de 30% en peso de O₂. Los poros de grafito de 8,0 y 9,0 Å presentan curvas de adsorción con un comportamiento de transición entre los poros más pequeños y los mayores, y pendientes de aprox. 5% en peso_O₂/bar. Por otro lado, el grafito con poros más anchos en el intervalo de 10,0 a 14,0 Å, exhibe las menores pendientes a presiones más bajas (2,5% en peso_O₂/bar en promedio), alcanzando la saturación a presiones mayores, aprox. 60

bar. En este caso la cantidad en exceso de O₂ es del 35% en peso, es decir, más grande que antes.



La comparación entre los grupos previamente diferenciados de curvas, es análoga al caso del hidrógeno que ya hemos examinado. Como se muestra en la Figura 3.4.4, a partir de las separaciones de 8,0 y 9,0 Å, se forma una doble capa de oxígeno absorbido entre las láminas de grafito; y a partir de los poros de 13,0 y 14,0 Å, comienza la formación de una tercera capa de absorción.



3.4.4.3. Almacenamiento de hidrógeno como función del número de ciclos

Las curvas de absorción de hidrógeno y oxígeno correspondientes a los poros de 6,5 Å y 10 Å, fueron ajustados a isothermas de Langmuir, resultando en los valores de α_{H_2} y α_{O_2} reportados en la [Tabla 3.4.1](#).

	α_{H_2} [1/bar]	α_{O_2} [1/bar]
6,5 Å	0,021	2,478
10,0 Å	0,037	1,214

Tabla 3.4.1. Parámetros de Langmuir α_{H_2} y α_{O_2} , ajustados a partir de las simulaciones de dinámica molecular, para dos tamaños de poro diferentes.

Fue elegido el ancho de poro de 6.5 Å, debido al hecho que éste es el tamaño óptimo para la capacidad de almacenamiento de hidrógeno ([Figura 3.4.1](#)). En particular, este tamaño de poro es el que presenta las curvas de isothermas más pronunciadas para la región de bajas presiones de oxígeno, tal como se observa en la [Figura 3.4.3](#). Por otro lado, el poro de 10 Å corresponde al mayor tamaño de poro estudiado para el hidrógeno, en el cual se forma la doble capa de absorción y donde es menor la pendiente de la curva de oxígeno para bajas presiones.

A partir de los valores de α_{H_2} y α_{O_2} reportados en la [Tabla 3.4.1](#) y utilizando la

ecuación (2.11) para obtener $\frac{n_{H_2}^s}{n_{O_2}^s} = \frac{\alpha_{H_2} P_{H_2}}{\alpha_{O_2} P_{O_2}} = \frac{\alpha_{H_2} n_{H_2}^g}{\alpha_{O_2} n_{O_2}^g}$, vemos que la fase absorbida se

enriquecerá en oxígeno por un factor cercano a 50-100 respecto de la mezcla de gases, dependiendo del tamaño de poro.

Con esta información, y el modelo presentado en la Sección 2.2, se calcula el enriquecimiento de oxígeno por el adsorbente, como función del número de ciclos de carga/descarga.

Los resultados se exhiben en la [Figura 3.4.5](#) para diferentes purezas de la mezcla de hidrógeno entrante, a saber $\gamma_{H_2} = 95\%, 99\%, 99.9\%$.

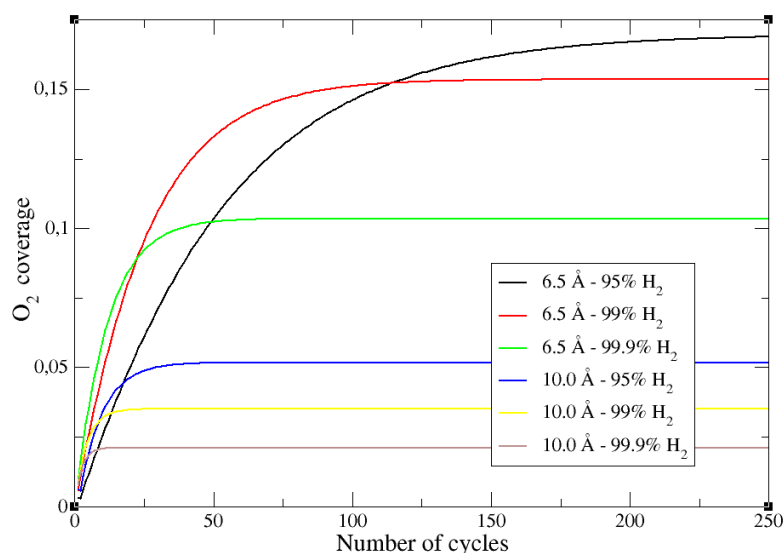


Figura 3.4.5. Cambio de la capacidad de almacenamiento en exceso de hidrógeno como función del número de ciclos de carga/descarga. Las purzas de hidrógeno de las mezclas con oxígeno introducidas en el dispositivo de almacenamiento, se reportan en la leyenda interna.

Para el tamaño de poro óptimo para absorción de hidrógeno (6,5 Å) y una pureza del gas de entrada de 99,9%, alrededor del 10% de los sitios de adsorción se ven bloqueados por oxígeno, después de aproximadamente 50 ciclos. En contraste, en el caso de los poros de 10,0 Å y para la misma pureza del gas de carga, el bloqueo limitante por oxígeno cae a aprox. un 2%. Aunque suene paradójico que los poros más adecuados para almacenar el hidrógeno se bloquean más fácilmente por el oxígeno, la razón de este comportamiento se encuentra en el parámetro de Langmuir, α . A bajas presiones, que son las condiciones operativas del oxígeno en el sistema actual, este parámetro determina la pendiente de las isothermas, favoreciendo así la absorción de oxígeno según los valores indicados en la Tabla 3.4.1. La situación empeora para el suministro de hidrógeno de baja pureza, donde la obstrucción de oxígeno puede alcanzar valores tan grandes como 15% y 17%, en el caso de 99% y 95% de pureza de hidrógeno, respectivamente, teniendo en cuenta los anchos de poro de 6,5 Å del absorbente. Mientras que para el presente sistema, el bloqueo de oxígeno aparece como un obstáculo menor, este efecto podría ser crítico en otros materiales, tales como aquellos en los que se ha propuesto la decoración con metales de transición como una manera de mejorar el almacenamiento de hidrógeno en materiales carbonosos.

4. CONCLUSIONES

4.1. Estudios de factibilidad

4.1.1. *Prospectiva de hidrógeno en Argentina*

El desarrollo de esta tesis comienza con un trabajo de prospectiva de hidrógeno en Argentina, como aporte a un esquema de planificación estratégica en el sector energético. Para ello, se expusieron seis objetivos diferentes para el año 2060 de sustitución progresiva de gas natural por hidrógeno, todos a través de mezclas de ambos gases para formar el combustible limpio híbrido, H₂ + Gas Natural (HGN). Fueron considerados los tipos de escenarios Business as Usual (BAU) como escenario Baseline y URE –Uso Racional de la Energía– como escenario Structural (STR). Todos los escenarios alternativos se desarrollaron estableciendo objetivos para el año 2060, en relación con diferentes porcentajes de H₂ en mezclas de HGN, realizadas en la red de distribución de gas natural de Argentina, en el caso de la Sustitución Completa; o por medio de gasoductos virtuales o reales de hidrógeno puro, con mezclas posteriores en las estaciones de GNC, en el caso de Sustitución en Transporte.

Se plantearon cuatro escenarios alternativos de tipo Baseline. Dos escenarios de Sustitución en Transporte: cortes de 20% (HNG20T) y 50% V/V de H₂ en gas natural (HNG50T) para el sector de transporte por carretera; y otros dos escenarios de Sustitución Completa: uno que extiende el corte de 20% V/V de H₂ para todos los sectores que dependen de gas natural (HNG20F) y otro que alcanza un corte de 20% de H₂ para todos los sectores y 50% de H₂ sólo para el sector transporte (HNG20F-50T). Desde el lado del escenario Structural, se plantearon otros dos escenarios de Sustitución Completa: 50% de H₂ (HNG50F) y 100% de H₂ en Gas Natural Distribuido (HNG100F), a partir de una evolución lineal progresiva de los cortes en el año 2015, como punto de referencia.

Se encuentra una posición estratégica para el hidrógeno ligado a su producción a partir de fuentes renovables, lo que permitiría un uso más racional del gas natural y el fomento de la generación distribuida de energía. Como resumen, se puede afirmar que HNG20T y HNG50T son escenarios *posibles* y *probables*, teniendo en cuenta la sustitución de GNC con hidrógeno producido únicamente a partir de la energía eólica. Como beneficios ambientales, desglosando los escenarios de Sustitución en Transporte por tipo de vehículo, se encontró que mientras que en el escenario HNG20T (o en HNG20F), las emisiones de GEI continúan aumentando linealmente con el tiempo, en HNG50T (o en HNG20F-50T) las emisiones debido al transporte GNC por carretera pueden ser estabilizadas hacia el 2060. Los otros dos escenarios HNG50F y HNG100F serían *imposibles* desde un punto de vista técnico, ya que consideramos sólo la energía eólica para la producción de hidrógeno. Son considerados como horizontes *deseables*,

fuera de los márgenes de posibilidad para alcanzar las metas establecidas en dichos escenarios.

4.1.2. Potencial de producción de hidrógeno renovable en Argentina

Como paso siguiente de la tesis, se presenta un trabajo inédito, que consistió en realizar un análisis detallado del potencial de producción de hidrógeno en la República Argentina a partir de las tres principales fuentes renovables (energía eólica, energía solar y biomasa) en Argentina. En otras palabras, se construyó el mapa del hidrógeno para Argentina. Esta investigación pone de relieve que cada una de las provincias del país tiene, al menos, un departamento en donde el potencial de producción de hidrógeno renovable supera 10 veces sus necesidades de consumo de combustible. Argentina podría producir casi 1.000 millones de toneladas métricas anuales de hidrógeno a partir de energía solar, eólica y biomasa. Este es el mismo potencial que el estimado para los Estados Unidos [139], un país que tiene una superficie 3,5 veces más grande que Argentina.

Además, utilizando sólo el 10% de las tierras aptas para proyectos de energía renovable, el potencial de muchos departamentos, distribuidos en todo el país, sería suficiente para reemplazar el volumen total de importación de combustibles de Argentina para el transporte, o el requerimiento de hidrógeno para generar GNC plus (GNC con 20% V/V de hidrógeno), para la planta automotriz total que consume actualmente GNC en país. Como ya se ha mencionado antes, Argentina tiene una de las más extensas redes de tuberías de gas natural en el mundo. Por lo tanto, es interesante considerar la posibilidad de utilizar esta infraestructura para el almacenamiento de hidrógeno y su transporte.

Los resultados señalados prevén un escenario óptimo para una futura economía del hidrógeno en Argentina. Esto requerirá una inversión financiera de los sectores público y privado para el desarrollo de proyectos de energía sostenible y la implementación de una infraestructura adecuada para el uso del hidrógeno como vector energético en el sector transporte. La distribución geoespacial de los recursos renovables disponibles en Argentina implica también una gran oportunidad para el avance de la generación distribuida en las políticas energéticas, lo que significa una mayor descentralización, redistribución, autosuficiencia y democratización del sistema de energía y, como consecuencia directa, una mayor regionalización de la producción y la economía [183].

4.1.3. Costos de Producción y delivery de hidrógeno eólico en Córdoba, Argentina

Como tercera etapa de la tesis, se plantea un análisis del recurso y de factibilidad económica para la producción y *delivery* de hidrógeno eólico en la provincia de Córdoba, Argentina. Teniendo en cuenta el gran desarrollo de la infraestructura de GNC en la provincia, el presente estudio estimó la cantidad de hidrógeno necesaria para hacer cortes al 20% V/V con GNC, como paso preliminar para una transición gradual hacia una economía basada en el hidrógeno. Luego, se estimó el costo de *delivery* del hidrógeno producido a partir de una planta central eólica, instalada en la mejor zona de potencial eólico de la provincia. Se construyó y utilizó un mapa de hidrógeno eólico mejorado. Esto resultó indispensable para dimensionar la planta central eólica y establecer su capacidad instalada óptima capaz de producir la cantidad necesaria de hidrógeno establecida antes, con el fin de generar la mezcla HGNC para la provincia. Los gastos de *delivery* de hidrógeno fueron estimados considerando gasoductos virtuales.

El potencial de producción anual de hidrógeno eólico en la mejor zona de la provincia, dentro del departamento Río Cuarto, es de 120 Toneladas anuales de H₂, por cada 2,1 MW de turbinas eólicas instalados. Para suministrar las hipotéticas futuras mezclas de HGNC al 20% V/V de hidrógeno en las estaciones de GNC, la demanda de hidrógeno sería de aproximadamente 5.900 toneladas anuales de H₂ en toda la provincia. Esta cantidad podría ser proporcionada por una granja que tenga 50 aerogeneradores IWP-83, con una potencia eólica total instalada de 105 MW. Mientras que el costo estimado de *delivery* de hidrógeno para la provincia de Córdoba resultó ser de 1,15 USD/kg H₂, el costo total de hidrógeno (incluyendo la producción) se estimó en 9,41 USD/kg H₂, es decir, casi el doble del costo equivalente de combustibles líquidos (2,48 USD/litro eq. de gasolina vs 1,42 USD/litro real de gasolina). El costo de la mezcla HGNC aparece como casi independiente del costo de electricidad eólica, ya que su costo oscila entre 0,53 y 0,60 USD/Nm³ para los valores extremos del segundo [184, 186].

4.2. Estudios de almacenamiento de hidrógeno

4.2.1. Interferencia del oxígeno en la adsorción de hidrógeno sobre sistemas grafíticos dopados con metales

Hasta aquí hemos presentado resúmenes, conclusiones y consideraciones finales de los trabajos vinculados a la Factibilidad del hidrógeno como vector energético y combustible en Argentina, producido a partir de energías renovables. El otro cuello de botella abordado en esta tesis, para el desarrollo de una economía de hidrógeno en

Argentina y en el mundo, es el correspondiente al almacenamiento de este gas para su utilización práctica en aplicaciones móviles. Se consideraron, sobre la base de la conveniencia económica, materiales a base de carbono decorados con metales. En todos los sistemas considerados, se encontró que el oxígeno molecular es un importante interferente que se adsorbe químicamente sobre el decorado metálico, bloqueando el sitio y disminuyendo la capacidad de almacenamiento de H₂. Por lo tanto, los resultados arrojan serias dudas sobre la aplicación directa de este tipo de sistemas carbonosos híbridos. Estos resultados también han sido novedosos a nivel de la literatura mundial, y fueron publicados en revistas de muy alto impacto en el ámbito de la ciencia del hidrógeno y de la física. No obstante el problema aludido, la importante interacción del decorado metálico con el hidrógeno indica que algunos de los sistemas considerados podrían funcionar si se suprime el acceso de oxígeno a la superficie, mediante el uso de un material polimérico o un diseño poroso adecuado que tenga selectividades diferentes para los gases involucrados [187]. Los mejores candidatos como decorados metálicos para sortear el obstáculo de la interferencia del oxígeno son el Ni, el Pd y el Pt.

En particular, el caso considerado de adsorción de hidrógeno sobre grafeno decorado con Ni resulta interesante por su bajo costo y su gran capacidad de almacenamiento en ausencia de oxígeno. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno resulta de aprox. el 2,8% en peso, pero este límite se reduciría en los experimentos por el proceso de aglomeración del níquel, que conduce a la formación de nanopartículas. El oxígeno se adsorbe para formar un enlace químico con el sistema grafeno/Ni, pero la disociación de la molécula de oxígeno debe ser relativamente lenta en adsorbatos de Ni aislados. Además, la adsorción de hidrógeno se produce sin formación de hidruros. Como ya señalamos, este metal es el candidato más prometedor para este tipo de sistemas carbonosos decorados, si se realiza un proceso de dispersión de las nanopartículas de Ni sobre la superficie y se diseña un dispositivo adecuado de restricción del oxígeno para evitar la adsorción competitiva desfavorable para el hidrógeno [158].

Uno de estos mecanismos que podría emplearse para segregar el oxígeno es el control de tamaños de poro, a través de una potencial síntesis de materiales grafíticos. Mediante simulaciones de Dinámica Molecular, que sirvieron para determinar isothermas de adsorción de hidrógeno y oxígeno ajustadas como isothermas de Langmuir, se observó que en el caso del tamaño de poro óptimo para la adsorción de hidrógeno y una pureza de 99,9% para el gas entrante, el bloqueo de los sitios activos por oxígeno, a los ~50 ciclos de carga/descarga, es del 10%. En contraste, en poros de 10,0 Å y para la misma pureza del gas de carga, el tanque se halla bloqueado por oxígeno al 2%. Se encuentra que la capacidad de almacenamiento es fuertemente dependiente de la pureza de la mezcla de entrada [193].

En términos metodológicos, el modelo presentado en la sección 3.4.4 es el primer intento de representar el bloqueo de un adsorbente para la adsorción de hidrógeno, por un co-adsorbato, durante el ciclado repetitivo de carga/descarga del sistema.

4.3. Recomendaciones para estudios futuros

Es factible introducir y mezclar hasta un 20% en volumen de hidrógeno en la infraestructura de redes de gas natural existente en Argentina. Esta aseveración, si bien es confiable, precisa de estudios más detallados para evaluar las posibilidades técnicas reales, así como también es necesario especificar las limitaciones y precisiones para incorporar mayores porcentajes de hidrógeno en el futuro.

Con respecto a la existencia y disponibilidad de los recursos renovables en la Argentina, es indispensable contar con una mayor cantidad de datos de campo, es decir que se precisa de más instrumentos instalados para la estimación del potencial eólico, el potencial solar y la biomasa disponibles en el país. Las bases de datos y los sistemas de información geográfica utilizados en esta tesis son de gran escala. Para una mayor fidelidad de los resultados y análisis en escalas menores, se necesitan muchas más estaciones en el terreno con el fin de obtener mayor cantidad y calidad de mediciones. A partir de resultados más fidedignos, será posible también estimar con mayor precisión los costos de producción, transporte y distribución de hidrógeno, en una determinada región del país.

Por otro lado, en lo referido al segundo cuello de botella abordado en la tesis (almacenamiento de hidrógeno) y, en particular, en lo que respecta al problema de la interferencia del oxígeno con la adsorción de hidrógeno sobre materiales carbonosos híbridos, es relevante el estudio de materiales poliméricos y la síntesis de sistemas nanoestructurados con diseños porosos adecuados para la selectividad de gases. De esta manera se podría permitir el paso de hidrógeno y, simultáneamente, restringir el acceso al oxígeno y otros gases interferentes presentes en el aire, tales como las moléculas de agua. Los materiales carbonosos para el almacenamiento de hidrógeno siguen siendo una opción alternativa muy interesante para resolver este cuello de botella. Las líneas de investigación vinculadas a esta área destinan los esfuerzos principalmente al aumento de la capacidad de adsorción de hidrógeno. Sin embargo, como se mencionó en el desarrollo de esta tesis, es necesario también tener en cuenta la reversibilidad en el ciclado, la estabilidad termodinámica, el costo, el peso, la simplicidad para la construcción del material, entre otros factores.

Como se explicó en algunas de las conclusiones, una de las estrategias para mejorar la capacidad de almacenamiento de los materiales grafíticos es la optimización del tamaño de poros. Para obtener experimentalmente este tipo de materiales (con métodos no tan costosos), que se caractericen por una baja dispersión de tamaños de poros y un control del tamaño promedio de poros, es necesario avanzar todavía bastante en las investigaciones. Otro punto crítico consiste en lograr la síntesis de materiales con una adecuada dispersión de las nanopartículas metálicas sobre la superficie carbonosa, de tal modo que las mismas no se aglomeren formando grandes partículas. Este proceso debe alcanzar estructuras estables en largas escalas de tiempo. El desarrollo y la innovación de este tipo de materiales, por coherencia con los objetivos planteados, debería además cumplir con métodos sustentables de síntesis de materiales.

5. TRABAJOS PUBLICADOS

Esta tesis de doctorado dio lugar a los siguientes trabajos publicados, en prensa o listos para ser enviados para su publicación en revistas científicas internacionales:

Artículos publicados:

- Sigal, A., Rojas, M. I., & Leiva, E. P. M. (2011). Interferents for hydrogen storage on a graphene sheet decorated with nickel: a DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36(5)**, 3537-3546.
- Sigal, A., Rojas, M. I., & Leiva, E. P. M. (2011). Is hydrogen storage possible in metal-doped graphite 2D systems in conditions found on earth?. *Physical review letters*, **107(15)**, 158701. (Artículo destacado por la APS -American Physical Society-, <http://physics.aps.org/synopsis-for/10.1103/PhysRevLett.107.158701>)
- Sigal, A., Villarreal, M., Rojas, M. I., & Leiva, E. P. M. (2014). A new model for the prediction of oxygen interference in hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39(11)**, 5899-5905.
- Sigal, A., Leiva, E. P. M., & Rodríguez, C. R. (2014). Assessment of the potential for hydrogen production from renewable resources in Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39(16)**, 8204-8214.
- Sigal, A., Cioccale, M., Rodríguez, C. R., & Leiva, E. P. M. (2015). Study of the natural resource and economic feasibility of the production and delivery of wind hydrogen in the province of Córdoba, Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40(13)**, 4413-4425.

En prensa:

- Sigal, A., Esteves, N., Leiva, E. P. M., Rodríguez, C. R., & Carmo de Lima, L (2015). Wind and solar Hydrogen for the Potential Ammonia Production in the State of Ceará – Brazil. (aceptado para su publicación en la revista *International Journal of Hydrogen Energy*)

Próxima publicación:

- Sigal, A., Rodríguez, C. R., & Leiva, E. P. M. Hydrogen for the progressive substitution of natural gas in Argentina: LEAP scenarios to 2060. (terminado y en proceso de envío para su publicación en la revista *Energy policy*)

6. REFERENCIAS

- [1] R. B. Gupta. Hydrogen Fuel. Production, Transport and Storage. CRC Press. Print ISBN: 978-1-4200-4575-8. eBook ISBN: 978-1-4200-4577-2 (2008).
- [2] T. N. Veziroglu. El Sistema Energético del Hidrógeno y Argentina. Miscelánea N° 99 de la Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, Argentina (2002).
- [3] J. Rifkin. La economía del hidrógeno: La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra. Volumen **102**, Editorial Paidós, Estado y Sociedad. ISBN: 8449312809, 9788449312809 (2002).
- [4] M. A. Laborde, E. A. Lombardo (Argentina); F. Bellot Noronha, J. Soares Boaventura Filho (Brasil); J. L. García Fierro, M. P. González Marcos (España). Potencialidades del hidrógeno como vector de energía en Iberoamérica. Buenos Aires: Ediciones CYTED (2010).
- [5] Schlapbach, L., & Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, **414(6861)**, 353-358.
- [6] S. Verhelst, T. Wallner. Hydrogen-fueled internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* **35**, 490-527 (2009).
- [7] Key World Energy Statistics 2013 – International Energy Agency. Disponible online: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2013.pdf>
- [8] Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group I contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (WGI AR5).
- [9] BP Statistical Review of World Energy 2013 Workbook. Available in <http://www.bp.com/statisticalreview> (2013).
- [10] World Energy Perspective: Nuclear Energy One Year After Fukushima. World Energy Council (2011).
http://www.worldenergy.org/documents/world_energy_perspective_nuclear_energy_one_year_after_fukushima_world_energy_council_march_2012_1.pdf
- [11] M.K. Hubbert. Nuclear Energy and the Fossil Fuels. Presented before the Spring Meeting of the Southern District Division of Production. American Petroleum Institute, Plaza Hotel, San Antonio, Texas (1956).
- [12] U. Bardi. Peak oil: The four stages of a new idea. *Energy* **34**, 323-326 (2009).
- [13] World Bank Commodity Price Data (Pink Sheet), May 2014. On line: <http://knoema.es/WBCPD2014May/world-bank-commodity-price-data-pink-sheet-may-2014>
- [14] A. J. Gupta, C. A. S. Hall. A Review of the Past and Current State of EROI Data. *Sustainability* **3**, 1796-1809 (2011).
- [15] C. J. Cleveland, P. A. O'Connor. Energy Return on Investment (EROI) of Oil Shale. *Sustainability* **3**, 2307-2322 (2011).
- [16] United Nations World Commission on Environment and Development (WCED). Our Common Future. Oxford: Oxford University Press. p. 24. ISBN 019282080X(1987).
- [17] M. A. Ramírez. Energía y Sustentabilidad: Algunas características de la Energía Sustentable. *Revista Digital Universitaria* **13**, Número 10. ISSN: 1067-6079 (2012).
- [18] REN21. Renewables 2013 Global Status Report (Paris: REN21 Secretariat). ISBN 978-3-9815934-0-2 (2013).
- [19] D. Sperling and J. S. Cannon. The Hydrogen Energy Transition: Moving Towards the Post Petroleum Age in Transportation. Elsevier Press (2004).
- [20] R. Bleischwitz, N. Bader, S. C. Trümper. The socio-economic transition towards a hydrogen economy. *Energy Policy* **38**, issue 10, 5297-5300 (2010).
- [21] EtoGas. Información de la compañía, disponible en: <http://www.etogas.com/en/>
- [22] Asociación Argentina de Energía Eólica (www.argentinaeolica.org.ar).
- [23] Asociación Argentina del Hidrógeno (www.ancefn.org.ar), (www.gsm-clientes.com.ar/ancefn/hidrogeno/Bolcich.pdf).
- [24] J. Bower, C. Christensen. Disruptive technologies: catching the wave. *Harv. Bus. Rev.*, 43-53 (1995).
- [25] G. J. Tellis. Disruptive technology or visionary leadership? *J. Prod. Innov. Manag.* **23**, 34-38 (2006).

-
- [26] S. Hardman, R. Steinberger-Wilckens, D. van der Horst. Disruptive innovations: The case for hydrogen fuel cells and battery electric vehicles. *Int. J. of Hydrogen Energy* **38**, 15438-15451 (2013).
- [27] International Organization for Standardization (ISO). ISO 13600 Technical energy systems - Basic concepts. Geneva: ISO (1997).
- [28] CEPAL. Sostenibilidad energética en América Latina y el Caribe: el aporte de las fuentes renovables. (2003).
- [29] C. M. Kalamaras, A. M. Efstathiou. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conference Papers in Energy* **2013**, Article ID 690627, 9 pages, doi:10.1155/2013/690627 (2013).
- [30] M. Aguer Hortal, A. L. Miranda Barreras. El hidrógeno: Fundamento de un futuro equilibrado. Editorial E. Díaz de Santos, S.A. ISBN: 84-7978-681-7 (2005).
- [31] F. Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* **78**, 661-669 (2005).
- [32] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. of Hydrogen Energy* **38**, 4901-4934 (2013).
- [33] Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32(9)**, 1121-1140.
- [34] Züttel, A., Borgschulte, A., & Schlapbach, L. (Eds.). (2011). *Hydrogen as a future energy carrier*. John Wiley & Sons.
- [35] Puszkiel, J.A. (2012). Preparación, estudio y optimización de hidruros complejos para almacenamiento de hidrógeno. Tesis Carrera de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería. Departamento Fisicoquímica de Materiales, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo – CNEA.
- [36] Yürüm, Y., Taralp, A., & Veziroglu, T. N. (2009). Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International journal of hydrogen energy*, **34(9)**, 3784-3798.
- [37] García, F. S. Cap. 15.2. Almacenamiento de hidrógeno en materiales carbonosos. *La energía del hidrógeno*, pag. 145.
- [38] Darkrim, F. L., Malbrunot, P., & Tartaglia, G. P. (2002). Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27(2)**, 193-202.
- [39] Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörissen, L., & Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, **159(2)**, 781-801.
- [40] Chambers, A., Park, C., Baker, R. T. K., & Rodriguez, N. M. (1998). Hydrogen storage in graphite nanofibers. *The journal of physical chemistry B*, **102(22)**, 4253-4256.
- [41] Aboutalebi, S. H., Aminorroaya-Yamini, S., Nevirkovets, I., Konstantinov, K., & Liu, H. K. (2012). Enhanced Hydrogen Storage in Graphene Oxide-MWCNTs Composite at Room Temperature. *Advanced Energy Materials*, **2(12)**, 1439-1446.
- [42] Orimo, S., Majer, G., Fukunaga, T., Züttel, A., Schlapbach, L., & Fujii, H. (1999). Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite. *Applied physics letters*, **75(20)**, 3093-3095.
- [43] Beshel Activated Carbon Industry, <http://www.beshelactivatedcarbon.ir/EnIndex.aspx>
- [44] Dillon, A. C., & Heben, M. J. (2001). Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics A*, **72(2)**, 133-142.
- [45] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354(6348)**, 56-58.
- [46] Bethune, D. S., Klang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, **363**, 605-607.
- [47] Kunowsky, M., Marco-Lozar, J. P., Oya, A., & Linares-Solano, A. (2012). Hydrogen storage in CO₂-activated amorphous nanofibers and their monoliths. *Carbon*, **50(3)**, 1407-1416.
- [48] Chatt, J., & Duncanson, L. A. (1953). 586. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infrared spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. *J. Chem. Soc.*, 2939-2947.
- [49] K.T. Chan, J.B. Neaton, M.L. Cohen. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Phys.Rev. B* **77** 235430-235442 (2008).

-
- [50] I. López-Corral, E. Germán, A. Juan, M.A. Volpe, G.P. Brizuela. DFT Study of Hydrogen Adsorption on Palladium Decorated Graphene. *J. Phys. Chem. C* **115** 4315-4323 (2011).
- [51] I. Cabria, M.J. López, J.A. Alonso. Theoretical study of the transition from planar to three-dimensional structures of palladium clusters supported on graphene. *Phys. Rev. B* **81** 35403-35408 (2010).
- [52] Lueking, A. D., & Yang, R. T. (2004). Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage—study of the effect of carbon physicochemical properties. *Applied Catalysis A: General*, **265**(2), 259-268.
- [53] Stuckert, N. R., Wang, L., & Yang, R. T. (2010). Characteristics of hydrogen storage by spillover on Pt-doped carbon and catalyst-bridged metal organic framework. *Langmuir*, **26**(14), 11963-11971.
- [54] Tsao, C. S., Tzeng, Y. R., Yu, M. S., Wang, C. Y., Tseng, H. H., Chung, T. Y., ... & Chen, S. H. (2010). Effect of catalyst size on hydrogen storage capacity of Pt-impregnated active carbon via spillover. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**(7), 1060-1063.
- [55] Psogianakis, G. M., & Froudakis, G. E. (2009). DFT study of the hydrogen spillover mechanism on Pt-doped graphite. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**(33), 14908-14915.
- [56] Kim, B. J., Lee, Y. S., & Park, S. J. (2008). A study on the hydrogen storage capacity of Ni-plated porous carbon nanofibers. *international journal of hydrogen energy*, **33**(15), 4112-4115.
- [57] Zacharia, R., Kim, K. Y., Kibria, A. F., & Nahm, K. S. (2005). Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles. *Chemical physics letters*, **412**(4), 369-375.
- [58] Wang, L., & Yang, R. T. (2008). New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover—a review. *Energy & Environmental Science*, **1**(2), 268-279.
- [59] Beheshti, E., Nojeh, A., & Servati, P. (2011). A first-principles study of calcium-decorated, boron-doped graphene for high capacity hydrogen storage. *Carbon*, **49**(5), 1561-1567.
- [60] Ao, Z. M., Jiang, Q., Zhang, R. Q., Tan, T. T., & Li, S. (2008). Al doped graphene: a promising material for hydrogen storage at room temperature. *arXiv preprint arXiv:0811.1856*.
- [61] Zhou, Z., Gao, X., Yan, J., & Song, D. (2006). Doping effects of B and N on hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes through density functional calculations. *Carbon*, **44**(5), 939-947.
- [62] E. Durgun, S. Dag, V.M.K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci. Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube. *Phys. Rev. B* **67** 201401-201404 (2003).
- [63] W. Liu, Y.H. Zhao, Y. Li, Q. Jiang, E.J. Lavernia. Enhanced Hydrogen Storage on Li-Dispersed Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **113** 2028-2033 (2009).
- [64] Deng, W. Q., Xu, X., & Goddard, W. A. (2004). New alkali doped pillared carbon materials designed to achieve practical reversible hydrogen storage for transportation. *Physical review letters*, **92**(16), 166103.
- [65] Froudakis, G. E. (2002). Hydrogen interaction with carbon nanotubes: a review of ab initio studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**(17), R453.
- [66] Wang, L., & Yang, R. T. (2008). Hydrogen storage properties of carbons doped with ruthenium, platinum, and nickel nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(32), 12486-12494.
- [67] Reyhani, A., Mortazavi, S. Z., Mirershadi, S., Moshfegh, A. Z., Parvin, P., & Golikand, A. N. (2011). Hydrogen storage in decorated multiwalled carbon nanotubes by Ca, Co, Fe, Ni, and Pd nanoparticles under ambient conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(14), 6994-7001.
- [68] Zhao, Y., Kim, Y. H., Dillon, A. C., Heben, M. J., & Zhang, S. B. (2005). Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs. *Physical review letters*, **94**(15), 155504.
- [69] T. Yildirim, S. Ciraci. Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium. *Phys. Rev. Lett.* **94** 175501-175504 (2005).
- [70] M. I. Rojas, E. P. Leiva, Density functional theory study of a graphene sheet modified with titanium in contact with different adsorbates, *Phys. Rev. B* **76**, 155415 (2007).

-
- [71] A. Felten, I. Suarez-Martinez, X. Ke, G. Van Tendeloo, J. Ghijsen, J.J. Pireaux, W. Drube, C. Bittencourt, C.P. Ewels. The Role of Oxygen at the Interface between Titanium and Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Chem.* **10** 1799-1804 (2009).
- [72] Shin, W. H., Yang, S. H., Goddard III, W. A., & Kang, J. K. (2006). Ni-dispersed fullerenes: hydrogen storage and desorption properties. *Applied physics letters*, 88(5), Art-No.
- [73] H. S. Kim, H. Lee, K. S. Han, J. H. Kim, M. S. Song, M. S. Park, J. Y. Lee, J. K. Kang. Hydrogen Storage in Ni Nanoparticle-Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **109**, 8983-8986 (2005).
- [74] J.W. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, J.K. Kanga. Hydrogen Storage and desorption properties of Ni-dispersed carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **88** 143126 (2006).
- [75] Zhong, Z. Y., Xiong, Z. T., Sun, L. F., Luo, J. Z., Chen, P., Wu, X., ... & Tan, K. L. (2002). Nanosized nickel (or cobalt)/graphite composites for hydrogen storage. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**(37), 9507-9513.
- [76] Hsieh, C. T., Chou, Y. W., & Lin, J. Y. (2007). Fabrication and electrochemical activity of Ni-attached carbon nanotube electrodes for hydrogen storage in alkali electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(15), 3457-3464.
- [77] Rigo, V. A., Martins, T. B., da Silva, A. J., Fazzio, A., & Miwa, R. H. (2009). Electronic, structural, and transport properties of Ni-doped graphene nanoribbons. *Physical Review B*, **79**(7), 075435.
- [78] Ayala, P., Freire, F. L., Gu, L., Smith, D. J., Solorzano, I. G., Macedo, D. W., & Terrones, M. (2006). Decorating carbon nanotubes with nanostructured nickel particles via chemical methods. *Chemical Physics Letters*, **431**(1), 104-109.
- [79] De Vries, H., Florisson, O., & Tiekstra, G. C. (2007). Safe operation of natural gas appliances fueled with hydrogen/natural gas mixtures (progress obtained in the NaturalHy-project). In *International Conference on Hydrogen Safety*, September (pp. 11-13).
- [80] Martínez, P., Dawidowski, L., Gómez, D., & Pasquevich, D. (2010). Life cycle greenhouse emissions of compressed natural gas-hydrogen mixtures for transportation in Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5793-5798.
- [81] Suzuki, T., Kawabata, S. I., & Tomita, T. (2005). Present status of hydrogen transport systems utilizing existing natural gas supply infrastructures in Europe and the USA. *IEEJ*: October.
- [82] Fernández-Bolaños Badía, C. (2005). *Energética del hidrógeno. Contexto, Estado actual y perspectivas de futuro. Proyecto fin de carrera del Departamento de Energética y Mecánica de Fluidos – Escuela Superior de Ingenieros – Universidad de Sevilla.*
- [83] Hydrogen Delivery. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy – U.S. Department of Energy. Available in: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-delivery>
- [84] C. Yang, J. Ogden. Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode. *Int. J. of Hydrogen Energy* **32**, 268-86 (2007)
- [85] Pila de combustible. (n.d.). En Wikipedia. modificada por última vez el 28 de abril de 2015. Recuperado el 29 de abril de 2015, de http://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible
- [86] Sierens, R., & Rosseel, E. (2000). Variable composition hydrogen/natural gas mixtures for increased engine efficiency and decreased emissions. *Journal of engineering for gas turbines and power*, **122**(1), 135-140.
- [87] Munshi, S. R. (2006). Medium/heavy duty hydrogen enriched natural gas spark ignition IC engine operation. *Proceedings 1st International Symposium on Hydrogen Internal Combustion Engines*, 71-82; Graz, Austria.
- [88] Ortenzi, F., Chiesa, M., Scarcelli, R., & Pede, G. (2008). Experimental tests of blends of hydrogen and natural gas in light-duty vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**(12), 3225-3229.
- [89] F.Amrouche, A. Benzaoui, P. Erickson, B. Mahmah, F. Herouadi, M. Belhamel. Toward hydrogen enriched natural gas “HCNG” fuel on the Algerian road. *Int. J. of Hydrogen Energy* **36**, 4094-4102 (2011).
- [90] C.M. White, R.R. Steeper, A.E. Lutz. The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. *Int. J. of Hydrogen Energy* **31**, 1292-1305 (2006).

-
- [91] F. Ma, Y. Wang, S. Ding, L. Jiang. Twenty percent hydrogen-enriched natural gas transient. *Int. J. of Hydrogen Energy* **34**, 6523-31 (2009).
- [92] Z. Huang, Y. Zhang, K. Zenga, B. Liu, Q. Wang, D. Jiang. Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures. *Combustion and Flame* **146**, 302-11 (2006).
- [93] N. Donohoe, A. Heufer, W.K. Metcalfe, H.J. Curran, M.L. Davis, O. Mathieu, D. Plichta, A. Morones, E.L. Petersen, F. Güthe. Ignition delay times, laminar flame speeds, and mechanism validation for natural gas/hydrogen blends at elevated pressures. *Combustion and Flame*. Article in Press (2013).
- [94] M. Klell, H. Eichlseder, M. Sartory. Mixtures of hydrogen and methane in the internal combustion engine e Synergies, potential and regulations. *Int. J. of Hydrogen Energy* **37**, 11531-40 (2012).
- [95] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hübner. Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems. *Journal of Power Sources* **105**, 202-207 (2002).
- [96] J. Deng, F. Ma, S. Li, Y. He, M. Wang, L. Jiang, S. Zhao. Experimental study on combustion and emission characteristics of a hydrogen-enriched compressed natural gas engine under idling condition. *Int. J. of Hydrogen Energy* **36**, 13150-57 (2011).
- [97] H.E Nassini, D.M. Pasquevich, A. García, C. Fernández de Giorgi (2005). Desarrollo de combustible híbrido gaseoso para medios de transporte público de pasajeros y de carga. IEDS (CNEA)-UTN_RegBA-ITBA-UNL-UBA. 1° Congreso Nacional: "Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. Lugar: S. C. de Bariloche, Rio Negro. Argentina.
- [98] De Dicco, R (2014). Energy Indicators Argentina, January 2014. Working Paper Energy Observatory, Technology and Infrastructure for Development (OETEC) and the Latin American Center for Scientific and Technical Research (CLICET). Buenos Aires, Argentina.
- [99] Cárdenas, G. J. (2011). Matriz energética argentina. Situación actual y posibilidades de diversificación. *Revista de la Bolsa de Comercio de Rosario*, **9**, 32-36.
- [100] S. Gil, R. Prieto. Energy efficiency: a sustainable path toward self-sufficiency? *Petrotecnia*, (diciembre de 2012). Available in: http://www.petrotecnia.com.ar/diciembre12/Pdfs_6_12/sinpublicidad/Eficiencia.pdf
- [101] United States. Energy Information Administration, & Kuuskraa, V. (2011). World shale gas resources: an initial assessment of 14 regions outside the United States. US Department of Energy.
- [102] Available in: <http://www.shaleenargentina.org.ar/oportunidad-shale-57#.VJNcnl4CI>
- [103] <http://www.gasynegocios.com/noticias/gas/argentina-ya-importa-mas-gnl-que-usa/>
- [104] C. Guzowsky, M. Recalde. Renewable energy in Argentina: Energy policy analysis and perspectives. *Int. J. of Hydrogen Energy* **33**, 3592-95 (2008).
- [105] R. Boudries. Hydrogen as a fuel in the transport sector in Algeria. *Int. J. of Hydrogen Energy* **39**, 15215-15223 (2014).
- [106] Villalonga, J. C. (2013). Energías Renovables. ¿ Por qué debería ser prioritario cumplir el objetivo del 8% al 2016?. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Fundación AVINA.
- [107] Energía eólica en Argentina. (n.d.). En Wikipedia. modificada por última vez el 31 de diciembre de 2014. Recuperado el 24 de abril de 2015, de http://es.wikipedia.org/wiki/Energía_eólica_en_Argentina
- [108] Soares, M., Kind, S., & Fernández, O. H. (2009). Estado de la Industria Eólica en Argentina 2009. Cámara Argentina de Energías Renovables.
- [109] Datos de la Secretaría de Energía de la Nación, disponible en: <http://www.energia.gov.ar/>
- [110] De Dicco, R. (2013). Avances del Plan Energético Nacional 2004-2019. Documento de Trabajo del Centro Latinoamericano de Investigaciones Científicas y Técnicas (CLICET). Buenos Aires.
- [111] Parque Solar Termoeléctrico Intihuasi (2011). *Noticias de nuestra Universidad* - Publicación del INSTITUTO UNIVERSITARIO AERONÁUTICO – Córdoba, Año IX - Edición 2.
- [112] Toda la información del proyecto IRESUD, disponible en: <http://iresud.com.ar/>

-
- [113] Esteves, B. (2012). *Democratización energética. 100% renovable: la energía del futuro.* – 1a ed – Concordia. ISBN 978-987-33-2120-7.
- [114] Marbán, G., & Valdés-Solís, T. (2007). Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1625-1637.
- [115] Taylor, A. M. (2008). Science review of internal combustion engines. *Energy Policy*, 36(12), 4657-4667.
- [116] http://unfccc.int/files/meetings/lima_dec_2014/in-session/application/pdf/cpl14.pdf
- [117] CEPAL, N. (2014). *Economic Survey of Latin America and the Caribbean, 2014: Challenges for sustainable growth in a changing external context.* Available in: repositorio.cepal.org.
- [118] Di Paola, ME, Sangalli, F., Ragaglia, J. (Eds.). FARN (Environment and Natural Resources Foundation). *Annual Environmental Report 2012. Adriana Schiffrin Essay Prize, Tenth Convocation.*
- [119] Fishedick, M., Nitsch, J., & Ramesohl, S. (2005). The role of hydrogen for the long term development of sustainable energy systems—a case study for Germany. *Solar Energy*, 78(5), 678-686.
- [120] Ajanovic, A. (2008). On the economics of hydrogen from renewable energy sources as an alternative fuel in transport sector in Austria. *International journal of hydrogen energy*, 33(16), 4223-4234.
- [121] De Lima, L. C., & Veziroglu, T. N. (2001). Long-term environmental and socio-economic impact of a hydrogen energy program in Brazil. *International journal of hydrogen energy*, 26(1), 39-45.
- [122] Kim, J., & Moon, I. (2008). The role of hydrogen in the road transportation sector for a sustainable energy system: a case study of Korea. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(24), 7326-7337.
- [123] Contaldi, M., Gracceva, F., & Mattucci, A. (2008). Hydrogen perspectives in Italy: analysis of possible deployment scenarios. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(6), 1630-1642.
- [124] Contreras, A., Carpio, J., Molero, M., & Veziroglu, T. N. (1999). Solar-hydrogen: an energy system for sustainable development in Spain. *International journal of hydrogen energy*, 24(11), 1041-1052.
- [125] Lee, D. H., & Lee, D. J. (2008). Hydrogen economy in Taiwan and biohydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(5), 1607-1618.
- [126] Dutton, A. G., & Page, M. (2007). The THESIS Model: An assessment tool for transport and energy provision in the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1638-1654.
- [127] <http://whec2014.com/eng/sub6/list.php?ctg=2>
- [128] Medina Vásquez, J., & Ortigón, E. (2006). *Manual foresight and strategic decision: theoretical bases and instruments for Latin America and the Caribbean.* CEPAL and Latin American and Caribbean Institute for Economic and Social Planning (ILPES). Area Projects and Investment Programming. Chile.
- [129] Medina Vásquez, J., & Sánchez, M. (2008). Synergy between technology foresight, technology watch and Competitive intelligence for the definition of scientific and technological policy. Lesson in Colombia; Paper presents at “Third international Seville Seminar on Future-Oriented Technology Analysis impacts and implication for policy and decisión-making”, European Commission, IPTS; Seville 16-17 October.
- [130] CEARE, ITBA, FARN and Avina Foundation. *Energy Scenarios Platform - Argentina 2030 Synthesis Report. Contributions to a national energy debate.* Available in: <http://www.escenariosenergeticos.org/actividades/presentaron-plataforma-escenarios-energeticos-argentina-2030/>
- [131] Jebaraj, S., & Iniyar, S. (2006). A review of energy models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(4), 281-311.

-
- [132] Connolly, D., Lund, H., Mathiesen, B. V., & Leahy, M. (2010). A review of computer tools for analysing the integration of renewable energy into various energy systems. *Applied Energy*, 87(4), 1059-1082.
- [133] National Institute of Statistics and Census (INDEC). Estimates and projections based on results from the National Census of Population and Housing 2010.
- [134] Based on data from INDEC, <http://www.indec.gov.ar/>.
- [135] Prepared with data from the Energy Balance of the Ministry of Energy, <http://www.energia.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3366>.
- [136] Prepared Study based on Emissions Mitigation in the Transport Sector - Final Report (2006). Director: Olga Ravello. IDEHAB, Institute for Habitat Studies - Faculty of Architecture and Urbanism - National University of La Plata. 6B RESEARCH UNIT La Plata, Argentina.
- [137] Blaabjerg F., Teodorescu R., Liserre M. & V. Timbus A. V (2006). Overview of Control and Grid Synchronization for Distributed Power Generation Systems. *IEEE Transactions on industrial electronics*, 53(5).
- [138] SIG eólico – Mapa eólico Nacional. <http://www.sigeolico.com.ar/>; 2006.
- [139] J.L. Ivy, M.K. Mann, R. Margolis, A. Milbrandt. An analysis of hydrogen production from renewable electricity sources, report for the ISES 2005 Solar World Congress Orlando, Florida August 6–12. Available in <http://www.osti.gov/bridge>; 2005.
- [140] Arauco Wind Farm. <http://www.inti.gob.ar/e-renova/erEO/pdf/ParqueARAUCO.pdf>
- [141] Grossi Gallegos H, Righini R. Atlas de Energía Solar de la República Argentina. Universidad Nacional de Luján y Secretaría de Ciencia y Tecnología Buenos Aires; 2007.
- [142] See table in technical file: www.heliomat.com/attachment.php?id_attachment=26. This information corresponds to the firma ATERSA, <http://www.atersa.com>.
- [143] FAO, Departamento Forestal Dendroenergía. Análisis del Balance de Energía derivada de Biomasa en Argentina. WISDOM Argentina, Roma, Italia pp. 101; 2009.
- [144] M. New, D. Lister, M. Hulme and I. Makin. A high-resolution data set of surface climate over global land areas. *Climate Research* **21**, 1-25 (2002).
- [145] H.F. Mattio, F. Tilca. Recommendations for measuring wind speed and direction for the purpose of electricity generation and measurement of electric power generated by wind turbines. *g* (2009).
- [146] Generadora Córdoba S. A. Webpage: <http://www.gcsa.com.ar>.
- [147] S. Rehman, N.M. Al-Abbadi. Wind shear coefficients and their effect on energy production. *Energy Conversion and Management* **46**, 2578–91 (2005).
- [148] F. Bañuelos Ruedas F., C. Angeles Camacho, S. Rios Marcuello. Methodologies Used in the Extrapolation of Wind Speed Data at Different Heights and Its Impact in the Wind Energy Resource Assessment in a Region. *Wind Farm - Technical Regulations, Potential Estimation and Siting Assessment*, ISBN: 978-953-307-483-2. doi: 10.5772/20669.
- [149] W.D. Lubitz. Accuracy of Vertically Extrapolating Meteorological Tower Wind Speed Measurements. Canadian Wind Energy Association Annual Conference. Winnipeg, MB, Canada. October 22-25 (2006).
- [150] G.S.P. Heywood. Wind structure near the ground and its relation to temperature gradient. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **57**, 433–455. doi: 10.1002/qj.49705724208 (1931).
- [151] G.B. Dantzig, J.H. Ramser. The Truck Dispatching Problem. *Management Science* **6(1)**, 80–91 (1959).
- [152] F.B. Zhan. Three Fastest Shortest Path Algorithms on Real Road Networks: Data Structures and Procedures. *Journal of Geographic Information and Decision Analysis* **1(1)**, 70-82 (1997).
- [153] OpenStreetMap. <http://www.openstreetmap.org/>.
- [154] E.W. Dijkstra. A note on two problems in connexion with graphs. *Numerische Mathematik* **1**, 269–271. doi:10.1007/BF01386390 (1959).
- [155] F. Glover. Future paths for integer programming and links to artificial intelligence. *Computers and Operations Research* **5**, 533-549 (1986).
- [156] F. Glover, M. Laguna, Tabu search, in *Modern Heuristic Techniques for Combinatorial Problems*. C. Reeves (ed.), Blackwell, Oxford, UK: 70–141 (1993).

-
- [157] F. Glover. Tabu Search: A Tutorial. *Interfaces* **20(4)**, 74-94 (1990).
- [158] A. Sigal, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva. Interferents for hydrogen storage on a graphene sheet decorated with nickel: A DFT study. *Int. J. of Hydrogen Energy*, **36** 3537-3546 (2011).
- [159] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., & Laloë, F (1977). *Quantum Mechanics*, vol. **I**. Wiley: New York.
- [160] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, **136(3B)**, B864.
- [161] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, **140(4A)**, A1133.
- [162] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (2012). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.
- [163] Eschrig, H. (1996). *The fundamentals of density functional theory (Vol. 32)*. Stuttgart: Teubner.
- [164] P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler. Self-Consistent order-N density-functional calculation for a very large systems. *Phys. Rev. B* **53** R10441 (1996).
- [165] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 2745.
- [166] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996).
- [167] N. Troullier, J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.
- [168] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., & Flannery, B. P. (1992). *Numerical recipes in FORTRAN*. Cambridge University Press, New York.
- [169] Louie, S. G., Froyen, S., & Cohen, M. L. (1982). Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physical Review B*, **26(4)**, 1738.
- [170] Junquera, J., Paz, Ó., Sánchez-Portal, D., & Artacho, E. (2001). Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, **64(23)**, 235111.
- [171] Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., & Vetterling, W. T. (1986). *Numerical Recipes: The art of scientific computing* (Cambridge).
- [172] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, **113(22)**, 9901-9904.
- [173] Henkelman, G., & Jónsson, H. (2000). Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of chemical physics*, **113(22)**, 9978-9985.
- [174] Mulliken, R. S. (1955). Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, **23(10)**, 1833-1840.
- [175] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publication Inc., New York, 1986, Chap.7 and 8.
- [176] E. Lindahl (2007), *Introduction to Molecular Dynamics with GROMACS*. Molecular Modeling Course. Available online: http://courses.theophys.kth.se/SI2710/gromacs_molecular_modeling_tutorial.pdf
- [177] Data from the chemistry section of the NIST webbook, www.webbook.nist.gov
- [178] M. Korth, M. Pitonák, J. Rezáč, and P. Hobza, “A Transferable H-bonding Correction For Semiempirical Quantum-Chemical Methods”, *J. Chem. Theory Comp.* **6**, 344-352 (2010).
- [179] J. Rezáč, J. Fanfrlik, D. Salahub and P. Hobza, “Semiempirical Quantum Chemical PM6 Method Augmented by Dispersion and H-Bonding Correction Terms Reliably Describes Various Types of Noncovalent Complexes”, *J. Chem. Theory Comp.* **5**, 1749-1760 (2009).
- [180] P. Bénard, R. Chahine, Determination of the Adsorption Isotherms of Hydrogen on Activated Carbons above the Critical Temperature of the Adsorbate over Wide Temperature and Pressure Ranges, *Langmuir* **17**, 1950-55 (2001).
- [181] David A. Methis, *Hydrogen Technology for Energy (Energy Technology Review)*, Knowledge Publications Corporation, 2007 USA.

-
- [182] The World Wind Energy Association (WWEA). 2014 Half-year Report. Available in: <http://www.wwindea.org/>
- [183] Sigal, A., Leiva, E. P. M., & Rodríguez, C. R. (2014). Assessment of the potential for hydrogen production from renewable resources in Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(16), 8204-8214.
- [184] Sigal, A., Cioccale, M., Rodríguez, C. R., & Leiva, E. P. M. (2015). Study of the natural resource and economic feasibility of the production and delivery of wind hydrogen in the province of Córdoba, Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 4413-4425.
- [185] W.A. Amos, Costs of storing and transporting hydrogen. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory (NREL), p. 52 (1998).
- [186] C.R. Rodríguez, M. Riso, G. Jiménez Yob, R. Ottogalli, R. Santa Cruz, S. Aisa, G. Jeandrevin, E.P.M. Leiva. Analysis of the potential for hydrogen production in the province of Córdoba, Argentina, from wind resources. *Int. J. of Hydrogen Energy* **35**, 5952-56 (2010).
- [187] Sigal, A., Rojas, M. I., & Leiva, E. P. M. (2011). Is hydrogen storage possible in metal-doped graphite 2D systems in conditions found on earth?. *Physical review letters*, **107**(15), 158701.
- [188] Jeon, K. J., Moon, H. R., Ruminski, A. M., Jiang, B., Kisielowski, C., Bardhan, R., & Urban, J. J. (2011). Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts. *Nature materials*, **10**(4), 286-290.
- [189] I. Cabria, M.J. López, J.A. Alonso, The optimum average nanopore size for hydrogen storage in carbon nanoporous materials, *Carbon* **45**, 2649-2658 (2007).
- [190] J.S. Im, S. Park, T.J. Kim, Y.H. Kim, Y. Lee, The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption, *J. of Colloid and Interface Science* **318**, 42-49 (2008).
- [191] Ao, Z. M., & Peeters, F. M. (2010). Electric field: A catalyst for hydrogenation of graphene. *Applied Physics Letters*, **96**(25), 253106.
- [192] Ao, Z. M., & Peeters, F. M. (2010). Electric field activated hydrogen dissociative adsorption to nitrogen-doped graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(34), 14503-14509.
- [193] Sigal, A., Villarreal, M., Rojas, M. I., & Leiva, E. P. M. (2014). A new model for the prediction of oxygen interference in hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(11), 5899-5905.
- [194] Mei-Yan, N., Xian-Long, W., & Zhi, Z. (2009). Interaction of hydrogen molecules on Ni-doped single-walled carbon nanotube. *Chinese Physics B*, **18**(1), 357.
- [195] Ishii, A., Yamamoto, M., Asano, H., & Fujiwara, K. (2008, March). DFT calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nanotube functionalization. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. **100**, No. **5**, p. 052087). IOP Publishing.
- [196] Menon, M., Andriotis, A. N., & Froudakis, G. E. (2000). Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls. *Chemical Physics Letters*, **320**(5), 425-434.
- [197] Laidler, K. J. (1969). *Theories of chemical reaction rates* (McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry).
- [198] L.F.L. Oliveira, S. Laref, E. Mayousse, C. Jallut and A.A. Franco, A multiscale physical model for the transient analysis of PEM water electrolyzer anodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10215-10224 (2012).
- [199] L.F.L. Oliveira, C. Jallut and A.A. Franco, A multiscale physical model of a polymer electrolyte membrane water electrolyzer, *Electrochimica Acta* **110**, 363-374 (2013).
- [200] Q. Wang, J.K. Johnson, Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores, *J. Chem. Phys.* **110**, 577 (1999).
- [201] M. Rzepka, P. Lamp and M. A. de la Casa-Lillo, Physisorption of hydrogen on microporous, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10894-10898 (1998).
- [202] N. Texier-Mandoki, J. Dentzer, T. Piquero, S. Saadallah, P. David, C. Vix-Guterl, Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture, *Letters to the Editor, Carbon* **42**, 2735-2777 (2004).

-
- [203] A.A. García Blanco, J.C. Alexandre de Oliveira, R. López, J.C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, G. Zgrablich and K. Sapag, A study of the pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **357**, 74 (2010).
- [204] J.M. Simon, O.E. Haas, S. Kjelstrup, Adsorption and Desorption of Hydrogen on Graphite by Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. C* **114**, 10212-10220 (2010).
- [205] L. Peng, J.R. Morris, Prediction of Hydrogen Adsorption Properties in Expanded Graphite Model and in Nanoporous Carbon, *J. Phys. Chem. C* **114**, 15522 (2010).
- [206] A. Gotzias, E. Tylianakis, G. Froudakis, T. Steriotis, Theoretical study of hydrogen adsorption in oxygen functionalized carbon slit pores, *Microporous and Mesoporous Materials* **154**, 38 (2012).