

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS LÍQUIDOS ORGÁNICOS PORTADORES DE
HIDRÓGENO SOBRE EL PROCESO DE TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE
HIDRÓGENO

ANDRÉS MAURICIO PÉREZ MUNIVE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DEL GAS
BUCARAMANGA

2024

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS LÍQUIDOS ORGÁNICOS PORTADORES DE
HIDRÓGENO SOBRE EL PROCESO DE TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE
HIDRÓGENO

ANDRÉS MAURICIO PÉREZ MUNIVE

Monografía presentada para optar al título de Especialista en Ingeniería del Gas

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DEL GAS
BUCARAMANGA

2024

DEDICATORIA

Quiero agradecer primeramente a Dios por darme la sabiduría y la paciencia para afrontar todas las dificultades que se presentaron en esta monografía.

A mis padres Domingo y Ledys, quienes siempre me apoyaron en el transcurso de la especialización.

A mis hermanas Adriana y Ana Melisa, las cuales he recibido su apoyo incondicional y su ayuda en este proyecto de vida.

A mi prima Lisana y su esposo Jaime, quienes me abrieron las puertas de su hogar y me brindaron su hospitalidad en los constantes viajes a Bogotá.

A los compañeros de la especialización que en algún momento compartimos horas de estudio y que de alguna manera me ayudaron a cumplir esta meta.

AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER y la ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS, por brindarme la formación como especialista.

Al ingeniero Adán León, director de la monografía, por brindarme su orientación y su tiempo en la elaboración de la monografía.

Al ingeniero Manuel Cabarcas, por brindarme su orientación y su atención durante todo el proceso de elaboración de la monografía.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	9
1. REVISIÓN DEL HIDRÓGENO Y SU ALMACENAMIENTO	10
1.1 GENERALIDADES DEL HIDRÓGENO	10
1.1.2 Propiedades Físicas	11
1.1.3 Propiedades químicas	15
1.2 MÉTODOS DE ALMACENAMIENTO TRADICIONALES	20
1.2.1 Tecnologías de almacenamiento físico	21
1.2.2 Tecnologías de almacenamiento basado en materiales.....	23
1.3 MÉTODOS DE TRANSPORTE TRADICIONALES	24
1.4 VENTAJAS Y DESAFÍOS DEL HIDRÓGENO	25
1.5 TENDENCIAS ACTUALES EN ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE	26
2. TECNOLOGÍAS DE LÍQUIDOS ORGÁNICOS PORTADORES DE HIDRÓGENO....	29
2.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LOS LÍQUIDOS ORGÁNICOS TRANSPORTADORES DE HIDRÓGENO (LOTH/LOHC).	29
2.2 MECANISMOS DE CAPTURA DE HIDRÓGENO EN LOS LOTH/LOHC	35
2.3 MECANISMOS DE LIBERACIÓN DE HIDRÓGENO EN LOS LOTH/LOHC.....	37
2.4 TECNOLOGÍAS EMERGENTES EN LA UTILIZACIÓN DE LOS LOTH/LOHC	39
2.5 CASOS DE ESTUDIOS Y APLICACIONES INDUSTRIALES EN LOS LOTH/LOHC	42
3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS LOTH/LOHC	44
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS EN LOS LOTH/LOHC	44
3.2 PROPIEDADES TERMICAS Y DE ESTABILIDAD DE LOS LOTH/LOHC	45

3.3 INTERACCIONES MOLECULARES Y CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	47
3.4 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CARGA Y DESCARGA DE HIDROGENO.	48
3.5 COMPARACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS ENTRE DIFERENTES LOTH/LOHC.....	50
4. COMPARACIÓN DE SISTEMAS LOTH/LOHC	52
4.1 CLASIFICACIÓN Y TIPOS DE LOTH/LOHC	53
4.2 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE DIFERENTES SISTEMAS DE LOTH/LOHC	66
4.3 EVALUACIÓN COMPARATIVA DE COSTOS Y RENDIMIENTO	68
4.4 IMPACTO AMBIENTAL Y SOSTENIBILIDAD DE LOS SISTEMAS LOTH/LOHC ...	70
4.5 ANÁLISIS DE CASOS DE ESTUDIOS Y EXPERIENCIAS PRÁCTICAS	72
5. FUTURO DE LOS LOTH/LOHC	80
5.1 INNOVACIONES TECNOLÓGICAS EN EL CAMPO DE LOS LOTH/LOHC.....	80
5.2 POTENCIAL DE LOS LOTH/LOHC EN LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA GLOBAL	84
5.3 DESAFÍOS Y OPORTUNIDADES PARA LA IMPLEMENTACIÓN A GRAN ESCALA	88
5.4 PROYECCIONES FUTURAS DEL MERCADO DEL HIDRÓGENO Y LOS LOTH/LOHC.....	90
5.5 RECOMENDACIONES PARA LA INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO FUTURO EN LOS LOTH/LOHC.....	93
6. CONCLUSIONES.....	96
7. RECOMENDACIONES	97
BIBLIOGRAFÍA	98

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Volumen específico del hidrógeno en estado líquido y gaseoso.....	13
Figura 2. Diagrama de fases del hidrógeno.	14
Figura 3. Densidad energética de varios portadores de energía.....	30
Figura 4. Ilustración esquemática del concepto LOHC	33
Figura 5. Proceso de hidrogenación.....	36
Figura 6. Moléculas de LOHC comunes.....	37
Figura 7. Proceso de deshidrogenación	38
Figura 8. Representación esquemática del sistema LOHC benceno/ciclohexano	55
Figura 9. Representación esquemática del sistema LOHC tolueno/metilciclohexano....	58
Figura 10. Representación esquemática del sistema LOHC naftaleno/decalina	60
Figura 11. Representación esquemática del sistema LOHC dibenciltolueno/perhidrobenciltolueno.	63
Figura 12. Representación esquemática del sistema LOHC N-etilcarbazol/perhidro-N- etilcarbazol	66
Figura 13. Comparación de emisiones de gases de efecto invernadero de diferentes tecnologías de almacenamiento y transporte de hidrógeno.	70
Figura 14. Métricas de consumo de energía para diferentes portadores	74
Figura 15. Comparación de varios estudios económicos sobre los costos totales de producción de hidrógeno	75
Figura 16. Rutas técnicas para la preparación de aromáticos a partir de biomasa	82
Figura 17. Almacenamiento de energía renovable utilizando tecnología LOHC	90

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Contenido energético de varios combustibles a 1 atm y 25 °C.	16
Tabla 2. Punto de inflamación de combustibles.	17
Tabla 3. Temperatura de autoignición de combustibles.	19
Tabla 4. Propiedades del hidrógeno.....	20
Tabla 5. Densidades de energía gravimétrica y volumétrica de tecnologías de almacenamiento de hidrógeno.	32
Tabla 6. Ventajas y desventajas de diferentes reactores	41
Tabla 7. Sistemas LOHC más usados	45
Tabla 8. Parámetros físicos y capacidad de almacenamiento de algunos LOHC.	49
Tabla 9. Comparación de las propiedades de candidatos de LOHC.....	51

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS LÍQUIDOS ORGÁNICOS PORTADORES DE HIDRÓGENO SOBRE EL PROCESO DE TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO*

AUTOR: ANDRÉS MAURICIO PÉREZ MUNIVE**

PALABRAS CLAVE: HIDRÓGENO, LÍQUIDOS ORGÁNICOS PORTADORES DE HIDRÓGENO, ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE.

DESCRIPCIÓN: Esta monografía se centra en el estudio de los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno y su influencia sobre el proceso de transporte y almacenamiento de hidrógeno. Los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHC) son compuestos que permiten el almacenamiento y transporte seguro de hidrógeno, elementos claves en la implementación de la llamada economía del hidrógeno. Los resultados más importantes de esta monografía destacan que los LOHC presentan ventajas significativas en términos de densidad de almacenamiento y seguridad en comparación con otras tecnologías tradicionales de almacenamiento de hidrógeno. Las investigaciones revelan que los LOHC tienen la capacidad de almacenar y liberar hidrógeno de manera reversible, haciéndolos adecuados para aplicaciones estacionarias y móviles. Además, el análisis comparativo de los diferentes sistemas LOHC revela que algunos compuestos tienen potencial para su implementación a gran escala, teniendo en cuenta algunos parámetros como la estabilidad térmica y la eficiencia de liberación del hidrógeno. Sin embargo, se destaca que la tecnología LOHC se encuentra en una fase temprana de desarrollo y que enfrentan desafíos técnicos y económicos que deben ser superados para su implementación comercial a gran escala; por lo que se espera que a largo plazo esta tecnología pueda jugar un papel clave en la transición hacia una economía de hidrógeno.

*Monografía

** Facultad de Ingeniería físico químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Especialización en Ingeniería del Gas. Director: Adan Yovani León Bermúdez. Doctor en Ingeniería Química.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE EFFECT OF LIQUIDS ORGANIC HYDROGEN CARRIERS ON THE HYDROGEN TRANSPORT AND STORAGE PROCESS *

AUTHOR: ANDRÉS MAURICIO PÉREZ MUNIVE **

KEY WORDS: HYDROGEN, LIQUIDS ORGANIC HYDROGEN CARRIERS, STORAGE, TRANSPORTATION

DESCRIPTION: This monograph focuses on the study of liquids organic hydrogen carriers and their influence on the hydrogen transport and storage processes. LOHCs are compounds that allow the safe storage and transport of hydrogen, key elements in the implementation of the so-called hydrogen economy.

The most important results of this monograph highlight that LOHCs offer significant advantages in terms of storage density and safety compared to other traditional hydrogen storage technologies. The research shows that LOHCs have the capacity to reversibly store and release hydrogen, making them suitable for stationary and mobile applications. Additionally, the comparative analysis of the different LOHC systems reveals that some compounds have potential for large-scale implementation, taking into account some parameters such as thermal stability and hydrogen release efficiency. However, it is highlighted that LOHC technology are currently in an early stage of development and that it faces technical and economic challenges that need to be addressed for its large-scale commercial implementation; therefore, it is expected that in the long term this technology can play a key role in the transition towards a hydrogen economy.

*Monograph

**Faculty of Physic-Chemistry engineering. Petroleum Engineering School. Specialization in Gas Engineering. Director: Adan Yovani León Bermúdez. PhD in Chemical Engineering.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el hidrógeno se ha convertido en una alternativa para los combustibles fósiles, en aras de la descarbonización y la transición energética. El creciente interés por el hidrógeno se debe principalmente a su versatilidad dentro de distintas industrias, debido a su característica como vector energético. Gracias a esa versatilidad, el uso del hidrógeno como vector energético implica un mayor acceso a la energía en un mundo cada vez más moderno y dinámico. Sin embargo, uno de los grandes desafíos en el desarrollo exitoso del hidrógeno como fuente de energía es su almacenamiento y transporte seguro y eficiente; aspecto vital para garantizar la disposición del hidrógeno en diversas aplicaciones que va desde el transporte sostenible hasta la generación de energías limpias.

En este contexto, la presente monografía tiene como propósito proporcionar un análisis de los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno, explorando sus propiedades fisicoquímicas, los sistemas de compuestos orgánicos que se utilizan, las ventajas que poseen los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHC de su sigla en inglés) con respecto con otras tecnologías de almacenamiento de hidrógeno y su importancia en el transporte y almacenamiento de hidrógeno.

En primer lugar, se hace una revisión bibliográfica del hidrógeno, abarcando sus propiedades físicas y químicas. Luego, se examinan las tecnologías tradicionales de almacenamiento y transporte de hidrógeno y el papel que pueden tener los LOHC en estos procesos. En segundo lugar, se analizan las propiedades químicas y físicas de diferentes sistemas LOHC, y su capacidad para absorber y liberar hidrógeno bajo ciertas circunstancias. Además, se comparan aspectos económicos y ambientales entre los distintos sistemas LOHC y con otras tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Por último, se analizaron los últimos estudios e investigaciones de la tecnología LOHC y su futuro en el transporte y almacenamiento de hidrógeno; además de su potencial para descarbonizar sectores industriales y móviles.

1. REVISIÓN DEL HIDRÓGENO Y SU ALMACENAMIENTO

El hidrógeno se ha convertido en una pieza fundamental en la búsqueda de soluciones para la descarbonización y la transición hacia un sistema energético más sostenible. Este elemento, el más ligero y abundante del universo, tiene propiedades fisicoquímicas únicas que lo convierten en un vector energético prometedor y versátil. Sin embargo, el camino hacia la plena implementación del hidrógeno como vector energético no está exento de desafíos, por lo que la comprensión en detalle de sus propiedades físicas y químicas es importante para optimizar su almacenamiento, transporte y aplicaciones en diferentes sectores industriales y de consumo.

1.1 GENERALIDADES DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno fue descubierto en el siglo XVIII (exactamente en el año 1766); en donde el químico británico Henry Cavendish, a través de experimentos con ácidos y metales, produjo un gas con características únicas. Cavendish concluyó que este “aire inflamable” era un elemento independiente que, al combinarse con oxígeno, produce agua. Sin embargo, no fue hasta el año 1783 que el químico francés Antoine Lavoisier le otorgó el nombre de hidrógeno (“formador de agua” en griego)¹.

El hidrógeno es el elemento más simple y el gas más liviano y abundante en el universo. Constituye el 75% de la masa de toda la materia visible en el universo y el 90% en número de átomos². Como gas, la presencia del hidrógeno es escasa en la atmósfera terrestre debido a su alta difusividad. Sin embargo, es abundante en combinación con otros elementos, como el oxígeno y el carbono, por lo que no es posible encontrarlo de forma libre en la corteza terrestre.

¹ LLERA SASTRESA, Eva María y ZABALZA BRIBIÁN, Ignacio. Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos. Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza, 2011. p.142. ISBN 978-84-15274-94-0.

² LLORCA, Jordi. El hidrógeno y nuestro futuro energético. 1st ed. Barcelona: Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya, 2010. p.124. ISBN 978-84-9880-428-7

1.1.1 Estructura atómica. El hidrógeno es el más sencillo de todos los elementos que conforman la tabla periódica. Su átomo consiste en un protón en su núcleo, cuya carga está equilibrada por un electrón que orbita alrededor de dicho núcleo. La disposición de un único electrón orbitando alrededor del núcleo hace que este elemento sea altamente reactivo, por lo que los átomos de hidrógeno tienden a combinarse en pares para formar la molécula de H₂, alcanzando una configuración más estable y menos reactiva³. El peso atómico del hidrógeno es de 1,00794 uma, lo que significa que el hidrógeno es el elemento más ligero que existe en la naturaleza. Por este motivo, las moléculas de hidrógeno pueden difundirse a través de materiales herméticos o impermeables a otros gases. El hidrógeno tiene tres isótopos: protio, deuterio y tritio. El protio es el isótopo más simple y abundante de la naturaleza (99,9885%); consta de un protón en su núcleo y un electrón orbitando dicho núcleo. El deuterio contiene un protón y un neutrón en su núcleo, pero se encuentra en la naturaleza en una proporción del 0,0115% del total del hidrógeno existente. El tritio contiene un protón y dos neutrones, pero es prácticamente imposible encontrarlo en la naturaleza por su inestabilidad⁴.

1.1.2 Propiedades Físicas

1.1.2.1 Densidad. El hidrógeno es el elemento con menor peso atómico de la tabla periódica, lo que significa que tiene una densidad muy baja tanto en estado líquido como en estado gaseoso. La densidad del hidrógeno es dependiente de las condiciones de presión y temperatura, parámetros importantes para su almacenamiento y transporte. El peso específico es un parámetro para expresar la densidad y se define como la relación entre la densidad de una sustancia y la de otra sustancia de referencia a la misma presión y temperatura. En el caso de los líquidos, la sustancia de referencia es el agua ($\rho_{\text{agua}}=1000 \text{ kg/m}^3$) en condiciones estándar. Por lo tanto, un líquido con un peso específico superior a 1,0 será más pesado que el agua; mientras que un líquido con un peso específico menor a 1,0 será más ligero que el agua. El hidrógeno líquido es muy

³ U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. 2001

⁴ MOLINA y ROQUE AGUADO, et al. Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. La Coruña: Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, 2021. p.154. ISBN 978-84-9749-798-5.

ligero con respecto al agua, con un peso específico de 0,0708. Cada metro cúbico de agua contiene 111 kg de hidrógeno, mientras que un metro cúbico de hidrógeno líquido contiene 71 kg de hidrógeno. Esto significa que el agua contiene más masa de hidrógeno por unidad de volumen que el propio hidrógeno líquido, debido a que la estructura molecular del agua puede empaquetar más masa de hidrógeno por unidad de volumen en comparación con el hidrógeno líquido. Esto también sucede en otros compuestos líquidos que contienen hidrógeno, por ejemplo, un metro cúbico de metanol contiene 100 kg de hidrógeno. En los vapores y gases se utiliza de referencia el aire a condiciones estándar ($\rho_{\text{aire}}=1,2754 \text{ kg/m}^3$), de forma que los gases con un peso específico superior a 1,0 son más pesados que el aire, mientras que los gases con un peso específico inferior a 1,0 son más ligeros que el aire. El peso específico del hidrógeno gaseoso es 0,0696, lo que significa que su densidad es 6,96% de la densidad del aire⁵. El volumen específico es el valor inverso de la densidad y expresa la cantidad de volumen por unidad de masa. Este parámetro es una medida estándar que cuantifica la cantidad de hidrógeno. El volumen específico del hidrógeno líquido es de 0,014 m³/kg a 1 atm y -253 °C y el volumen específico del hidrógeno gaseoso es de 11,9 m³/kg a 1 atm y 20 °C.

1.1.2.2 Factor de compresibilidad. El factor de compresibilidad Z es el valor entre el volumen real ocupado por un gas a una presión y temperatura dada, en relación con el volumen específico que el gas ocuparía a la misma presión y temperatura si se comportara como un gas ideal. El factor de compresibilidad Z es un factor de corrección que se introduce en la ecuación de estado de los gases ideales con el objetivo de modelar el comportamiento de los gases reales. Teniendo este concepto presente, se obtiene una ecuación de estado que puede utilizarse para un gas real, como se indica en las ecuaciones 1 y 2.

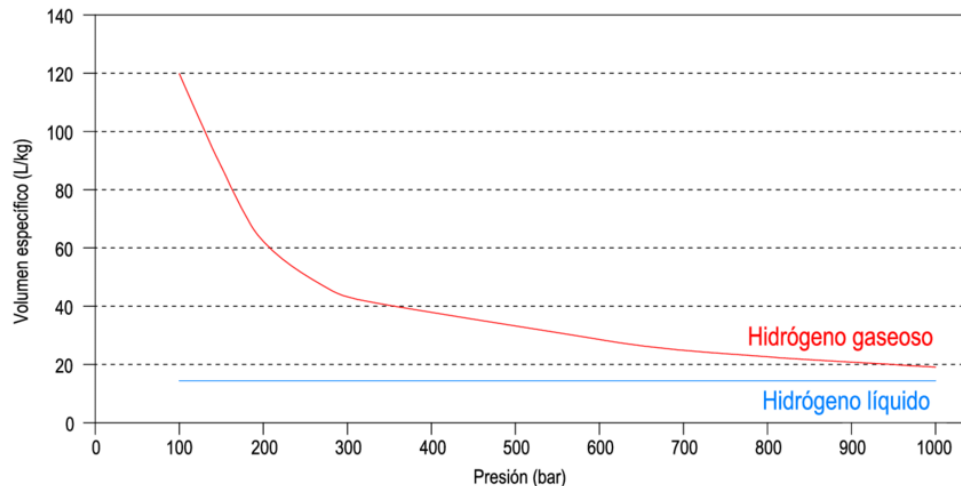
$$Z = \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}} \quad (1)$$

$$P \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

⁵ Ibíd.

El factor de compresibilidad Z es un parámetro útil para estimar la cantidad de hidrógeno contenido dentro de un recipiente; se puede demostrar a partir de la figura 1 cómo el volumen ocupado por el hidrógeno gaseoso se reduce si se incrementa gradualmente la presión.

Figura 1. Volumen específico del hidrógeno en estado líquido y gaseoso.



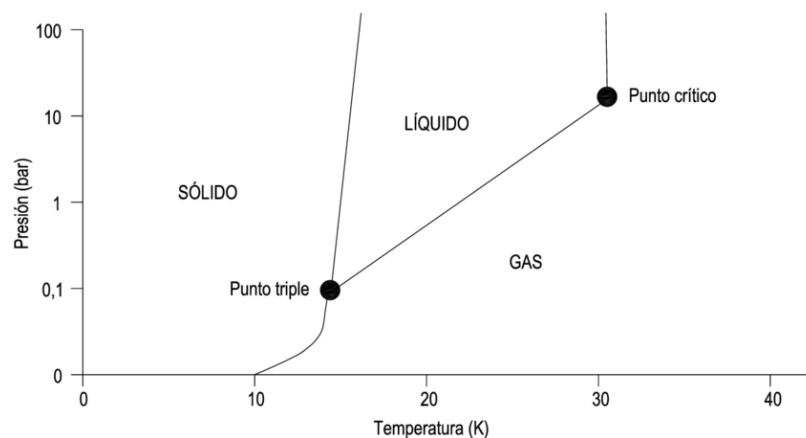
FUENTE: MOLINA y ROQUE AGUADO, et al. Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. La Coruña: Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, 2021. p.154. ISBN 978-84-9749-798-5.

1.1.2.3 Relación de expansión. La relación de expansión es la relación del volumen de una sustancia en estado líquido o gaseoso en comparación con el volumen de una sustancia en estado líquido o gaseoso a presión y temperaturas atmosféricas. Cuando el hidrógeno se licua, se vaporiza al expandirse hasta condiciones atmosféricas y, por consiguiente, habrá un aumento de volumen. La relación de expansión del hidrógeno líquido es 1:848, lo que significa que el hidrógeno gaseoso en condiciones atmosféricas ocupa 848 veces más volumen que el hidrógeno líquido. Aunque se aumente la presión de almacenamiento, la relación del hidrógeno gaseoso presurizado no podrá alcanzar la relación de expansión del hidrógeno líquido⁶.

⁶ U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Óp. Cit.

1.1.2.4 Temperatura de cambio de fase. Las sustancias presentan unas temperaturas de fusión y ebullición características a una determinada presión. En la figura 2 se observa que, a presión atmosférica, el hidrógeno es líquido a temperaturas inferiores a 20 °K (-423,7 °F) y el hidrógeno es sólido a temperaturas menores de 14 °K (-434,5 °F). El punto triple está situado a 0,07 bar y 13,8 °K (-434,8 °F)⁷. La temperatura de ebullición de un combustible es un parámetro importante porque determina la temperatura a la que debe enfriarse, a presión atmosférica, el combustible para ser utilizado en estado líquido. La temperatura de ebullición de una sustancia pura aumenta con la presión hasta alcanzar su punto crítico; más allá de este punto, la presión no tendrá ningún efecto sobre la temperatura de ebullición. En el caso del hidrógeno, la temperatura de ebullición sólo se puede aumentar hasta un máximo de 33,2 °K (-400 °F) a una presión de 13 bar aproximadamente, que corresponde con su punto crítico. La obtención de hidrógeno líquido es un proceso de gran consumo energético debido a las temperaturas criogénicas de ebullición del hidrógeno. Además, debe tenerse en cuenta que el hidrógeno tiene una alta volatilidad del hidrógeno cuando está en estado líquido, por lo que es necesario el uso de contenedores con un buen aislamiento y resistencia mecánica que eviten cualquier pérdida por fugas.

Figura 2. Diagrama de fases del hidrógeno.



⁷ LLERA SASTRESA, Eva María y ZABALZA BRIBIÁN, Ignacio. Óp. Cit.

FUENTE: MOLINA y ROQUE AGUADO, et al. Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. La Coruña: Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, 2021. p.154. ISBN 978-84-9749-798-5.

Las pérdidas por fugas son una variable importante durante el almacenamiento de hidrógeno, ya que presentan desafíos técnicos considerables debido a las temperaturas criogénicas que se manejan. Las moléculas de hidrógeno gaseoso son las más pequeñas dentro de los gases, por lo que pueden difundirse a través de muchos materiales herméticos o impermeables. Las fugas de hidrógeno líquido se evaporan con facilidad debido al bajo punto de ebullición del hidrógeno líquido y pueden ser peligrosas porque pueden generar una atmósfera explosiva cuando el hidrógeno se mezcla con el aire. No obstante, por la alta difusividad de la molécula de hidrógeno, esa atmósfera explosiva se dispersa rápidamente⁸.

1.1.3 Propiedades químicas

1.1.3.1 Contenido energético. Si se analiza el hidrógeno como un vector energético, es decir, como un combustible portador de energía, se puede llegar a la conclusión de que el hidrógeno posee propiedades energéticas atractivas y desafiantes con respecto a otros combustibles, especialmente en el contexto de la transición hacia fuentes de energías más limpias. Cuando el hidrógeno reacciona con el oxígeno, solo se forma agua y se libera una cantidad fija de energía. Esta energía liberada es llamada poder calorífico inferior (PCI) o poder calorífico superior (PCS). Las dos medidas expresan la cantidad de energía contenida por unidad de masa de hidrógeno. El poder calorífico representa la cantidad de energía necesaria para oxidar un combustible por completo, más la energía del vapor de agua producido cuando se condensa. La diferencia entre el PCI y el PCS es la energía de vaporización del agua. El PCS, además de la energía liberada durante la combustión completa, incluye la energía del vapor de agua producido que se condensa. El PCI, por su parte, incluye la energía liberada durante la combustión completa, pero excluye la energía de vaporización del agua porque asume que el vapor de agua

⁸ U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Óp. Cit.

permanece en estado gaseoso⁹. La tabla 1 muestra los diferentes PCS y PCI de distintos combustibles.

Tabla 1. Contenido energético de varios combustibles a 1 atm y 25 °C.

Combustible	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Hidrógeno	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,60
Gasolina	47,50	44,50
Diésel	44,80	42,50
Metanol	19,96	18,05

FUENTE: Elaboración propia con base a MOLINA y ROQUE AGUADO, et al. Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. La Coruña: Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, 2021. p.154. ISBN 978-84-9749-798-5.

En la tabla 1 se puede apreciar que el hidrógeno gaseoso es el combustible con mayor contenido energético por unidad de masa, con un PCI de aproximadamente 2,5 veces mayor que el de los hidrocarburos mostrados¹⁰. La densidad de energía es un parámetro que expresa la cantidad de energía contenida en un volumen o masa determinada de combustible. La densidad de energía se clasifica en: densidad de energía volumétrica y densidad de energía gravimétrica. La densidad de energía volumétrica es la cantidad de energía que se puede contener en un volumen de combustible y la densidad de energía gravimétrica es la cantidad de energía que se puede contener en una masa de combustible. La densidad de energía es una medida de cómo se empaquetan los átomos de hidrógeno en un combustible, por lo que la densidad de energía aumenta con la complejidad de la estructura molecular de un combustible. Por esta razón los hidrocarburos, al poseer una mayor cantidad de átomos de carbono e hidrógeno, poseen una mayor densidad de energía. En el caso del hidrógeno, su densidad de energía volumétrica es muy baja ya que, aunque su densidad de energía gravimétrica es la mayor

⁹ MOLINA, Roque Aguado, et al. Óp. Cit.

¹⁰ LLERA SASTRESA, Eva María y ZABALZA BRIBIÁN, Ignacio. Óp. Cit.

con respecto a los hidrocarburos, el hidrógeno es el elemento más ligero que existe. Debido a esto, la densidad de energía volumétrica del hidrógeno gaseoso a condiciones estándar es aproximadamente 4 veces menor que la del metano en condiciones estándar¹¹, implicando que se necesite un volumen mucho mayor para almacenar una cantidad de hidrógeno que iguale el contenido energético de cualquier hidrocarburo. Como resultado, se necesitan contenedores de almacenamiento de hidrógeno voluminosos y pesados, lo que supone un problema significativo en el almacenamiento y transporte de hidrógeno.

1.1.3.2 Punto de inflamación o flashpoint. Es la temperatura mínima donde un líquido inflamable desprende suficiente vapor como para formar una mezcla inflamable con el aire. El punto de inflamación de un combustible es siempre menor a su punto de ebullición. Para los combustibles líquidos en condiciones atmosféricas, el punto de inflamación es el límite inferior de inflamabilidad. En el caso de los combustibles gaseosos en condiciones atmosféricas, el flashpoint está muy por debajo de la temperatura ambiente y tiene poca importancia. En la tabla 2 se pueden observar los puntos de inflamación de diferentes combustibles.

Tabla 2. Punto de inflamación de combustibles.

Combustible	Punto de inflamación
Hidrógeno	-253 °C
Metano	-188 °C
Propano	-104 °C
Gasolina	-43 °C
Metanol	11 °C

¹¹ MOLINA, Roque Aguado, et al. Óp. Cit.

FUENTE: Elaboración propia con base a MOLINA y ROQUE AGUADO, et al. Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. La Coruña: Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, 2021. p.154. ISBN 978-84-9749-798-5.

1.1.3.3 Rango de inflamabilidad. Los rangos de inflamabilidad se definen en límite inferior y superior. El límite inferior de inflamabilidad es la concentración mínima de vapor o gas en el aire, por debajo de la cual no se propaga la llama al ponerse en contacto con una fuente de ignición. El límite superior de inflamabilidad es la concentración máxima de gas o vapor en el aire, por encima de la cual no hay propagación de llama al ponerse en contacto con una fuente de ignición. Si hay más hidrógeno que oxígeno, la mezcla hidrógeno-aire será rica y se consumirá todo el oxígeno; mientras que, si hay menos hidrógeno que oxígeno, la mezcla hidrógeno-aire será pobre y se consumirá todo el hidrógeno, quedando solo un remanente de oxígeno. Los sistemas de pila de combustible y los de combustión interna operan con mezclas pobres, lo que garantiza el consumo total del hidrógeno. El hidrógeno no es inflamable si está almacenado en contenedores en ausencia de oxígeno. El hidrógeno es inflamable en zonas periféricas de una fuga, en la que el hidrógeno se mezcla con el aire. El hidrógeno es inflamable en un rango de concentraciones en el aire (4-75%), y es explosivo en un rango de concentraciones (15-59%) en condiciones atmosféricas¹². La diferencia entre una explosión y un incendio es que en una explosión, la combustión debe estar contenida, provocando que la temperatura y presión aumenta hasta niveles que puedan destruir violentamente el contenedor. Por esta razón, es muy peligroso liberar el hidrógeno en un espacio cerrado que liberarlo al aire libre¹³.

1.1.3.4 Energía de ignición. Es la cantidad mínima de energía externa que se necesita para encender una mezcla de combustible. La duración de esta energía externa debe ser suficiente para calentar el combustible hasta su temperatura de ignición. Las fuentes de ignición más comunes son las chispas y las llamas. El hidrógeno tiene una temperatura de autoignición superior a hidrocarburos como el propano y la gasolina, pero tiene una

¹² U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Óp. Cit.

¹³ LLERA SASTRESA, Eva María y ZABALZA BRIBIÁN, Ignacio. Óp. Cit.

energía de ignición más baja y, por lo tanto, es más fácil de encender con respecto a los hidrocarburos¹⁴.

1.1.3.5 Temperatura de autoignición. Es la temperatura mínima en condiciones atmosféricas, en la que una sustancia arde espontáneamente en contacto con el aire sin la presencia de una fuente de ignición (chispas, llamas). En la tabla 3 se tiene la temperatura de autoignición del hidrógeno de 585 °C (1085 °F), un valor elevado que ocasiona que una mezcla de hidrógeno y aire sea difícil de encender sin una fuente de ignición¹⁵.

Tabla 3. Temperatura de autoignición de combustibles.

Combustible	Temperatura de autoignición
Hidrógeno	585 °C
Metano	540 °C
Propano	490 °C
Gasolina	385 °C
Metanol	230-480 °C

FUENTE: Elaboración propia con base a MOLINA y ROQUE AGUADO, et al. Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. La Coruña: Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, 2021. p.154. ISBN 978-84-9749-798-5.

1.1.3.6 Toxicidad. Por ser un elemento incoloro, inodoro e insípido, las fugas de hidrógeno son imperceptibles y para su detección se necesitan sensores específicos. El hidrógeno no es contaminante ni tóxico, pero requiere precauciones especiales debido a su alta reactividad. El hidrógeno puede ser asfixiante en espacios cerrados ya que desplaza el oxígeno que ocupa del aire. En espacios abiertos no hay posibilidad de asfixia debido a la alta difusividad del hidrógeno. Por eso es necesario garantizar una buena

¹⁴ MOLINA, Roque Aguado, et al. Óp. Cit.

¹⁵ *Ibíd.*

ventilación en espacios en donde se manipule o almacene hidrógeno¹⁶. Las principales propiedades del hidrógeno se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Propiedades del hidrógeno.

PROPIEDADES	HIDRÓGENO
Densidad gas	0,084 kg/m ³ (20 °C, 1 atm)
Densidad líquida	70,8 kg/m ³ (-253 °C, 1 atm)
Punto de ebullición	-253 °C / 20 °K / -423 °F
Punto de fusión	-259 °C / 14 °K / 434 °F
Presión crítica	13 bar / 188 psi
Temperatura crítica	-240 °C / 33 °K / -400 °F
Límites de inflamabilidad (condiciones atmosféricas)	4 % - 75 %
Energía de ignición	0,02 MJ / 5,55 Watt/hora
Temperatura de autoignición	585 / 858 °K / 1085 °F

FUENTE: Elaboración propia

1.2 MÉTODOS DE ALMACENAMIENTO TRADICIONALES

El hidrógeno se ha convertido en un tema recurrente en el ámbito de la transición energética, debido a su potencial para ofrecer una solución sostenible a los desafíos energéticos venideros. La economía del hidrógeno requiere un sistema de almacenamiento de hidrógeno seguro, compacto, liviano y económicamente competitivo con respecto a otros combustibles. El almacenamiento de hidrógeno presenta una serie de retos debido a las propiedades características del hidrógeno que se discutieron anteriormente, lo que impide que esta práctica se implemente a gran escala. En la actualidad hay diversas formas para almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte; y su elección depende de una variedad de factores, incluidas la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar y

¹⁶ U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Óp. Cit.

duración del almacenamiento, los costos de operación, entre otros¹⁷. El hidrógeno es un combustible con una elevada densidad de energía gravimétrica, pero presenta una baja densidad de energía volumétrica con respecto a otros combustibles. Por lo tanto, para proporcionar energía a procesos de alta demanda, se necesitan grandes volúmenes de hidrógeno en condiciones estándar, representando un desafío significativo para su aplicación en el sector del transporte. Las tecnologías para el almacenamiento de hidrógeno se pueden resumir en dos tipos: almacenamiento físico y almacenamiento basado en materiales.

1.2.1 Tecnologías de almacenamiento físico

1.2.1.1 Almacenamiento de hidrógeno comprimido. El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido es la tecnología más común y desarrollada, aprovechando el efecto de compresión sobre el volumen del gas. Por su baja densidad volumétrica en comparación con otros combustibles, el hidrógeno requiere compresión a altas presiones para incrementar su densidad energética. Una vez presurizado, el hidrógeno se almacena en contenedores cilíndricos similares a los utilizados para el almacenamiento de gas natural comprimido. Estos contenedores ofrecen una rápida transferencia de hidrógeno, tanto de ingreso como de salida. La principal limitante de estos contenedores es el gran volumen ocupado y su peso respectivo. Un sistema de almacenamiento de hidrógeno gaseoso que opera a 250 bar, tiene un peso 4 veces mayor y ocupa más de 4 veces el volumen en comparación con un sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido. En comparación con la gasolina, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso es 10 veces más pesado y 15 veces más voluminoso¹⁸. Se habla de almacenamiento de hidrógeno comprimido cuando se manejan presiones por encima de los 200 bar. Los contenedores para el almacenamiento de hidrógeno comprimido difieren de acuerdo al tipo de aplicación. Los contenedores estacionarios manejan presiones menores porque este almacenamiento es más barato. Para aplicaciones móviles, los contenedores manejan

¹⁷ MARTÍNEZ CORONADO, Rubén. Nuevos materiales para conversión y almacenamiento de energía: un paso hacia la economía del hidrógeno. Tesis Doctoral. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. 2012.

¹⁸ LLERA SASTRESA, Eva María y ZABALZA BRIBIÁN, Ignacio. Óp. Cit.

presiones hasta los 700 bares, con el fin de almacenar la mayor cantidad de hidrógeno posible¹⁹. El hidrógeno en grandes cantidades y moderadamente presurizado se almacena en forma estacionaria en tanques esféricos (10000 m³ a presión entre 10 y 15 bar).

1.2.1.2 Almacenamiento de hidrógeno líquido. Esta tecnología de almacenamiento está basada en el ciclo de Linde de licuefacción de los gases. Este ciclo se basa en el efecto Joule Thomson, que describe el proceso de pasar un gas a líquido modificando sus condiciones de presión y temperatura. El enfriamiento del gas y su cambio a fase líquida se lleva a cabo utilizando compresores, intercambiadores de calor, válvulas de expansión Joule – Thomson y nitrógeno líquido. En este tipo de almacenamiento, el hidrógeno se enfría hasta su licuefacción a temperaturas criogénicas, alrededor de los -253 °C (-423 °F). Al licuarlo, el hidrógeno líquido presenta una densidad volumétrica mucho mayor al hidrógeno gaseoso y logra reducir su volumen mucho más que el hidrógeno gaseoso comprimido, superando los problemas relacionados con el tamaño y peso de los contenedores de almacenamiento de hidrógeno gaseoso²⁰. El proceso de licuefacción es costoso en energía y tiempo, por lo cual se estiman pérdidas de hasta el 35% del contenido energético del hidrógeno. Las principales aplicaciones del hidrógeno líquido radican en la industria aeroespacial. Los principales desafíos del hidrógeno líquido son las pérdidas de hidrógeno por evaporación (boil-off) y la necesidad de tanques de almacenamiento con un buen aislamiento²¹. Incluso en tanques con excelente aislamiento, parte del hidrógeno se evapora, lo que permite su captura y retorno al proceso de licuefacción. En aplicaciones de transporte de larga duración, como el transporte en buques, el “boil – off” se considera combustible de transporte, de modo que el hidrógeno que se evapora se captura y alimenta la caldera del barco²².

¹⁹ MARTÍNEZ CORONADO, Rubén. Óp. Cit.

²⁰ MOLINA, Roque Aguado, et al. Óp. Cit.

²¹ TARHAN, Cevahir y ÇIL, Mehmet Ali. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. En: *Journal of Energy Storage*. 2021. vol. 40.

²² BADÍA, Clara Fernández-Bolaños. Energética del hidrógeno: Contexto, estado actual y perspectivas de futuro. 2005.

1.2.2 Tecnologías de almacenamiento basado en materiales

1.2.2.1 Tecnologías de adsorción física. La adsorción es el proceso de transferencia de masa donde un fluido líquido o gaseoso es depositado en la superficie de un material sólido poroso. Esta técnica aprovecha las fuerzas de Van der Waals entre el hidrógeno molecular y un material con una gran superficie. La debilidad de las fuerzas de Van der Waals no afecta la estructura de los materiales, permitiendo que la carga/descarga del hidrógeno sea reversible y rápida²³. Se han utilizado varios adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno, como materiales porosos a base de carbono, materiales poliméricos porosos, zeolitas y estructuras organometálicas (MOFs). Este tipo de almacenamiento tiene una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, pero resulta bastante pesado y no se emplean en aplicaciones móviles²⁴.

1.2.2.2 Tecnologías de absorción química. La absorción es un proceso de transferencia de masa donde las moléculas se difunden en el material absorbente. A diferencia de la adsorción, en los procesos de absorción las moléculas de hidrógeno se difunden en todo el volumen del material absorbente.

- **Hidruros metálicos:** Son materiales binarios compuestos de un metal e hidrógeno. Los sistemas de almacenamiento en hidruros metálicos se basan en el principio de que ciertos metales a condiciones de alta presión absorben el hidrógeno gaseoso como una esponja, formando así hidruros metálicos. Estos enlaces son mucho más fuertes que los enlaces físicos que intervienen en la adsorción del hidrógeno, por lo que liberar el hidrógeno unido requiere más energía. Existen muchas clases de hidruros metálicos, aunque casi todas se basan en aleaciones metálicas de níquel, magnesio, hierro y titanio. La formación de hidruros debe ser totalmente reversible y el metal debe soportar muchos ciclos de carga/descarga y ser estable frente al oxígeno y la humedad del ambiente. El proceso de carga se

²³ MOLINA, Roque Aguado, et al. Óp. Cit.

²⁴ OLABI, A. G., et al. Large-scale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions. En: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, no 45, p. 23498.

lleva a cabo extrayendo el calor del hidruro, lo que facilita la intercalación del hidrógeno en la estructura del metal. En el proceso de descarga, la liberación de hidrógeno se realiza cuando se aporta calor al hidruro²⁵. El almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos es una de las mejores opciones debido a su seguridad, manejo y capacidad de almacenamiento. Sin embargo, el peso del sistema es elevado, lo que no lo hace adecuado para aplicaciones móviles.

1.3 MÉTODOS DE TRANSPORTE TRADICIONALES

El hidrógeno puede ser transportado en estado gaseoso (comprimido), líquido (criogénico) o sólido (adsorbido en un sólido poroso), pudiendo distribuirse a través de tuberías, camiones, barcos y otros medios de transporte. El tipo de transporte óptimo, así como con otros combustibles, se da con base en la distancia de su suministro y el hidrógeno demandado.

1.3.1 Transporte de hidrógeno gaseoso. El hidrógeno gaseoso se puede transportar como gas comprimido en contenedores que soporten presiones entre 200-700 bar. Los contenedores convencionales de gas comprimido operan por encima de los 200 bar y son de acero austenítico. Para presiones superiores, entre 400-700 bar, se utilizan nuevos materiales compuestos de fibra de carbono o aluminio reforzado con fibra de carbono²⁶. El hidrógeno comprimido puede ser transportado utilizando camiones con cilindros a alta presión, pero son muy costosos de transportar, por lo que sólo se utilizan en cantidades moderadas a distancias moderadas. Estos camiones pueden transportar hasta 360 kg de hidrógeno comprimido. Para grandes distancias, el hidrógeno se suele licuar y se utilizan camiones criogénicos, ferrocarril o barco para su transporte.

²⁵ GRUESO GARRIDO, Ismael. Diseño y cálculo de un depósito de almacenamiento de hidrógeno para un vehículo industrial. Tesis Doctoral. Valencia. Universitat Politècnica de València. 2020.

²⁶ GARCÍA-CONDE, Antonio González. Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno En: UNIVERSITAT DE GIRONA [sitio web]. [Consulta 31 de octubre 2024] Disponible en: http://www2.udg.edu/Portals/88/proc_industrials/5, 2010.

1.3.2 Transporte de hidrógeno líquido. El hidrógeno licuado es transportado usando tanques de doble pared aislados con el fin de prevenir la rápida evaporación del hidrógeno líquido. Los camiones cisterna pueden transportar hasta 4300 kg de hidrógeno líquido. Los ferrocarriles también son una opción de transporte, en donde se puede transportar entre 2900-9100 kg de hidrógeno. Por el mar también se puede transportar hidrógeno a través de buques de carga, en donde se transportan hasta 70 toneladas de hidrógeno a largas distancias²⁷. Los hidruros metálicos se pueden transportar a través de un camión o por ferrocarril hasta el lugar de consumo, donde se pueden cambiar por un contenedor de hidruros metálicos vacío.

1.4 VENTAJAS Y DESAFÍOS DEL HIDRÓGENO

En los últimos años, el hidrógeno se ha convertido en una alternativa para los combustibles fósiles, en aras de la descarbonización y la transición energética. El creciente interés por el hidrógeno se debe principalmente a su versatilidad dentro de distintas industrias, debido a su característica como vector energético. Gracias a esa versatilidad, el uso del vector energético hidrógeno implica un mayor acceso a la energía, fundamental en un mundo cada vez más moderno y dinámico. De esta manera, surge el concepto “economía del hidrógeno”, que es una visión de un futuro energético más limpio y sostenible que servirá para alimentar las necesidades energéticas de la sociedad a partir de fuentes primarias renovables. Sin embargo, durante mucho tiempo, los desafíos de la utilización de hidrógeno han sido claramente superiores a sus ventajas, debido a problemas asociados a la seguridad. En 1937, un desastroso incendio que se produjo en el zepelín alemán Hindenburg provocó que se considerara al hidrógeno como un combustible peligroso. Por lo tanto, uno de los retos de la “economía del hidrógeno” es reducir la “mala imagen” del hidrógeno, dándole prioridad al almacenamiento de hidrógeno seguro²⁸.

²⁷ ZONA EÓLICA CANARIA S.A. [sitio web]. Las palmas de Gran Canaria: ZECSA, Informe de mercado “hidrógeno”. [Consulta: 20 de octubre 2023]. Disponible en: http://www.zecsa.org/cmsAdmin/uploads/o_1c3akmda41q2q16mk1ov318o0f6ta.pdf

²⁸ MARTÍNEZ CORONADO, Rubén. Óp. Cit.

El hidrógeno es una fuente de energía limpia que solo genera agua cuando se quema; lo que lo convierte en una opción atractiva para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y la dependencia hacia los combustibles fósiles. El hidrógeno no es una fuente de energía primaria porque no puede extraerse del subsuelo terrestre, como ocurre con los combustibles fósiles. Por lo tanto, sólo puede ser producido a partir de una gran variedad de materias primas y fuentes de energía renovable. En consecuencia, el impacto ambiental del hidrógeno dependerá de la fuente de energía empleada para su obtención. Los combustibles fósiles son responsables de aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno debido a sus bajos costos en comparación con otras tecnologías; mientras que sólo el 4% de la producción de hidrógeno se obtiene a partir de la electrólisis, que es la separación del hidrógeno que contiene el agua mediante energía eléctrica²⁹. Aunque se han logrado avances tecnológicos significativos, la implementación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere abordar importantes desafíos económicos y tecnológicos. Las tecnologías basadas en energías renovables no están suficientemente desarrolladas y a nivel industrial su valor es costoso.

Además, para satisfacer la demanda mundial de este tipo de energía, sería necesario desarrollar un sistema de distribución de hidrógeno similar al que se utiliza actualmente para la gasolina³⁰. Otra desventaja que presenta el hidrógeno frente a otros combustibles es su baja densidad de energía volumétrica, ya que se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para satisfacer la alta demanda energética.

1.5 TENDENCIAS ACTUALES EN ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE

El almacenamiento y transporte del hidrógeno son aspectos cruciales para su viabilidad como fuente de energía. En los últimos años, se han concentrado en mejorar la eficiencia, la seguridad y la reducción de costos. El uso de infraestructuras existentes, como

²⁹ VÁSQUEZ, Rodrigo, et al. Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile En: 4e CHILE. [sitio web]. Santiago de Chile: Ministerio Federal de Medio Ambiente, Protección de la Naturaleza, Obras Públicas y Seguridad Nuclear. [Consulta 25 de mayo de 2024]. Archivo pdf. Disponible en: <https://4echile.cl/wp-content/uploads/2020/07/LIBRO-TECNOLOGIAS-H2-Y-PERSPECTIVAS-CHILE.pdf>

³⁰ MARTÍNEZ CORONADO, Rubén. Óp. Cit.

gasoductos, y la investigación en nuevos materiales que mejoren el almacenamiento, son claves para superar los desafíos actuales. En el almacenamiento de hidrógeno comprimido, se requiere fabricar contenedores con materiales de alta resistencia para asegurar su durabilidad. Los requisitos estructurales y mecánicos de los contenedores deben ser rigurosos debido a los problemas asociados con el manejo de presiones altas.

Por ello, se están desarrollando contenedores con materiales compuestos de fibra de carbono, fibra de vidrio y aluminio que, aunque son más costosos que el acero, permitirán aumentar la densidad de energía volumétrica y disminuir el peso total del sistema. Para el manejo de grandes volúmenes de hidrógeno, existe una alternativa que es el almacenamiento subterráneo. Esto permite almacenar millones de m^3 a presiones entre 36 bar en cavidades subterráneas con formaciones con una alta porosidad y permeabilidad, las cuales albergarán el hidrógeno en sus poros. Estas cavidades pueden ser pozos de petróleo o gas agotados, cavernas salinas o acuíferos. Este tipo de almacenamiento tiene relativamente bajos costes de construcción, bajas tasas de fugas y los riesgos por contaminación por hidrógeno son mínimos. El hidrógeno gaseoso también se puede transportar haciendo uso de la red gasista. Esta alternativa sirve para tener un mayor aprovechamiento de la infraestructura actual y reducir costos de operación. Uno de los principales desafíos que presenta esta alternativa es que, debido a la escasa densidad de energía volumétrica del hidrógeno, se deben transportar caudales mucho más grandes que los que actualmente se transportan del gas natural. Además, se tienen que mejorar las medidas de seguridad dado que el hidrógeno es un elemento inflamable y con gran difusividad³¹.

Los esfuerzos en el almacenamiento y transporte de hidrógeno líquido se concentran en abordar riesgos relacionados con las temperaturas criogénicas como la fragilización de los contenedores (ocasionan fracturas y, por ende, problemas de seguridad), pérdidas por evaporación y alto consumo energético durante la licuefacción del hidrógeno. El

³¹ MEDIAVILLA MARTÍNEZ, Irene. El vehículo de hidrógeno. Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del almacenamiento de hidrógeno en MOF-5 y HKUST-1. Trabajo de grado. Universidad de Valladolid. 2019.

almacenamiento químico de hidrógeno es otra alternativa de almacenamiento y transporte de hidrógeno. Los llamados hidruros químicos enlazan químicamente el hidrógeno, al igual que los hidruros metálicos. Sin embargo, al estar formados por elementos más ligeros, sus propiedades son diferentes a los hidruros metálicos y llegan a almacenar mucho más hidrógeno que los hidruros metálicos. Los hidruros químicos son líquidos en condiciones normales, lo que facilita su transporte y almacenamiento, así como la transferencia de calor y masa durante las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Entre los hidruros químicos utilizados están el metanol, el ácido fórmico, el amoníaco y los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHC)³².

³² SUAREZ, J. Aurelio. El hidrógeno y su almacenamiento en: DURO FELGUERA. [sitio web]. Oviedo. [Consulta 20 de octubre 2023]. Disponible en: <https://www.durofelguera.com/wp-content/uploads/2023/03/EL-HIDROGENO-Y-SU-ALMACENAMIENTO.pdf>

2. TECNOLOGÍAS DE LÍQUIDOS ORGÁNICOS PORTADORES DE HIDRÓGENO

Las energías renovables, como la solar o la eólica, se han convertido en una alternativa limpia y sostenible, impulsada por la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y la transición energética. Sin embargo, debido a que las energías renovables no son estables, se necesita un sistema de almacenamiento de energía que pueda ayudar a resolver estas intermitencias o fluctuaciones. En este contexto, el uso y almacenamiento de hidrógeno es una alternativa potencial para desarrollar las energías renovables.

La falta de sistemas de almacenamiento de hidrógeno óptimos es uno de los factores que retrasan el camino hacia la “economía del hidrógeno”. Aunque el hidrógeno es un portador de energía limpia, la baja densidad de energía volumétrica lo hace difícil de almacenar, así como la falta de infraestructura de repostaje y los problemas de almacenamiento y distribución, lo que lo hace menos competitivo con respecto a los combustibles fósiles. Una opción alternativa de almacenamiento y transporte de hidrógeno que ha ganado interés en los últimos años y en la que se enfocará la presente monografía, es en el uso de los líquidos orgánicos transportadores de hidrógeno (LOHC de su sigla en inglés). Los LOHC representan una alternativa potencial para el transporte y almacenamiento de hidrógeno a grandes distancias y a gran escala debido a su respeto al medio ambiente, seguridad y alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

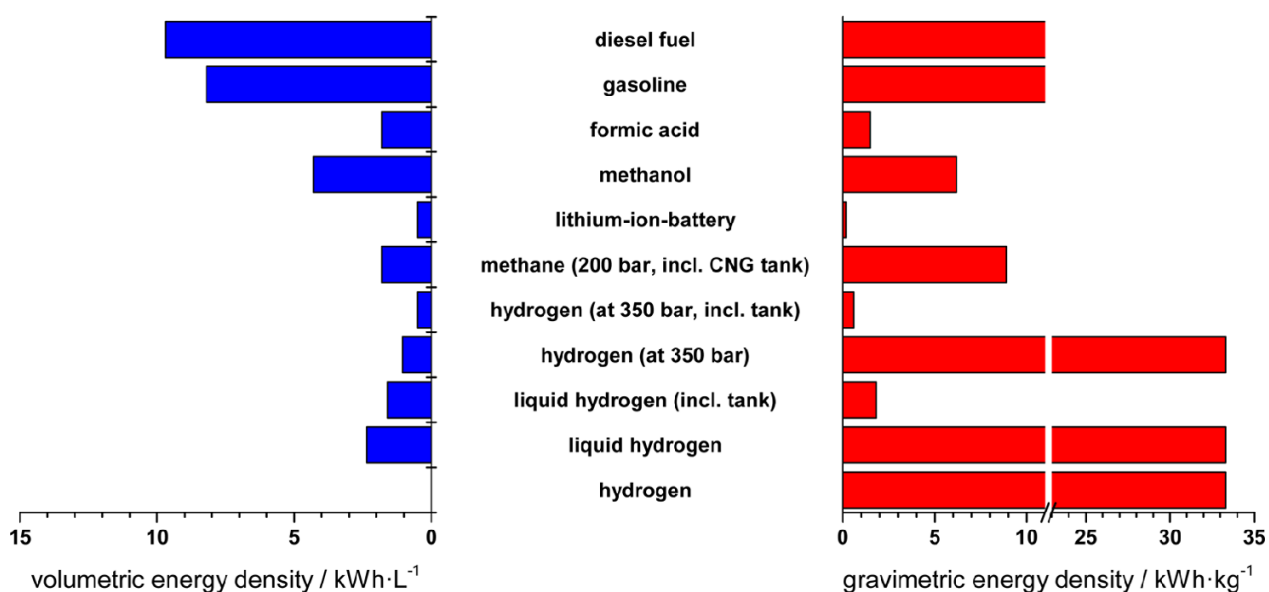
2.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LOS LÍQUIDOS ORGÁNICOS TRANSPORTADORES DE HIDRÓGENO (LOTH/LOHC).

La crisis del petróleo de 1973 fue un hecho que marcó la historia porque impulsó la búsqueda de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles. En 1976, Jones declaró que el uso del hidrógeno como vector energético no solo era deseable, sino

inevitable a largo plazo³³. Desde entonces y hasta nuestros días, se han publicado muchos estudios que destacan al hidrógeno como vector energético.

El hidrógeno tiene las cualidades de que, cuando está en un proceso de combustión, solo produce agua y, si se produce netamente a partir de las energías renovables, se puede tener un sistema de energía libre de CO₂; pero su principal cualidad es que tiene una densidad de energía gravimétrica muy alta. En la figura 3, el poder calorífico inferior del hidrógeno es de 33,3 kWh/kg, valor que ningún otro portador de energía tiene.

Figura 3. Densidad energética de varios portadores de energía.



FUENTE: PREUSTER, Patrick; PAPP, Christian y WASSERSCHEID, Peter. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy. En: *Accounts of Chemical Research*. 2016, vol. 50, nro. 1. pp. 74-85

Como se muestra en la figura 3, la gran densidad de energía gravimétrica del hidrógeno viene con una baja densidad de energía volumétrica (3 Wh/L) debido a la baja densidad que presenta el hidrógeno. Como se abordó en el capítulo anterior, el almacenamiento

³³ JONES, L. W. Perspectives on the evolution into a hydrogen economy. En: *Miami Univ. First World Hydrogen Energy Conf. Proc.* 1976, Vol. 3.

de hidrógeno se puede clasificar en almacenamiento de hidrógeno físico y almacenamiento de hidrógeno basado en materiales (adsorción física y absorción química). El almacenamiento de hidrógeno comprimido y el almacenamiento de hidrógeno líquido están en la categoría de almacenamiento de hidrógeno físico. Los materiales porosos a base de carbono, zeolitas y estructuras organometálicas (MOF) están en la categoría de almacenamiento de hidrógeno por adsorción física. Los hidruros metálicos y los hidruros químicos (metanol, amoníaco, y los LOHC) están en la categoría de almacenamiento de hidrógeno por absorción química.

La baja densidad de energía volumétrica, el transporte, las pérdidas por evaporación, la seguridad y los costos relativamente altos son algunos de los problemas con los que se enfrentan el sistema de almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, el foco de investigación actual es el desarrollo de tecnologías eficientes de almacenamiento de hidrógeno que contrarreste los desafíos mencionados anteriormente.

En los últimos años, los hidruros químicos han ganado notoriedad como alternativas de almacenamiento de hidrógeno. El amoníaco, por ejemplo, ha ganado interés en la industria por su alta capacidad de almacenamiento (17,7% en peso) y estabilidad; sin embargo, han surgido preocupaciones sobre su toxicidad hacia el medio ambiente y los seres humanos³⁴. Las densidades de energía gravimétrica y volumétrica de algunas tecnologías de almacenamiento de hidrógeno se muestran en la tabla 5.

³⁴ KLERKE, Asbjørn, et al. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. En: *Journal of Materials Chemistry*, 2008, vol. 18, no 20.

Tabla 5. Densidades de energía gravimétrica y volumétrica de tecnologías de almacenamiento de hidrógeno.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS MÉTODOS DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO		
Métodos de almacenamiento de hidrógeno	Densidad de energía gravimétrica wt%	Densidad de energía volumétrica, MJ/L
Comprimido	5.7	4.9
Líquido	7.5	6.4
Hidruro químico		
• Amoníaco líquido	17.7	11.5
• Metanol	12.5	15.8
MOF (metal organic-Frameworks)	4.5	7.2
MgH ₂ (hidruro metálico)	7.6	13.2
Borohidruro metálico	14.9–18.5	9.8–17.6
LOHC	8.5	7.0

FUENTE: Elaboración propia con base a SOUTHALL, Emma y LUKASHUK, Liliana. Hydrogen Storage and Transportation Technologies to Enable the Hydrogen Economy: Liquid Organic Hydrogen Carriers. En: *Johnson Matthey Technology Review*. 2022, vol. 66, nro. 3. pp. 246-258.

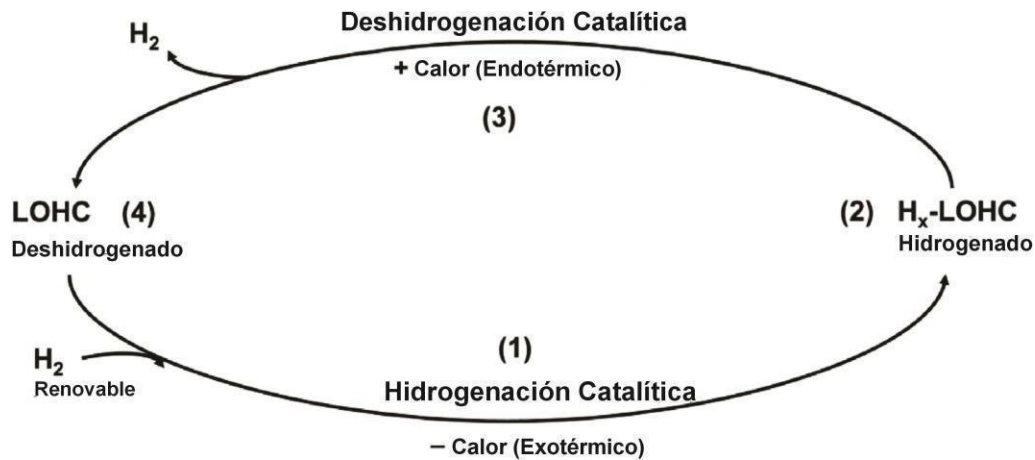
Teniendo en cuenta este contexto, una de las alternativas potenciales de almacenamiento y transporte son los líquidos orgánicos transportadores de hidrógeno. También conocido como líquidos orgánicos portadores de hidrógeno por sus siglas en inglés LOHC (Liquid organic hydrogen carriers). Los LOHC es un término relativamente nuevo ya que apareció hace poco más de 10 años³⁵; sin embargo, desde hace más de 40 años se han publicado estudios relacionados con el almacenamiento de hidrógeno en moléculas orgánicas.

El funcionamiento de los LOHC comprende un proceso de dos pasos basado en la carga de hidrógeno en líquidos orgánicos insaturados por reacción de hidrogenación catalítica (150-200 °C y 1-5 MPa), seguida de la liberación de hidrógeno en una reacción de deshidrogenación catalítica (250-320 °C y 0,1 MPa). Este segundo paso produce una

³⁵ TEICHMANN, Daniel, et al. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). En: *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no 8, pp. 2767-2773.

corriente de hidrógeno gaseoso junto con la forma descargada del LOHC, que puede reutilizarse en ciclos posteriores, como se ilustra en la figura 4. La tecnología de los LOHC elimina el gasto por comprar repetidamente materia prima, siendo ventajoso con respecto a otras tecnologías de almacenamiento de hidrógeno.

Figura 4. Ilustración esquemática del concepto LOHC: (1) El líquido LOHC se hidrogena (2) El líquido LOHC hidrogenado se transporta al usuario final (3) Se libera hidrógeno (4) El líquido LOHC “vacío” (forma deshidrogenada) se transporta al sitio de hidrogenación.



FUENTE: Elaboración Propia con base a AAKKO-SAKSA, Päivi T., *et al.* Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion. En: *Journal of Power Sources*. 2018, vol. 396, pp. 803-823.

Las altas capacidades de almacenamiento de hidrógeno de los LOHC permiten optimizar el proceso de almacenamiento y transporte, aumentando la viabilidad económica de esta tecnología. La tecnología de los LOHC también es una alternativa potencial para el almacenamiento estacionario de energía, permitiendo el almacenamiento a largo plazo de grandes cantidades de energía. Además, desde una perspectiva de seguridad, las presiones ambientales de almacenamiento de hidrógeno que ofrecen los LOHC son una mejora al uso de contenedores de almacenamiento del hidrógeno comprimido.

La eliminación de los peligros relacionados con la presión hace que los LOHC sean adecuados para el transporte a larga distancia. El estado líquido de los LOHC permite aprovechar la infraestructura existente como las redes de oleoductos³⁶, como también se puede incluir el uso de barcos y camiones, permitiendo un transporte global de hidrógeno mediante los LOHC. La mayoría de los LOHC tienen un punto de ebullición alto y un punto de fusión bajo, lo que permite mantener una fase líquida estable a condiciones atmosféricas mientras permanecen no volátiles. Los procesos de hidrogenación y deshidrogenación catalíticos son estables, y los reactivos y catalizadores son reciclados. Sin embargo, los LOHC tienen ciertas desventajas, entre las que se incluyen³⁷:

- Las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación tienen altos costos de inversión.
- La reacción de deshidrogenación consume grandes cantidades de energía y el rendimiento disminuye después de varios ciclos.
- La reacción de deshidrogenación debe operarse a altas temperaturas, lo que puede ocasionar problemas de desactivación del catalizador y coquización.
- El costo inicial para comprar materiales LOHC es bastante alto.

Un LOHC de alto rendimiento debe tener los siguientes índices de rendimiento³⁸:

- Gran capacidad de almacenamiento (>6% en peso, >56 kg/m³).
- Punto de ebullición alto y punto de fusión bajo.
- Baja absorción de calor y condiciones de deshidrogenación moderadas.
- Alta estabilidad de la cadena de anillos durante la deshidrogenación y alta pureza del hidrógeno descargado.
- Materiales baratos y disponibles.

³⁶ NIERMANN, Matthias, et al. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs)—techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain. En: *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no 1, pp. 290-307.

³⁷ CHU, Chenyang, et al. Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology – A review. En: *Carbon Resources Conversion*. 2023, vol. 6, nro. 4. pp. 334-351

³⁸ SONG, Pengfei, et al. Assessment of hydrogen supply solutions for hydrogen fueling station: A Shanghai case study. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020, vol. 45, nro. 58. p. 32884

- Ciclo de vida largo.
- Baja toxicidad y respeto por el medio ambiente.

2.2 MECANISMOS DE CAPTURA DE HIDRÓGENO EN LOS LOTH/LOHC

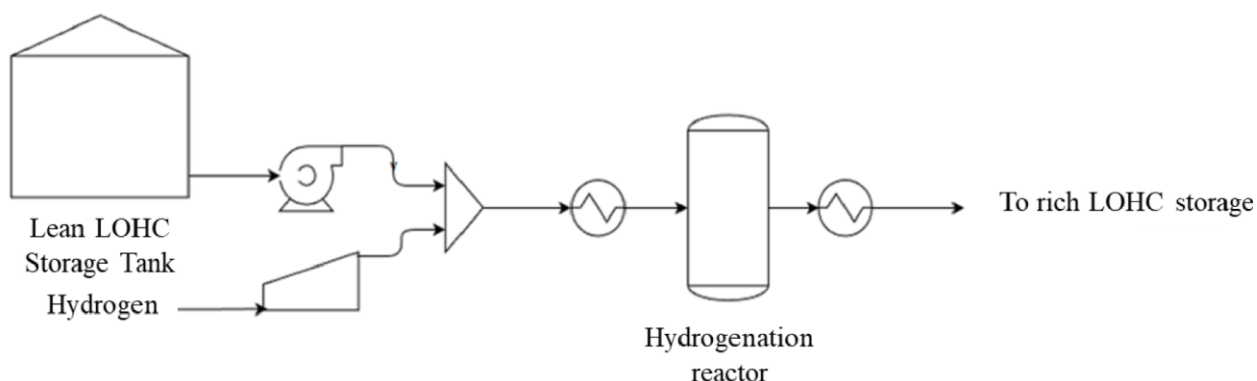
El mecanismo de captura de hidrógeno se basa en la reacción química de la hidrogenación. Este proceso ocurre cuando el compuesto orgánico insaturado captura el hidrógeno molecular para formar el compuesto orgánico portador de hidrógeno LOTH/LOHC (ver figura 5). El proceso de hidrogenación es una reacción exotérmica y sólo se pueden lograr altas tasas de conversión a menores niveles de temperatura³⁹. La presión de reacción suele ser entre 1 y 5 MPa. Una presión de reacción demasiado baja no favorece la velocidad de reacción, mientras que una presión de reacción demasiado alta conducirá a la aparición de reacciones secundarias⁴⁰. El catalizador cumple un papel importante en el proceso de hidrogenación debido a que facilita la disociación del hidrógeno molecular y facilita la adición de átomos de hidrógeno a los enlaces del compuesto orgánico insaturado. El catalizador tendrá una buena eficiencia, selectividad y estabilidad bajo condiciones de presión y temperatura de reacción adecuadas⁴¹.

³⁹ GAMBINI, Marco, *et al.* Liquid organic hydrogen carriers: Development of a thermodynamic and kinetic model for the assessment of hydrogenation and dehydrogenation processes. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022, vol. 47, nro. 65. p. 28034.

⁴⁰ ZHU, Ting, *et al.* A highly active bifunctional Ru–Pd catalyst for hydrogenation and dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers. En: *Journal of Catalysis*. 2019, vol. 378, pp. 382–391.

⁴¹ WU, Yong, *et al.* Nonstoichiometric Yttrium Hydride–Promoted Reversible Hydrogen Storage in a Liquid Organic Hydrogen Carrier. En: *CCS Chemistry*. 2020, vol. 3, nro. 3. p. 974

Figura 5. Proceso de hidrogenación.



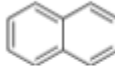
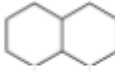


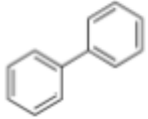
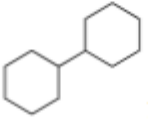
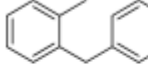
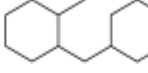
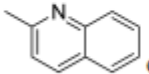
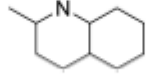


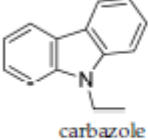
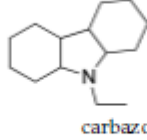


FUENTE: TSOGT, Nomuunaa; GBADAGO, Dela Quarme y HWANG, Sungwon. Exploring the potential of liquid organic hydrogen carrier (LOHC) system for efficient hydrogen storage and Transport: A Techno-Economic and energy analysis perspective. En: *Energy conversion and management*. 2024, vol. 299, p. 117856.

Desde hace tiempo se han estudiado ampliamente los catalizadores para la hidrogenación y deshidrogenación en los LOHC. Hasta la fecha, la mayoría de los catalizadores se han utilizado con una sola función, lo que significa que pueden trabajar en hidrogenación o deshidrogenación, pero no en ambas⁴². Gracias a numerosas investigaciones y experimentos, se ha demostrado que los mejores catalizadores son los que pertenecen al grupo VIII B de la tabla periódica, como el paladio, platino, rutenio y el níquel⁴³. En la figura 6 se pueden apreciar algunos LOHC y su capacidad gravimétrica.

⁴² ZHU, Ting, *et al.* Óp. Cit.

⁴³ ZHANG, Jinxu, *et al.* Heterogeneous Catalysts in N-Heterocycles and Aromatics as Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): History, Present Status and Future. En; *Materials*. 2023, vol. 16, nro. 10. p. 3735.

Figura 6. Moléculas de LOHC comunes.

Unsaturated Compound	Saturated Compound	Gravimetric H ₂ Carrying Capacity (%)
 Naphthalene	 Decaline	7.5
 Benzene	 Cyclohexane	7.5
 Biphenyl	 Bicyclohexyl	7.5
 MLH	 H ₁₂ -MLH	7.0
 Quinaldine	 H ₁₀ -Quinaldine	7.0
 Toluene	 Methyl cyclohexane	6.5
 Ethyl carbazole	 H ₁₂ -ethyl carbazole	6.0
 Methyl thiophene	 H ₄ -methyl thiophene	5.5

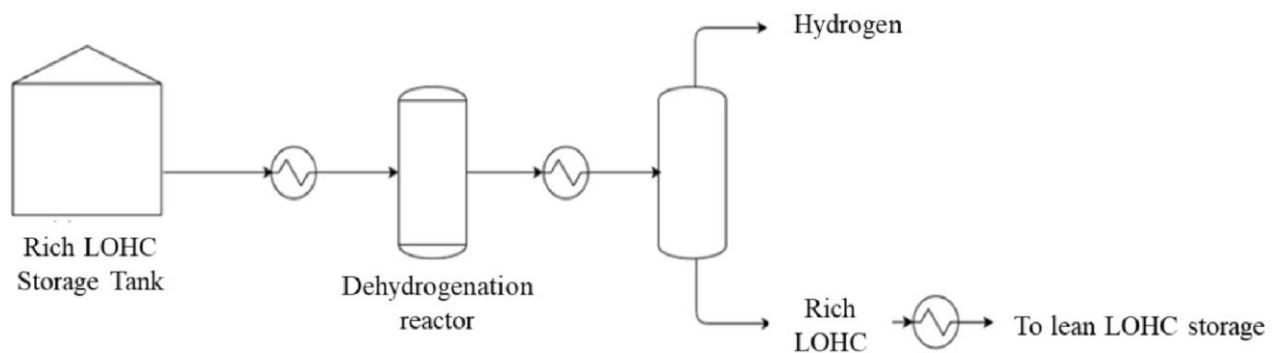
FUENTE: LE, Thi-Hoa; TRAN, Ngo y LEE, Hyun-Jong. Development of Liquid Organic Hydrogen Carriers for Hydrogen Storage and Transport. En: *International journal of molecular sciences*. 2024, vol. 25, nro. 2. p. 1359.

2.3 MECANISMOS DE LIBERACIÓN DE HIDRÓGENO EN LOS LOHC

El mecanismo de liberación de hidrógeno se basa en la reacción química de la deshidrogenación. Este proceso es el inverso de la hidrogenación y consiste en liberar el hidrógeno del LOHC, recuperando el compuesto orgánico insaturado original y el H₂

molecular (ver figura 7). La reacción de deshidrogenación es endotérmica y normalmente se lleva a cabo a condiciones atmosféricas (1 bar o 14,7 psia). La temperatura de la reacción de deshidrogenación es un parámetro importante y debe controlarse dentro de un rango apropiado. Una temperatura de deshidrogenación baja producirá una velocidad de reacción más baja, mientras que una temperatura de deshidrogenación alta sería beneficiosa, pero consumiría mucha energía, lo que resultaría en una desventaja para la aplicación comercial del LOHC⁴⁴.

Figura 7. Proceso de deshidrogenación



FUENTE: TSOGT, Nomuunaa; GBADAGO, Dela Quarme y HWANG, Sungwon. Exploring the potential of liquid organic hydrogen carrier (LOHC) system for efficient hydrogen storage and Transport: A Techno-Economic and energy analysis perspective. En: *Energy conversion and management*. 2024, vol. 299, p. 117856.

El catalizador tiene una función importante en el proceso de deshidrogenación porque facilita la ruptura de los enlaces C-H en el LOHC y recombina los átomos de hidrógeno para volver a formar el hidrógeno molecular H_2 . Al igual que en el proceso de hidrogenación, los principales catalizadores de deshidrogenación son catalizadores de metales nobles (VIII B) soportados que se preparan mediante impregnación, métodos de un recipiente, precipitación por deposición, etc. Generalmente, estos catalizadores se cargan en materiales de base de carbono, TiO_2 , zeolita, Al_2O_3 , entre otros.

⁴⁴ Ibíd.

Los reactores de hidrogenación y deshidrogenación son componentes claves para todo el sistema, siendo los reactores de deshidrogenación los que reciben más investigación. Los reactores son equipos que están diseñados para facilitar las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de manera segura y eficaz. El reactor del proceso de hidrogenación debe tener requisitos de presión rigurosos, ya que este proceso requiere mayor presión. Los reactores de lecho fijo, las autoclaves de acero inoxidable y otros equipos se utilizan para facilitar el proceso⁴⁵. El reactor de lecho permite una hidrogenación continua y una interacción efectiva entre el catalizador y los reactivos, alcanzando una selectividad alta. Las autoclaves de acero inoxidable también son usadas en el proceso de hidrogenación porque son sencillos de operar⁴⁶.

La temperatura de la reacción de deshidrogenación es un factor importante, por lo que los reactores de lecho fijo, autoclaves de acero inoxidable y los reactores de membrana son los más óptimos para sistemas de deshidrogenación con temperaturas altas y requisitos de continuidad⁴⁷. En un reactor de lecho fijo, la deshidrogenación se lleva a cabo al calentar el catalizador a una temperatura dada y luego transfiriendo el LOHC al reactor, donde el hidrógeno se libera del portador y se regenera el compuesto original.

2.4 TECNOLOGÍAS EMERGENTES EN LA UTILIZACIÓN DE LOS LOHC

A pesar de todas las ventajas y cualidades que ofrece los LOHC, aún existen importantes obstáculos para el desarrollo y viabilidad comercial de esta tecnología. El principal reto es manejar la desfavorable entalpia de deshidrogenación, que requiere altas temperaturas y energía. Además, este problema puede conducir a diversos problemas, como la degradación del LOHC después de varios ciclos o la desactivación del catalizador.

⁴⁵ZHOU, Liu, *et al.* Recent Developments of Effective Catalysts for Hydrogen Storage Technology Using N-Ethylcarbazole. En: *Catalysts*. 2020, vol. 10, nro. 6.

⁴⁶ CHU, Chenyang, *et al.* Óp. Cit.

⁴⁷MEHDAD, Ali; JENTOFT, Rolf E. y JENTOFT, Friederike C. Highly selective molybdenum-based catalysts for ring hydrogenation and contraction. En: *Applied Catalysis A: General*. 2019, vol. 569, pp. 45–56

Hoy en día, las innovaciones emergentes están enfocadas en encontrar el catalizador y el reactor óptimo. Los catalizadores basados en metales nobles han mostrado un buen rendimiento, pero su escasez limita su uso a gran escala. En la actualidad, se están analizando varias formas de desarrollar catalizadores, como el uso de metales no nobles, que son más baratos y tienen gran margen de mejora. También se están haciendo estudios de catalizadores bimetálicos o polimetálicos, los cuales han logrado tener un mejor rendimiento analítico que los catalizadores monometálicos. Las investigaciones deben explorar diferentes composiciones, proporciones, descartar combinaciones y construir una sinergia positiva entre los múltiples metales⁴⁸.

Otro elemento importante y en donde se han enfocado las investigaciones en los últimos años es en el diseño de reactores, buscando una mejor eficiencia de las reacciones de deshidrogenación. Se ha propuesto una clasificación de los reactores en función de las condiciones de reacción y los reactivos. Los reactores de deshidrogenación se pueden dividir en dos tipos: de estado estacionario y de estado no estacionario (ver tabla 6).

⁴⁸ ZHANG, Jinxu, *et al.* Óp. Cit.

Tabla 6. Ventajas y desventajas de diferentes reactores

Tipo	Reactor/forma de reacción	Características Claves	Ventajas	Desventajas
Estado Estacionario	Reactor de lecho fijo	Contacto continuo y suficiente entre catalizador y reactivos	Operación continua	Propenso de a reacción inversa y reacción de la fase líquido.
	Reactor discontinuo	Partículas del catalizador suspendidas en el líquido portador de hidrógeno	Alta tasa de conversión	1) Limitado a reacciones en fase líquida 2) Finalización incontrolable de la reacción
	Reactor de membrana	Membrana selectiva permeable al hidrógeno	Reacción y separación simultáneas de los iones	Alto costo y mantenimiento difícil
	Reactor micro estructurado	Optimización de la transferencia de calor mediante diseño estructural	Estructura compacta para restringir las limitaciones de la transferencia de calor	Diseño complicado
	Reactor monolítico	Reactor de catalizador estructurado	1) Alta eficiencia del catalizador 2) Estados de alternancia de película húmeda/seca y líquida. 3) Regeneración fácil.	Los datos experimentales no están directamente disponibles
Estado No Estacionario	Condición del estado de la película líquida	Superficie del catalizador cubierta por película líquida.	Evita eficazmente la suspensión del catalizador en reactivos en fase líquida.	El catalizador está húmedo por mucho tiempo
	Sistema multifásico húmedo-seco/ sistema de pulverización pulsada	El líquido se evapora y luego se condensa, extendiéndose sobre la superficie del catalizador, reaccionando y vaporizando	1) Contacto reactivo mejorado 2) Alta temperatura catalítica 3) Evita efectivamente de la reacción inversa.	1) Aplicación comercial difícil 2) Ámbito de uso limitado

FUENTE: Elaboración propia con base a CHU, Chenyang, *et al.* Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology – A review. En: *Carbon Resources Conversion*. 2023, vol. 6, nro. 4. pp. 334-351

2.5 CASOS DE ESTUDIOS Y APLICACIONES INDUSTRIALES EN LOS LOHC

En los últimos años los LOHC están ganando terreno en varias aplicaciones industriales gracias a sus ventajas en el transporte y almacenamiento de hidrógeno. Las energías limpias se han vuelto cada vez más competitivas frente a las centrales eléctricas. La tecnología LOHC puede ayudar a conectar lugares con un potencial grande de energías renovables y áreas con grandes industrias. El hidrógeno verde almacenado en los LOHC puede ser comercializable, transportable y almacenable, y puede desempeñar un rol clave en la transición energética. A continuación, se muestran algunas empresas que han apostado fuerte por los LOHC.

- Air Products: Esta empresa es actualmente uno de los mayores proveedores de hidrógeno del mundo. Air Products tiene una larga historia en innovación con hidrógeno, que se deriva de su relación con la NASA desde los 1950. Desde finales de la década del 2000, esta empresa ha mostrado gran interés en desarrollar una mejor comprensión y experiencia en la tecnología LOHC. En los últimos años, el objetivo de esta empresa ha sido licenciar su tecnología LOHC bajo el término “batería líquida”⁴⁹.
- Chiyoda Corporation: Esta empresa ha pasado de ser una empresa de ingeniería y construcción basada en fósiles a una empresa que lidera el sector mundial de gas natural licuado GNL. Chiyoda ha desarrollado un gran interés en la tecnología LOHC. La empresa se centró en el desafío de la distribución mundial de energía renovable utilizando MCH (metilciclohexano) como LOHC. Las pruebas de catalizadores iniciales arrojaron un rendimiento adecuado y estable, logrando así la construcción de instalaciones pilotos que entraron en funcionamiento en 2013. El éxito de estos pilotos permitió a Chiyoda formar un consorcio con diversas empresas, denominado AHEAD. Este consorcio se centra en el suministro de

⁴⁹ MODISHA, Phillimon M., *et al.* The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. En: *Energy & Fuels*. 2019, vol. 33, nro. 4. pp.2778-2796.

hidrógeno. AHEAD ha desarrollado un proyecto que suministrará un máximo de 210 megatones desde Brunéi a Japón⁵⁰.

- Hydrogenious Technologies: Esta empresa es el pionero europeo de la tecnología LOHC. Es una filial de la universidad Friedrich Alexander de Núremberg, donde se ha llevado mucha investigación sobre los LOHC. Esta empresa utiliza el sistema LOHC H0-DBT/H18-DBT. Las principales actividades comerciales se encuentran en Europa, China y Estados Unidos⁵¹. Los productos comerciales incluyen unidades de hidrogenación con capacidades de carga de hasta 12 toneladas de hidrógeno por día. Las unidades comerciales ofrecidas por esta empresa tienen capacidades diarias entre 12 y 500 kg de hidrógeno liberado (33-700 kW).

⁵⁰ CHIYODA CORPORATION. [sitio web]. Japón: Chiyoda Corporation Co. The World's First Global Hydrogen Supply Chain Demonstration Project. [consulta: 1 de noviembre 2024]. Disponible en: https://www.chiyodacorp.com/meida/170727_e.pdf

⁵¹ ANGLO AMERICAN. [sitio web]. Sudáfrica: Anglo American Platinum, Anglo American Platinum Announces Launch of Hydrogenious Technologies' First Commercial Hydrogen Storage System and Plans to Enter the U.S. Market. [Consulta: 1 de noviembre 2024]. Disponible en: <https://www.angloamericanplatinum.com/media/press-releases/2016/04-05-2016.aspx>

3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS LOTH/LOHC

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS EN LOS LOTH/LOHC

Las primeras investigaciones sobre la tecnología de los LOHC se llevaron a cabo en la década de los 1980 y se centraron en el uso de componentes aromáticos como el tolueno y el benceno⁵². Estos sistemas se eligieron por su alta capacidad de almacenamiento de energía y potencial de desarrollo. A medida que avanzaban las investigaciones, los investigadores descubrieron que la temperatura y la entalpía se podían reducir de manera efectiva cuando un heteroátomo como el átomo de nitrógeno interviene y reemplaza a los átomos de carbono. A medida que se aumenta el número de átomos de nitrógeno en un compuesto orgánico, mayor será la temperatura de deshidrogenación⁵³. En la actualidad, los compuestos orgánicos más investigados son los compuestos aromáticos y los dopados con nitrógeno. Los LOHC adecuados para el almacenamiento de hidrógeno deben cumplir diversos requisitos que se resumen a continuación:

- Bajo costo de síntesis que permitan una economía viable y un alto nivel técnico.
- Baja toxicidad e impacto ambiental, compatible con combustibles como el diésel y la gasolina.
- Altas densidades de energía gravimétrica y volumétrica que cumplan con el objetivo mínimo de 5,5 % en peso y 56 kg H₂/m³ propuesto por el Departamento de Energía de los Estados Unidos DoE⁵⁴.
- Baja entalpía de deshidrogenación (<70 KJ/mol H₂) que permita una temperatura de reacción baja⁵⁵.

⁵² TAUBE, M. et al. A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 1983, vol. 8, nro. 3. pp. 213–225.

⁵³ SOTOODEH, Farnaz; HUBER, Benjamin J. M. y SMITH, Kevin J. The effect of the N atom on the dehydrogenation of heterocycles used for hydrogen storage. En: *Applied catalysis. A, General*. 2012, vol. 419-420, pp. 67–72.

⁵⁴ DEPARTMENT OF ENERGY [sitio web]. USA: Energy, DOE technical targets for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles. [Consulta: 1 de noviembre]. Disponible en: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>.

⁵⁵ RAO, Purna y YOON, Minyoung. Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress. En: *Energies*. 2020, vol. 13, nro. 22. p. 6040.

- Punto de ebullición alto (>300 °C) y punto de fusión bajo (<-30 °C).
- Larga vida útil en múltiples ciclos.
- Reversibilidad estable y alta estabilidad térmica.

En la tabla 7 se presenta los parámetros fisicoquímicos para varios sistemas LOHC de uso regular.

Tabla 7. Sistemas LOHC más usados

Agentes de almacenamiento de hidrógeno	Formula química	Portadores de hidrógeno	Formula química	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Capacidad de almacenamiento de hidrógeno (wt%/kg/m3)	Temperatura de deshidrogenación (°C)
Benceno	C ₆ H ₆	Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	6,5	80,7	7,2/55,9	300-320
Tolueno	C ₇ H ₈	Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	-126,6	101	6,2/47,4	300-350
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	Decalina	C ₁₀ H ₁₈	-31	187	7,3/65,4	320-340
Dibenciltolueno	C ₂₁ H ₂₀	Perhidrobenciltolueno	C ₂₁ H ₃₈	-39	390	6,2/57	260-310
Bifenilo	C ₁₂ H ₁₀	Biciclihexilo	C ₁₂ H ₂₂	3	227	7,27/-	310-330
Difenilmetano	C ₁₃ H ₁₂	Diciclohexilmetano	C ₁₃ H ₂₄	-18,6	153	6,66/-	340-360
Carbazol	C ₁₂ H ₈ N	Perhidrocarbazol	C ₁₂ H ₂₀ N	65	124	6,7/-	150-170
N-etilcarbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	Perhidro-N-etilcarbazol	C ₁₄ H ₂₅ N	-84,6	-	5,8/-	170-200

FUENTE: Elaboración propia con base a CHU, Chenyang, *et al.* Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology – A review. En: *Carbon Resources Conversion*. 2023, vol. 6, nro. 4. pp. 334-351.

3.2 PROPIEDADES TERMICAS Y DE ESTABILIDAD DE LOS LOHC

El principal criterio de los LOHC es que deben tener un punto de ebullición alto y un punto de fusión bajo, de modo que se mantengan en fase líquida a bajas temperaturas. Los compuestos LOHC no deben descomponerse, ya que estarán sometidos a reacciones de hidrogenación y deshidrogenación por muchos ciclos.

El proceso de hidrogenación es termodinámicamente favorable, mientras que el proceso de deshidrogenación presenta problemas y desafíos. Los compuestos orgánicos que tienen una entalpía de reacción menor o igual a -40 KJ/mol H_2 pueden seleccionarse como LOHC, ya que esto hará factible la reacción de deshidrogenación.

Los catalizadores tienen un papel importante en la eficiencia y estabilidad de los LOHC. Su función principal es facilitar y controlar las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. La selección adecuada de un catalizador asegurará la estabilidad térmica y química del LOHC. Los principales catalizadores de deshidrogenación son catalizadores metálicos soportados y se preparan mediante los métodos de impregnación, sol-gel, precipitación por deposición, etc.⁵⁶ Los catalizadores usualmente se cargan en materiales a base de carbono, TiO_2 , Al_2O_3 y otros portadores. Los catalizadores se clasifican en catalizadores monometálicos y catalizadores polimetálicos.

Los catalizadores monometálicos se clasifican en catalizadores metálicos y no metálicos. El paladio, el rutenio, el platino, el níquel, el rodio y el cobre son los elementos más representativos e investigados. El paladio y el platino han logrado grandes rendimientos, como la disminución significativa de la temperatura de deshidrogenación y estabilidad térmica. A pesar de las cualidades de los catalizadores de metales nobles en términos de actividad, vida útil y velocidad de reacción, estos son metales costosos y la industria demanda de catalizadores de bajo costo y alta eficiencia. Se han hecho estudios con metales no nobles y, aunque son económicos, presentan falencias en términos de temperatura, reactividad y vida útil en comparación con los metales nobles.

Los catalizadores polimetálicos utilizan las fortalezas de todos sus componentes. Este tipo de catalizador mejora la estimulación de las rupturas de los enlaces C-H, la velocidad de reacción y la selectividad de los productos. La adición del cobre, estaño, níquel y otros componentes logran una buena sinergia, como el Pd-M/TiO_2 . El dopaje con materiales

⁵⁶ CHU, Chenyang, *et al.* Óp. Cit.

polimetálicos reduce considerablemente el número de metales nobles y la presión económica, manteniendo una reactividad alta y buena estabilidad del ciclo⁵⁷. Diversas investigaciones demuestran que la introducción de otros metales en catalizadores monometálicos puede ocasionar una sinergia positiva, buena estabilidad del catalizador y recorte de costos. El desarrollo continuo de catalizadores más estables y eficientes es clave para la implementación satisfactoria de los LOHC en aplicaciones industriales.

3.3 INTERACCIONES MOLECULARES Y CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Los LOHC son líquidos con un bajo punto de fusión que pueden hidrogenarse y deshidrogenarse de forma reversible a altas temperaturas en presencia de un catalizador. La estructura del LOHC permanece igual después de que se libera el hidrógeno, evitando la producción de nuevos portadores y gastos en materia prima. La compatibilidad con la infraestructura del hidrógeno y su capacidad de almacenar hidrógeno sin pérdidas, a largo plazo y en condiciones atmosféricas, son cualidades favorables de los LOHC. El diseño del catalizador tiene como objetivo una alta selectividad del LOHC, evitando la rotura del enlace covalente carbono-carbono (o enlaces con heteroátomos) y reacciones secundarias como la coquización⁵⁸. Algunas estructuras químicas son más sensibles a la hidrogenación/deshidrogenación que otras. Diversas investigaciones han identificado algunas reglas para el diseño de los componentes orgánicos con una termodinámica favorable.

- Compuestos formados por un anillo heterocíclico de 5 miembros son potenciales LOHC.

⁵⁷ KUSTOV, L. M.; TARASOV, A. L. y KIRICHENKO, O. A. Microwave-activated dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazol over bimetallic Pd-M/TiO₂ catalysts as the second stage of hydrogen storage in liquid substrates. En: *International journal of hydrogen energy*. 2017, vol. 42, nro. 43. pp. 26723–26729.

⁵⁸ CRABTREE, Robert H. Hydrogen storage in liquid organic heterocycles. En: *Energy & Environmental Science*. 2008, vol. 1, nro. 1. pp. 134–138

- Los compuestos heterocíclicos, como los heteroarenos bicíclicos, son favorables debido a la disminución de la aromaticidad de la molécula⁵⁹.
- NH o NR en la posición 1 de un anillo de hidrocarburo es favorable. El enlace N-H es más débil que el enlace C-H. El impedimento estérico alrededor del átomo de nitrógeno aumenta la tasa de deshidrogenación⁶⁰.
- Los átomos de nitrógeno en una disposición 1,3 son favorables, aunque ciertos azoles como el imidazol son resistentes a la hidrogenación.
- La deshidrogenación es más favorable para los cíclicos sustituidos con alquilo y para los anillos de cinco miembros que para los anillos de seis miembros⁶¹.

3.4 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CARGA Y DESCARGA DE HIDROGENO

La eficiencia de carga y descarga de hidrógeno es un parámetro importante porque determina la viabilidad y eficacia de la tecnología LOHC en el transporte y almacenamiento de hidrógeno. La eficiencia de carga disminuye cuando el hidrógeno se almacena por un corto tiempo⁶². Las propiedades químicas de los LOHC, las condiciones de las reacciones y la compatibilidad con los catalizadores son algunos de los factores que afectan los procesos de hidrogenación y deshidrogenación.

El proceso reversible de hidrogenación y deshidrogenación, en presencia de catalizadores, se utiliza para la carga y descarga de hidrógeno del LOHC. La investigación sobre portadores orgánicos de hidrógeno se centró en encontrar compuestos con una buena eficiencia de carga, por lo que los hidrocarburos aromáticos como el benceno, naftaleno y tolueno fueron potenciales candidatos. Sin embargo, la alta

⁵⁹ *Ibíd.*

⁶⁰ DEAN, Darrell; DAVIS, Boyd y JESSOP, Philip G. The effect of temperature, catalyst and sterics on the rate of N-heterocycledehydrogenation for hydrogen storage. En: *New J. Chem.* 2011, vol. 35, nro. 2. pp. 417–422.

⁶¹ COOPER, Alan C.; CAMPBELL, Karen M. y PEZ, Guido P. An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-Phase Carriers. 2006. Vol. 3. En: *16th World Hydrog Energy Conf.* 2006, pp. 1–12.

⁶² *Ibíd.*

temperatura de reacción de deshidrogenación y la lenta velocidad de reacción de estos compuestos limitan su aplicación a gran escala. Estudios posteriores comprobaron que compuestos heteroatómicos con bajo punto de fusión y temperaturas de deshidrogenación (<200 °C) tienen un buen desempeño. Por ejemplo, el N-etilcarbazol (NEC), con una densidad de almacenamiento de hidrógeno del 5,8% en peso, ha llamado la atención y se ha convertido en un material portador con potencial de ser óptimo. Los compuestos heteroatómicos se convirtieron en un campo candente de investigación para nuevos LOHC, logrando desarrollar cada vez más compuestos heterocíclicos con una alta carga de almacenamiento, como el N-propilcarbazol, 1-metilindol, entre otros. Algunos de estos sistemas LOHC se observan en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros físicos y capacidad de almacenamiento de algunos LOHC.

LOHC	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Capacidad de almacenamiento de hidrógeno, wt%
Benceno (Ben)	5,5	80	7,2
Tolueno (TOL)	-95	111	6,2
Naftaleno	80	218	7,3
Carbazol	245	355	6,7
N-etilcarbazol (NEC)	69	378	5,8
N-propilcarbazol (NPC)	48	336	5,43
Dibenciltolueno (DBT)	-39 ~ -34	390	6,2
1-metilindol (1-MID)	-20	239	5,76
2-metilindol (2-MID)	57	273	5,76
1,2 – Dimetilindol (1,2-DMID)	55	260	5,23
N-etilindol (NEID)	-17,8	253,5	5,23
7-etilindol (7-EID)	14	230	5,23
2-(N-metilbencil)-piridina (MBP)	-50,1 ~ -40,2	291-293	6,15
Acridina	111	253	7,25

FUENTE: Elaboración propia con base a ZHANG, Jinxu, *et al.* Heterogeneous Catalysts in N-Heterocycles and Aromatics as Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): History, Present Status and Future. En; *Materials*. 2023, vol. 16, nro. 10. p. 3735.

3.5 COMPARACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS ENTRE DIFERENTES LOTH/LOHC

En la literatura se ha informado y evaluado el potencial de muchos portadores, los cuales tienen alguna propiedad que sería beneficiosa para la tecnología LOHC. Por ejemplo, los aminoboranos tienen altas densidades de energía gravimétrica y eficiencias comparables a otros candidatos a LOHC, pero tienen dificultades en la regeneración del portador. Hay otros sistemas LOHC que tienen buenas propiedades, como es el caso del sistema DBT/perhidro-DBT. Este sistema tiene un punto de fusión mucho más bajo que la NEC, tiene baja inflamabilidad y es más económica que el NEC. Además, tiene una buena estabilidad térmica, buena capacidad de almacenamiento ((6,2 %wt) y baja toxicidad. Una de las desventajas que tiene el DBT es que su temperatura de deshidrogenación es relativamente alta y puede tener un alto costo si se compara con otros compuestos orgánicos como el tolueno⁶³(ver tabla 9).

La evaluación de cada sistema LOHC requiere la evaluación de los catalizadores de hidrogenación y deshidrogenación. Los estudios de hidrogenación y deshidrogenación se hacen normalmente por separado, es decir, empleando diferentes catalizadores. Sin embargo, si la tecnología LOHC se enfocara en el almacenamiento de hidrógeno in situ que, en la capacidad de transporte, lo más favorable sería usar un solo catalizador para las dos reacciones, impulsadas por un cambio de presión y un cambio moderado de temperatura, lo que reduciría los costos adicionales de estas operaciones⁶⁴.

⁶³ MARKIEWICZ, Marta, *et al.* Hazard assessment of quinaldine-, alkylcarbazole-, benzene- and toluene-based liquid organic hydrogen carrier (LOHCs) systems. En: *Energy & environmental science*. 2019, vol. 12, nro. 1. pp. 366–383.

⁶⁴ SHI, Libin, *et al.* Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier. En: *International journal of hydrogen energy*. 2019, vol. 44, nro. 11. pp. 5345–5354.

Tabla 9. Comparación de las propiedades de candidatos de LOHC

Tabla 9. Comparación de las propiedades de candidatos a líquidos orgánicos portadores de hidrógeno					
Candidato a LOHC	NEC H ₀ /H ₁₂	DBT H ₀ /H ₁₈	NAP H ₀ /H ₁₀	TOL H ₀ /H ₆	AB H ₀ /H ₆
Hidrógeno, wt%	5.8 ^b	6.2	7.3 ^c	6.2	7.1
Densidad energética, kWh l ⁻¹	2.5	1.9	2.2 ^d	1.6	2.4
Costo, € kg ⁻¹	40	4	0.6	0.3	n.d.
Rango de líquido, °C	68–270 / 20–280	–39–390/ –45–354	80–218/–43– 185	–95–111/ –127–101	–45– 87/ 63– 87
Temperatura de deshidrogenación, °C	180–270	270–310	210–300	250–450	80
Temperatura de hidrogenación, °C	80–180	150–200	80–160	90–150	80
Entalpia de reacción, kJ mol _{H₂} ⁻¹	–53.2	–65.4	–66.3	–68.3	–35.9
Información de peligro	–	H305	H228, H302, H351, H400, H410	H225, H304, H315, H361d, H336, H373, H412	n.d.
Flash point, °C	186	212	78	4	22

^aNEC: *N-etilcarbazol*, DBT: Dibenciltolueno, NAP: Naftaleno, TOL: Tolueno, AB: 1,2-dihidro-1,2-azaborino, n.d.: Sin información disponible

^bNEC es un sólido a temperatura ambiente, restringiendo severamente la deshidrogenación y la capacidad de almacenamiento.

^cNaftaleno e también un sólido a temperatura ambiente, la dilución con tolueno reduce su capacidad de almacenamiento a 3,8%

^dLa dilución con tolueno reduce la densidad de energía a 1,1 kWh l⁻¹

FUENTE: Elaboración propia con base a SOUTHALL, Emma y LUKASHUK, Liliana. Analysis of Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems. En: *Johnson Matthey Technology Review*. 2022, vol. 66, nro. 3. pp. 271-284.

4. COMPARACIÓN DE SISTEMAS LOTH/LOHC

El hidrógeno líquido fue la primera tecnología de almacenamiento de hidrógeno y ha abarcado gran parte de la investigación científica y aplicaciones industriales del hidrógeno durante gran parte del siglo XX. Debido a su alta densidad energética y eficiencia, el hidrógeno líquido se usó como combustible para cohetes en la era espacial de mediados del siglo XX. Los avances en la criogenia han impulsado esta tecnología, pero a su vez ha traído grandes retos debido a la alta volatilidad del hidrógeno y la alta demanda energética que se necesita para alcanzar las temperaturas criogénicas. En este contexto, la tecnología LOHC se propuso por primera vez como un método no criogénico en 1975⁶⁵. En la década de 1980, las investigaciones se enfocaron en el uso de sistemas benceno/ciclohexano y tolueno/metilciclohexano⁶⁶⁶⁷. Debido al potencial cancerígeno y los peligros asociados con la implementación del benceno, se ha considerado preferible el estudio de un sistema tolueno/metilciclohexano con respecto al sistema benceno/ciclohexano. Desde entonces, se han estudiado métodos que buscan reducir las limitaciones termodinámicas relacionadas a los sistemas mencionados anteriormente, como las altas temperaturas de deshidrogenación; variable importante dada que las altas temperaturas aumentan los costos totales de una tecnología LOHC.

Muchos grupos de investigación comenzaron a interesarse más en el tema en los años 2000 y publicaron algunas contribuciones. Air Products propuso el uso de los heterociclos en los transportadores orgánicos de hidrógeno, enfocándose en el N-etilcarbazol⁶⁸. La principal ventaja de usar heterociclos fue la posibilidad de deshidrogenar la molécula a una temperatura más baja debido a una entalpía de reacción más baja.

⁶⁵ SULTAN, O. y SHAW, H. Study of automotive storage of hydrogen using recyclable liquid chemical carriers. [Catalytic dehydrogenation of naphthenes]. United States: 1975.

⁶⁶ PARMALIANA, A., *et al.* Catalytic activity of honeycomb catalysts, I. The benzene-cyclohexane (de)hydrogenation reaction. *Reaction kinetics and catalysis letters*. 1981, vol. 18, pp. 295–299.

⁶⁷ TAUBE, M. *et al.* Óp. Cit.

⁶⁸ COOPER, Alan; CAMPBELL, Karen y PEZ, Guido. An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-Phase Carriers. En: *16th World Hydrogen Energy Conference 2006, WHEC 2006*. 2006, vol. 3.

En la década del 2010, aparece el concepto como tal de LOTH/LOHC, junto con el uso del par dibenciltolueno/perhidrodibenciltolueno⁶⁹. Los estudios sobre esta familia de compuestos se han extendido a otros compuestos de dibenciltolueno, siendo el punto de partida para muchos estudios e investigaciones. Gracias a la relevancia que se les está dando a las fuentes de energías limpias y la necesidad de reducir las emisiones de carbono, la investigación acerca de los LOTH/LOHC han despertado gran interés, llevando a cabo investigaciones profundas de los sistemas catalíticos, reactores y los procesos de absorción y desorción de hidrógeno. En la actualidad, los compuestos LOTH/LOHC más estudiados son los siguientes pares: benceno/ciclohexano, tolueno/metilciclohexano, naftaleno/decalina, N-etilcarbazol/perhidro-N-etilcarbazol (H0-NEC/H12-NEC), y dibenciltolueno/perhidrobenciltolueno (H0-DBT/H18-DBT).

4.1 CLASIFICACIÓN Y TIPOS DE LOTH/LOHC

Los sistemas de compuestos orgánicos más estudiados en la actualidad son los compuestos aromáticos y los compuestos aromáticos dopados con nitrógeno (N).

4.1.1 Sistemas de compuestos aromáticos. Según las investigaciones, los compuestos aromáticos son los más idóneos o con mayor potencial para el almacenamiento de hidrógeno. Los compuestos aromáticos son potenciales LOTH/LOHC por la interacción de resonancia única de los anillos aromáticos que los hace más predispuestos a hidrogenarse y deshidrogenarse que otras moléculas orgánicas⁷⁰. Los principales compuestos aromáticos estudiados son los siguientes:

4.1.1.1 Benceno/ciclohexano. El ciclohexano es un líquido a temperatura ambiente con una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 7,2% en peso. Además, el ciclohexano tiene un punto de ebullición bajo (81 °C) y es inflamable, dificultando su liberación de hidrógeno. Aunque el benceno es un carcinógeno conocido, la investigación

⁶⁹ TEICHMANN, Daniel, *et al.* Óp. Cit.

⁷⁰ WANG, Weitao, *et al.* Ru catalyst supported on bentonite for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012, vol. 355, pp. 174–179.

sobre este compuesto ha seguido, enfocándose en las propiedades de los catalizadores y su papel en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación. La hidrogenación ocurre mediante la adsorción del benceno sobre la superficie catalítica. Las primeras investigaciones concluyeron que los catalizadores monometálicos de hierro eran esencialmente inactivos para la hidrogenación del benceno, aun en presencia de otros metales como el níquel y cobalto. Sin embargo, los catalizadores monometálicos de cobre son también inactivos a menos que esté en presencia de un promotor adecuado como el níquel. Los catalizadores a base de níquel se consideran con asiduidad para reacciones de hidrogenación de benceno⁷¹. También se ha estudiado el comportamiento de la hidrogenación con otros metales como el paladio y rodio⁷². Los catalizadores basados en metales EGP (grupo del platino: platino, rodio, paladio, iridio, rutenio y osmio) han tenido buenos resultados, pero cambiar a catalizadores basados en metales básicos podrían reducir el costo de la tecnología LOHC; esto siempre y cuando se pueda obtener un rendimiento catalítico comparable o superior⁷³. El níquel también se ha utilizado en el proceso de deshidrogenación del ciclohexano. Las investigaciones han demostrado que la combinación metálica de níquel/platino (20% en peso de níquel y 0,5% en peso de platino), puede optimizar la deshidrogenación catalítica 60 veces más en comparación con el uso de un catalizador de platino monometálico (0,5% en peso de platino sobre tela de carbón activado), o 1,5 veces más en comparación con un catalizador de níquel monometálico (20% en peso de níquel sobre tela de carbón activado). Para estas investigaciones, se utilizó un reactor de pulverización pulsada (spray-pulsed reactor) a una temperatura de 300 °C⁷⁴. El uso de combinaciones bimetálicas se ha usado en catalizadores a base de plata en procesos de hidrogenación de benceno. En esta investigación se utilizó el mismo reactor de pulverización pulsada y una temperatura de

⁷¹ EMMETT, P. H. y SKAU, Nis. The Catalytic Hydrogenation of Benzene over Metal Catalysts. En: *Journal of the American Chemical Society*. 1943, vol. 65, nro. 6. pp. 1029–1035.

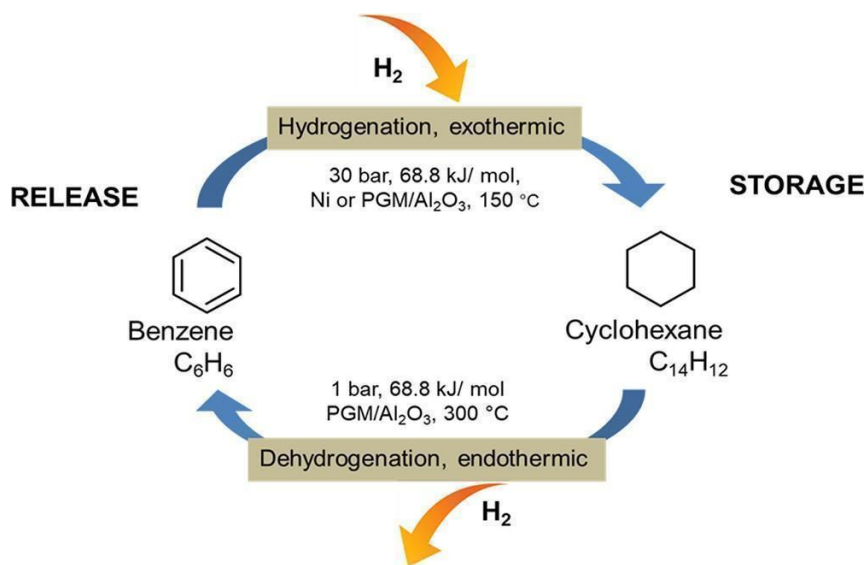
⁷² HALLIGUDI, S. B., *et al.* Hydrogenation of benzene to cyclohexane catalyzed by rhodium(I) complex supported on montmorillonite clay. En: *Reaction kinetics and catalysis letters*. 1992, vol. 48, nro. 2. pp. 547–552.

⁷³ Base Metals in Catalysis: From Zero to Hero. En: *Green and Sustainable Medicinal Chemistry: Methods, Tools and Strategies for the 21st Century Pharmaceutical Industry*. United States: The Royal Society of Chemistry. 2016, pp 192-202.

⁷⁴ MODISHA, Phillimon M., *et al.* Óp. Cit.

reacción de 300 °C, logrando un rendimiento catalítico significativo. Por ejemplo, la tasa de producción de hidrógeno se duplicó cuando se utilizó un catalizador de plata promovido con platino sobre una tela de carbón activado (10% en peso de plata + 1% en peso de platino) en comparación con un catalizador de plata no promovido (10% en peso de plata)⁷⁵. Este resultado se logró gracias a un efecto sinérgico entre los dos metales que permitió romper los enlaces C-H o recombinar hidrógeno. Se descubrió que los catalizadores de plata promovidos con un 1% en peso de pgm mejoraron su actividad catalítica siguiendo la tendencia: platino > rodio > paladio, aunque la estabilidad del catalizador mejoró en el orden platino > paladio > rodio⁷⁶. Estos resultados demuestran que el uso de catalizadores bimetálicos y el uso de metales EGP como catalizadores y promotores mejoran la productividad del hidrógeno. La figura 8 muestra la reacción de hidrogenación del benceno y la reacción de deshidrogenación del ciclohexano.

Figura 8. Representación esquemática del sistema LOHC benceno/ciclohexano



FUENTE: MODISHA, Phillimon M., *et al.* The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. En: *Energy & Fuels*. 2019, vol. 33, nro. 4. pp.2778-2796.

⁷⁵ *Ibíd.*

⁷⁶ PANDE, Jayshri V.; SHUKLA, Anshu y BINIWALE, Rajesh B. Catalytic dehydrogenation of cyclohexane over Ag-M/ACC catalysts for hydrogen supply. En: *International journal of hydrogen energy*. 2012, vol. 37, nro. 8. pp. 6756–6763

4.1.1.2 Tolueno/metilciclohexano. El metilciclohexano se encuentra en estado líquido a condiciones atmosféricas, con una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 6,2 % en peso. En el proceso de hidrogenación del tolueno, se ha demostrado que los catalizadores a base de paladio son eficaces. Un catalizador de paladio/carbono al 10% en peso puede lograr una conversión de tolueno del 90% a 80°C y 15 bar. Cuando este catalizador paladio/carbono se recubrió con un complejo de coordinación líquida (LCC), se obtuvo una conversión del 99,9% de tolueno a 80°C y 15 bar. Los LCC son ácidos de Lewis similares a líquidos iónicos y contienen cationes, aniones y neutros. En este experimento, la LCC se produjo a partir de urea y cloruro de aluminio. El recubrimiento de la LCC en el catalizador paladio/carbono mejoró el rendimiento catalítico⁷⁷. Además, se ha comprobado que los catalizadores a base de platino tienen éxito en el proceso de hidrogenación del tolueno. Un catalizador de platino al 0,3% en peso soportado sobre zeolita, logra una hidrogenación completa a solo 120 °C con una presión de 30 bar⁷⁸. También se experimentó una combinación trimetálica de cobalto, níquel y molibdeno sobre un soporte de zeolita, logrando una hidrogenación completa⁷⁹. Los catalizadores monometálicos a base de níquel son eficaces para la hidrogenación de tolueno. Una investigación concluyó que, al aumentar el porcentaje en peso de un catalizador de níquel, aumenta la actividad catalítica, siendo soportados sobre gamma-alúmina. Sin embargo, también se descubrió que el uso de otros soportes de diferentes fases de alúmina y diferentes cargas de níquel afectarán la actividad catalítica. Por ejemplo, se observó una actividad catalítica mayor para un catalizador de Ni de 5% en peso/k-Al₂O₃ que para un catalizador de Ni de 5% en peso/γ-Al₂O₃ (hidrogenación del tolueno del 98% y 28%, respectivamente) a las mismas condiciones de reacción. Con cargas más alta de níquel se documentó una tendencia opuesta: Un catalizador de 20% en peso de Ni/k-Al₂O₃ tiene una menor hidrogenación de tolueno con respecto a un catalizador de 20%

⁷⁷ LIJEWSKI, Martin, *et al.* Coating of Pd/C catalysts with Lewis-acidic ionic liquids and liquid coordination complexes – SCILL induced activity enhancement in arene hydrogenation. En: *RSC advances*. 2017, vol. 7, nro. 44. pp. 27558–27563.

⁷⁸ K. Thomas, *et al.* Hydrogenation of Toluene over Supported Pt and Pd Catalysts: Influence of Structural Factors on the Sulfur Tolerance. En: *Journal of Catalysis*. 2002, vol. 212, nro. 1. pp. 63–75.

⁷⁹ SHUWA, S. M.; JIBRIL, B. Y. y AL-HAJRI, R. S. Hydrogenation of toluene on Ni-Co-Mo supported zeolite catalysts. En: *Nigerian journal of technology*. 2017, vol. 36, nro. 4. pp. 1114-1123.

en peso de Ni/ γ -Al₂O₃, aunque las diferencias entre actividades catalíticas son menores cuando se aumenta la carga de níquel⁸⁰. En el proceso de deshidrogenación se emplea comúnmente un catalizador a base de níquel o platino, soportado por una alúmina. Las temperaturas de reacción usando estos catalizadores están en el rango de 350 y 450 °C. Según una investigación, el uso de reactores de membrana catalítica aumenta la conversión del metilciclohexano y la reducción de la temperatura de reacción. También se han realizado investigaciones en otros tipos de catalizadores, como el catalizador potasio/platino, donde se alcanza un rendimiento de hidrógeno del 95% empleando una temperatura de reacción de 320 °C en un reactor de lecho fijo y logrando una selectividad excelente (>99,9%)⁸¹. Desde un punto de vista termodinámico, la deshidrogenación del metilciclohexano debe realizarse a la presión más baja posible, buscando una temperatura de reacción más baja para la conversión total del tolueno. Sin embargo, durante la experimentación se descubrió que estas condiciones pueden no ser compatibles con el catalizador, provocando la desactivación de esta y reacciones secundarias⁸². El rendimiento catalítico se puede aumentar cuando se pueden modificar los materiales de soporte del catalizador. Se ha demostrado que para el sistema tolueno/metilciclohexano, el soporte híbrido alúmina-titania (Al₂O₃/TiO₂) tuvo un aumento significativo de la actividad de la deshidrogenación catalítica con respecto de la alúmina (99% y 16,5% de deshidrogenación del metilciclohexano, respectivamente). Los óxidos metálicos como La₂O₃, MnO₂ y CeO₂ también se han evaluado como soportes de catalizadores de deshidrogenación de metilciclohexano⁸³. El sistema tolueno/metilciclohexano se ha estudiado con un reactor de membrana de paladio, que cumple una doble función (reactor de deshidrogenación y purificador de hidrógeno). La deshidrogenación de metilciclohexano con este tipo de reactor y un catalizador de platino

⁸⁰ CHOI, Jinsoo; ZHANG, Shihua y HILL, Josephine M. Reducibility and toluene hydrogenation activity of nickel catalysts supported on γ -Al₂O₃ and κ -Al₂O₃. En: *Catalysis science & technology*. 2012, vol. 2, nro. 1. pp. 179–186.

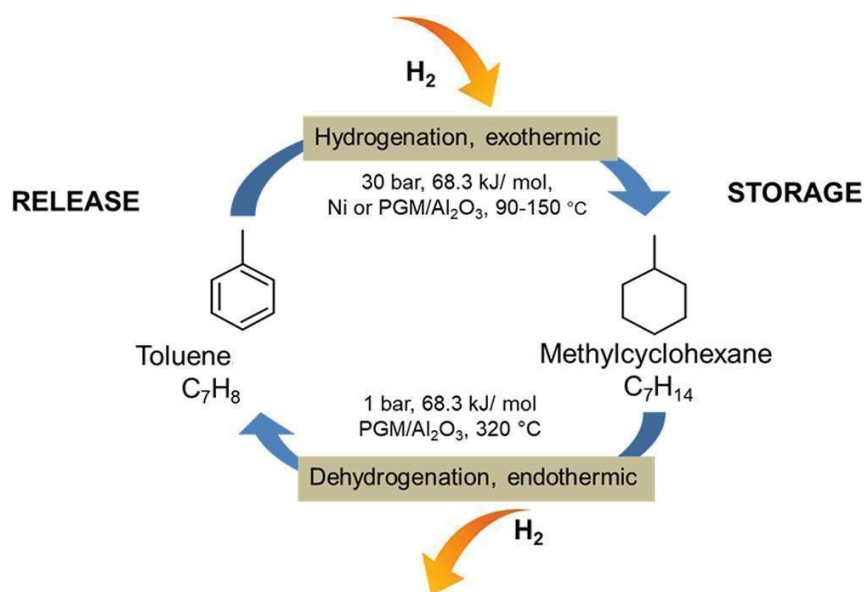
⁸¹ NIERMANN, Matthias, *et al.* Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, vol. 44, nro. 13. pp. 6631-6654.

⁸² MODISHA, Phillimon M., *et al.* Óp. Cit.

⁸³ SHUKLA, Anshu A., *et al.* Efficient hydrogen supply through catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/metal oxide catalysts. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, vol. 35, nro. 9. pp. 4020–4026.

soportado por alúmina al 1% en peso, logró reducir la temperatura 20°C menos con respecto a la deshidrogenación de metilciclohexano con un reactor sin membranas (225°C y 245°C, respectivamente). Además, el catalizador de platino tuvo un buen desempeño en selectividad y estabilidad dentro de un rango de temperatura de 150-325°C, sin una desactivación significativa durante 600 horas de funcionamiento⁸⁴. La figura 9 muestra la reacción de hidrogenación del tolueno y la reacción de deshidrogenación del metilciclohexano.

Figura 9. Representación esquemática del sistema LOHC tolueno/metilciclohexano



FUENTE: MODISHA, Phillimon M., *et al.* The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. En: *Energy & Fuels*. 2019, vol. 33, nro. 4. pp.2778-2796.

4.1.1.3 Naftaleno/decalina. Este sistema LOHC tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 7,4% en peso. Sin embargo, este sistema presenta retos porque el naftaleno tiene una temperatura de fusión baja (80°C), por lo que en la práctica es necesario diluir el naftaleno con un disolvente como el tolueno para mantener el LOHC en fase líquida, provocando la disminución de la capacidad de almacenamiento de

⁸⁴ GORA, Artur, *et al.* Lower Temperature Dehydrogenation of Methylcyclohexane by Membrane-assisted Equilibrium Shift. En: *Chemistry Letters*. 2006, vol. 35, nro. 12. pp. 1372–1373.

hidrógeno al 3,8% en peso⁸⁵. Por este motivo, en comparación con otros sistemas LOHC, este sistema ha sido menos estudiado. Los catalizadores basados en platino, al igual que otros sistemas LOHC, han sido el foco de investigación de la hidrogenación de naftaleno. Se llevó a cabo un estudio sobre un soporte de aluminio de composición de material Mobil (Al-MCM-41). En este caso, se necesitaron condiciones de reacción más altas (presiones de 69 bar y temperaturas de 300 °C), lo que permitió la hidrogenación completa del naftaleno en 150 minutos en un reactor discontinuo. Se descubrió que reduciendo la temperatura de reacción a 200 °C y manteniendo la misma presión de reacción de 69 bar, se puede lograr una hidrogenación completa, pero aumentaría el tiempo de operación drásticamente (480 min). En líneas generales, las conclusiones del estudio de catalizadores son similares a otros sistemas LOHC: la selectividad y el proceso de hidrogenación dependen en gran medida de las propiedades del soporte⁸⁶. A pesar de que el proceso de deshidrogenación presenta retos relativos, es el proceso de deshidrogenación el que demuestra que este sistema no es compatible con la tecnología LOHC. Por ejemplo, en el proceso de deshidrogenación de la decalina, se producen productos intermedios como la tetralina. Al estar parcialmente hidrogenado, este compuesto comienza a afectar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a lo largo de los ciclos posteriores, por lo que es necesario un reemplazo regular del material portador que mantenga una capacidad de almacenamiento de hidrógeno constante. Sin embargo, esto aumentaría el costo operativo de este sistema LOHC⁸⁷. Sin embargo, el estudio que se ha llevado a cabo sobre el proceso de deshidrogenación de la decalina ha tenido algunos resultados interesantes. El uso de un catalizador de platino soportado sobre carbono a condiciones más suaves que las utilizadas habitualmente en un proceso de deshidrogenación (a presión atmosférica y 280 °C) puede lograr una deshidrogenación casi completa de la decalina en un reactor discontinuo. El agregar renio al catalizador

⁸⁵ NIERMANN, Matthias, *et al.* Óp. Cit.

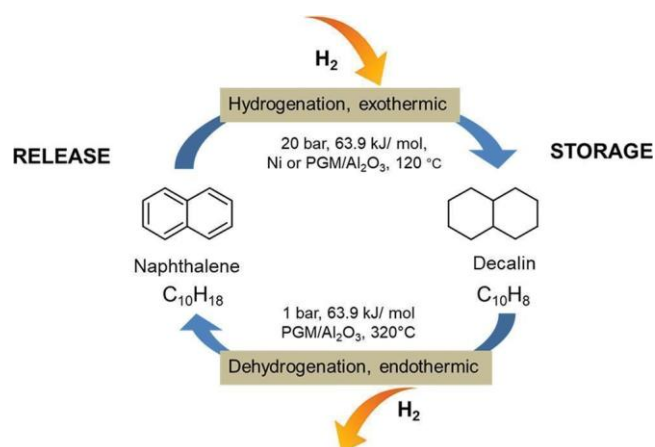
⁸⁶ PARK, Kwang-Cheon; YIM, Dae-Jae y IHM, Son-Ki. Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts: effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in naphthalene hydrogenation. En: *Catalysis Today*. 2002, vol. 74, nro. 3. pp. 281–290.

⁸⁷ MODISHA, Phillimon M., *et al.* Óp. Cit.

(platino-renio sobre carbono) disminuye el tiempo de reacción de 150 min a 120 min a presión atmosférica y 280°C⁸⁸.

Al igual que en otros sistemas LOHC, se ha buscado obtener un buen rendimiento catalítico a través de la optimización de los soportes. Se han estudiado varias posibilidades basadas en carbono, como las nanofibras, xerogel de carbono y carbono mesoporoso. El carbono mesoporoso, por su alta superficie, demostró una mayor actividad para la deshidrogenación de la decalina. La adición de estaño al catalizador de platino sobre carbón activado ha aumentado la actividad catalítica y la selectividad. El efecto del estaño al catalizador facilita la adsorción y desorción debido a que el estaño evita la ruptura de los enlaces C-C en la superficie del catalizador. Además, la adición de estaño mejora la estabilidad del catalizador al evitar la aglomeración y sinterización del platino a altas temperaturas⁸⁹. La figura 10 muestra la reacción de hidrogenación del naftaleno y la reacción de deshidrogenación de la decalina.

Figura 10. Representación esquemática del sistema LOHC naftaleno/decalina



FUENTE: MODISHA, Phillimon M., *et al.* The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. En: *Energy & Fuels*. 2019, vol. 33, nro. 4. pp.2778-2796.

⁸⁸ HODOSHIMA, Shinya, *et al.* Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis. En: *Applied catalysis. A, General*. 2005, vol. 283, nro. 1. pp. 235–242.

⁸⁹ MODISHA, Phillimon M., *et al.* Óp. Cit.

4.1.1.4 Dibenciltolueno/perhidrobenciltolueno (H0-DBT/H18-DBT). El dibenciltolueno es un aceite comercial de transferencia de calor que se ha producido a gran escala desde los años de 1960. Este compuesto se ha utilizado en una variedad de aplicaciones industriales, como en columnas de destilación, calentamiento indirecto de reactores, intercambiadores de calor, entre otros⁹⁰. Debido a sus grandes ventajas, como la baja toxicidad, la alta capacidad de almacenamiento (6,2% en peso) y su bajo costo, el sistema LOHC H0-DBT/H18-DBT se ha perfilado como el candidato más adecuado para la implementación comercial de la tecnología LOHC. Se han realizado diversas investigaciones sobre diversos catalizadores para los procesos de hidrogenación y deshidrogenación del sistema LOHC H0-DBT/H18-DBT. En la hidrogenación de DBT se utilizan catalizadores basados en EGP (rutenio o platino) y soportados en alúmina. En un reactor discontinuo, un catalizador de rutenio sobre alúmina puede lograr una hidrogenación completa del DBT en 4 horas a presión y temperatura de reacción de 50 bar y 150 °C, respectivamente⁹¹. La hidrogenación no tiene que realizarse exclusivamente con hidrógeno puro. La hidrogenación del H0-DBT es selectiva y siempre y cuando el catalizador no se vea afectado por la presencia de otros componentes, se puede utilizar una corriente de gas mixta (CO₂ o metano). Es una opción interesante porque permite transportar y almacenar el hidrógeno presente en las corrientes de gases residuales procedentes de los procesos de gasificación y reformado. La primera vez que se utilizó este proceso, se usó una mezcla de hidrógeno y metano procedente de la descomposición del metano y se alimentó directamente a la unidad de hidrogenación que contenía el DBT⁹². Se concluyó que la presencia de metano no tiene un impacto negativo en el proceso de hidrogenación/deshidrogenación del sistema H0-DBT/H18-DBT; por el contrario, se observó que el metano mejora moderadamente la tasa de hidrogenación, debido a la baja viscosidad del DBT⁹³. La hidrogenación también se estudió usando una corriente de hidrógeno/CO₂ (hasta 30% de CO₂). Sin embargo, las reacciones como

⁹⁰ *Ibíd.*

⁹¹ BRÜCKNER, Nicole, *et al.* Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems. En: *ChemSusChem*. 2014, vol. 7, nro. 1. pp. 229–235.

⁹² DÜRR, Stefan, *et al.* Carbon Dioxide-Free Hydrogen Production with Integrated Hydrogen Separation and Storage. En: *ChemSusChem*. 2017, vol. 10, nro. 1. pp. 42–47.

⁹³ MODISHA, Phillimon M., *et al.* Óp. Cit.

metanación o desplazamiento inverso del gas de agua dependen en gran medida del catalizador empleado. El uso de catalizadores de rodio soportado por alúmina y de paladio soportado por alúmina en un reactor discontinuo, logra un grado de hidrogenación de sólo 0,8 y requirió temperaturas de reacción elevadas (270°C y 210°C para catalizadores de paladio y rodio, respectivamente) con respecto al uso de una corriente de hidrógeno puro⁹⁴. Los catalizadores de platino y rutenio son ineficaces para la hidrogenación selectiva de DBT usando una corriente de hidrógeno y CO₂, debido al envenenamiento del catalizador de platino por monóxido de carbono formado por el desplazamiento inverso del gas de agua y la facilitación de la metanación de CO₂ por rutenio. Los catalizadores a base de paladio tienen bajas actividades de deshidrogenación del H18-DBT y se recomienda no utilizarlas⁹⁵. La investigación más extensa sobre este sistema ha utilizado un mismo catalizador (platino con soporte de alúmina) para los procesos de hidrogenación y deshidrogenación a una misma temperatura (291 °C) y variando la presión entre 1,05 bar y 30 bar en un reactor oscilante de presión caliente. La conclusión que salió de esta investigación es que el uso de un catalizador no optimizado para el proceso de deshidrogenación causó un tiempo de reacción prolongado (20 horas)⁹⁶ y, además, se registró una disminución significativa de la selectividad del catalizador y de la productividad de la deshidrogenación durante el primer ciclo, antes de estabilizarse durante los siguientes tres ciclos. La conclusión que se tuvo de este comportamiento fue que la formación de subproductos voluminosos y de alto punto de ebullición a través del craqueo térmico del DBT aumentan por ciclo y pueden bloquear los sitios activos del catalizador, afectando de manera significativa la productividad de la deshidrogenación⁹⁷. Las investigaciones sobre la selectividad del DBT necesitan métodos avanzados de detección analítica. La conversión del DBT se puede estudiar mediante la espectroscopia ultravioleta-visible (puede proporcionar información sobre los niveles de conversión y el grado de hidrogenación del anillo), y la selectividad

⁹⁴ *Ibíd.*

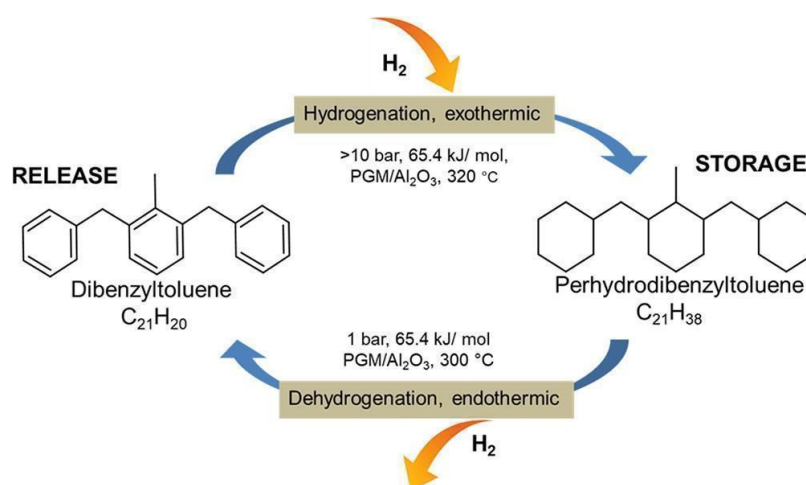
⁹⁵ *Ibíd.*

⁹⁶ JORSCHICK, H., *et al.* Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor. En: *Energy & environmental science*. 2017, vol. 10, nro. 7. pp. 1652–1659.

⁹⁷ MODISHA, Phillimon M., *et al.* Óp. Cit.

del catalizador requerirá del uso de métodos complejos como el análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) de hidrógeno o cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)⁹⁸. La figura 11 muestra la reacción de hidrogenación del dibenciltolueno y la reacción de deshidrogenación de perhidrobenciltolueno.

Figura 11. Representación esquemática del sistema LOHC dibenciltolueno/perhidrobenciltolueno.



FUENTE: MODISHA, Phillimon M., *et al.* The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. En: *Energy & Fuels*. 2019, vol. 33, nro. 4. pp.2778-2796.

4.1.2 Sistemas de compuestos aromáticos dopados con heteroátomos. La presencia de heteroátomos, como el nitrógeno, en aromáticos puede tener un impacto significativo en la termodinámica de deshidrogenación⁹⁹. Para una mejor comprensión entre la entalpía de deshidrogenación y su estructura heterocíclica, se investigó cómo las posiciones sustituidas de diferentes heteroátomos afectan la reacción de deshidrogenación. Finalmente descubrieron que la sustitución de heteroátomos en la posición 1 del anillo puede reducir la temperatura de deshidrogenación de los portadores

⁹⁸ MÜLLER, Karsten, *et al.* Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015, vol. 54, nro. 32. pp. 7967–7976.

⁹⁹ SOTOODEH, Farnaz; HUBER, Benjamin J. M. y SMITH, Kevin J. Óp. Cit.

de almacenamiento de hidrógeno. Además, la adición de heteroátomos a los anillos de cinco y seis miembros puede reducir significativamente la entalpía de deshidrogenación¹⁰⁰. Una patente de Air Products hizo diversos estudios de compuestos heteroaromáticos como potenciales LOHC, concluyendo que el compuesto más interesante es el N-etilcarbazol (NEC), debido a su capacidad de almacenamiento de hidrógeno (5,8% en peso) y baja energía requerida para la deshidrogenación (50 KJ/mol)¹⁰¹.

4.1.2.1 N-etilcarbazol/perhidro-N-etilcarbazol (H0-NEC/H12-NEC). La ventaja más importante de este sistema es la energía relativamente baja para la deshidrogenación. Esta entalpía de reacción permite una temperatura de deshidrogenación más baja y mejora la eficiencia del sistema. Sin embargo, al igual que otros sistemas LOHC, el NEC tiene cualidades desfavorables para su uso como LOHC. Una de las principales desventajas de este sistema es la naturaleza sólida del NEC a condiciones atmosférica, lo que requeriría una dilución de NEC y, por lo tanto, una reducción significativa de este sistema¹⁰². El proceso de hidrogenación del NEC utiliza frecuentemente los catalizadores basados en EGP. Se emplean con frecuencia catalizadores a base de rutenio y paladio. Por ejemplo, la hidrogenación completa del NEC se logró a una presión de 50 bar y una temperatura de 150°C en tres horas usando un catalizador de rutenio sobre alúmina al 5% en peso en un reactor discontinuo. El proceso de deshidrogenación se realiza con catalizadores basados en EGP, como platino o paladio sobre alúmina con cargas de metal del 5% en peso. Estos catalizadores tienen las actividades catalíticas más altas en comparación con el rodio y rutenio; por lo que la tendencia de rendimiento catalítico de los catalizadores son paladio>platino>rutenio>rodio a 180°C y a presión atmosférica¹⁰³.

¹⁰⁰ CLOT, Eric; EISENSTEIN, Odile y CRABTREE, Robert H. Computational structure–activity relationships in H₂ storage: how placement of N atoms affects release temperatures in organic liquid storage materials. En: *Chemical communications (Cambridge, England)*. 2007, nro. 22. pp. 2231–2233.

¹⁰¹ Hydrogen storage by reversible hydrogenation of pi-conjugated substrates. Inventor(es): PEZ, GUIDO PETER, *et al.* 7,429,372. Sep 30.

¹⁰² NIERMANN, Matthias, *et al.* Óp. Cit

¹⁰³ YANG, Ming, *et al.* A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, vol. 39, nro. 33. pp. 18976–18983.

Es importante tener en cuenta que todas las reacciones de este sistema tienen que estar por debajo de los 270°C ya que, por encima de esta temperatura, el NEC es propenso a producir el subproducto carbazol¹⁰⁴. El catalizador Pd₂Ru, soportado por carbonitruro de silicio cataliza con éxito la hidrogenación de NEC. Si se compara con el catalizador de rutenio al 5% en peso soportado por alúmina, se obtuvo una presión de reacción de 20 bar y una temperatura de reacción de 110°C. Sin embargo, el tiempo de reacción aumentó drásticamente para la hidrogenación completa del H0-DBT (36 horas)¹⁰⁵. Además, se ha logrado una hidrogenación total utilizando un catalizador de rutenio soportado por un hidruro de tierras raras, Ru/YH₃. Los resultados obtenidos fueron condiciones más suaves de presión de reacción (10 bar) y temperatura de reacción (100 °C), además de una gran actividad catalítica para la hidrogenación del NEC. Estos resultados posicionan a los metales de tierras raras como elementos potenciales para aplicaciones de los LOHC. En el proceso de deshidrogenación, el catalizador Ru/YH₃ tiene una buena estabilidad y rendimiento catalítico, pero requiere una alta presión de reacción para tener una alta selectividad¹⁰⁶. El catalizador Ru/ YH₃ tiene buen rendimiento con otro heterociclo: 2-metilindol, un potencial candidato a LOHC. Sin embargo, este compuesto es sólido a condiciones atmosféricas y con una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 5,7%, una capacidad ligeramente inferior al NEC¹⁰⁷. La figura 12 muestra la reacción de hidrogenación del N-etilcarbazol y la reacción de deshidrogenación del perhidro-N-etilcarbazol.

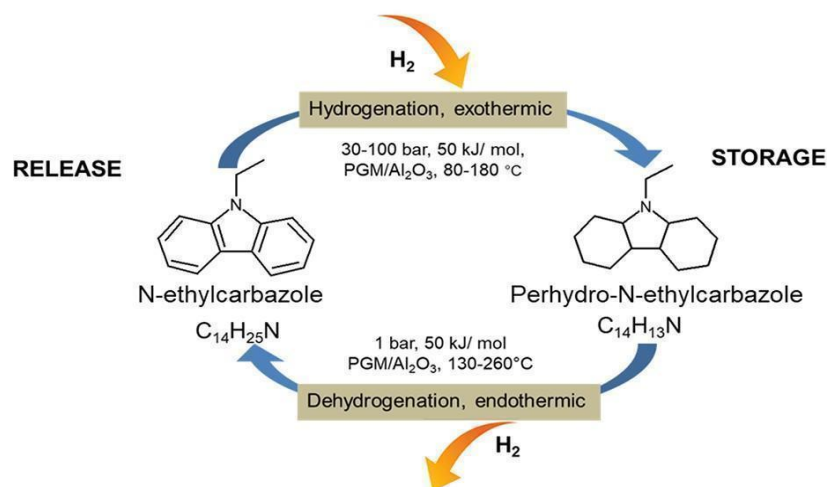
¹⁰⁴ BRÜCKNER, Nicole, *et al.* Óp. Cit.

¹⁰⁵ FORBERG, Daniel, *et al.* Single-catalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia. En: *Nature Communications*. 2016, vol. 7, nro. 1. pp. 13201–13201.

¹⁰⁶ WU, Yong, *et al.* A rare earth hydride supported ruthenium catalyst for the hydrogenation of N - heterocycles: boosting the activity via a new hydrogen transfer path and controlling the stereoselectivity. En: *Chemical science (Cambridge)*. 2019, vol. 10, nro. 45. pp. 10459–10465.

¹⁰⁷ LI, Linlin, *et al.* Hydrogen storage and release from a new promising Liquid Organic Hydrogen Storage Carrier (LOHC): 2-methylindole. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, nro. 36. pp. 16129–16134.

Figura 12. Representación esquemática del sistema LOHC N-etilcarbazol/perhidro-N-etilcarbazol



FUENTE: MODISHA, Phillimon M., *et al.* The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. En: *Energy & Fuels*. 2019, vol. 33, nro. 4. pp.2778-2796.

4.2 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE DIFERENTES SISTEMAS DE LOHC

El benceno es un hidrocarburo aromático estable e inflamable con una estructura cíclica de seis átomos de carbono. El sistema benceno/ciclohexano tiene una capacidad de almacenamiento del 7,2%, y su temperatura de deshidrogenación alcanza temperaturas iguales o superiores a 300 °C. El manejo del benceno presenta grandes desafíos debido a la naturaleza tóxica (carcinógeno humano conocido) y altas temperaturas de deshidrogenación. Como resultado, no se puede implementar a gran escala y se ha preferido la implementación de otros sistemas LOHC.

El tolueno es un hidrocarburo aromático que es insoluble en agua y es incoloro. El sistema tolueno/metilciclohexano tiene una capacidad de almacenamiento del 6,2%, y su temperatura de deshidrogenación suele alcanzar temperaturas entre 250 y 450 °C. El manejo del tolueno presenta ciertos retos porque es un líquido inflamable que puede poner en riesgo la integridad de las personas que la manipulen. El tolueno está en estado líquido a condiciones atmosféricas, por lo que no necesita un disolvente. La baja temperatura de ignición del MCH también puede presentar problemas porque el

compuesto puede inflamarse en la superficie caliente del reactor de deshidrogenación. Otro problema operacional que presenta el sistema TOL/MCH es que puede producir reacciones secundarias como desalquilación y desactivación del catalizador¹⁰⁸.

El naftaleno es un hidrocarburo aromático policíclico, y su forma hidrogenada es la decalina. El naftaleno tiene una capacidad de almacenamiento del 7,4% en peso y el proceso de deshidrogenación de la decalina maneja temperaturas menores de 280°C. El naftaleno tiene un alto indicador de potencial de toxicidad (TPI) y es un potencial cancerígeno; en cambio, la decalina tiene un menor indicador de potencial de toxicidad. La naftalina es inflamable y puede poner en peligro la salud de las personas que la manipulan. La decalina, por su parte, aunque es menos peligrosa que la naftalina, sigue siendo un compuesto tóxico y corrosivo. El naftaleno está en estado sólido a temperatura ambiente, por lo que es necesario el uso de un disolvente como el tolueno. Esta acción ocasiona que sea necesaria una etapa de purificación del hidrógeno aguas abajo para purificar el hidrógeno liberado. La decalina también puede presentar problemas operativos por su baja temperatura de ignición, porque se puede encender en el punto caliente del reactor de deshidrogenación. La decalina permanece estable a temperaturas de hasta 450°C, pero las altas temperaturas pueden provocar una desactivación del catalizador¹⁰⁹.

El dibenciltolueno (DBT) es un hidrocarburo aromático que se usa en la industria como aceite de transferencia de calor, y su forma hidrogenada es el perhidrobenciltolueno. El DBT tiene una capacidad de almacenamiento del 6,2% en peso, y su temperatura de deshidrogenación alcanza temperaturas superiores a 310°C. El DBT se considera como un posible peligro para el medio ambiente, aunque siempre hay que tomar las precauciones correspondientes. El DBT es líquido durante los procesos de hidrogenación y deshidrogenación; además, tiene una buena estabilidad catalítica a temperaturas de 270 °C y un tiempo de reacción de 72 horas¹¹⁰.

¹⁰⁸ NIERMANN, Matthias, *et al.* Óp. Cit

¹⁰⁹ *Ibíd.*

¹¹⁰ BRÜCKNER, Nicole, *et al.* Óp. Cit.

El N-etilcarbazol (NEC) es un heteroaromático que contiene nitrógeno en uno de sus anillos, y su forma hidrogenada es el perhidro-N-etilcarbazol. El NEC tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 5,8% en peso. La temperatura de deshidrogenación a 180°C logra una liberación completa de hidrógeno. El manejo del NEC solo supone preocupaciones sobre riesgos en la integridad humana. El N-etilcarbazol es sólido a condiciones atmosféricas, y el uso de un disolvente podría reducir la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. A temperaturas menores a 270°C el catalizador y el perhidro-N-etilcarbazol tienen una buena estabilidad, pero si se tiene temperaturas mayores de 270°C, podría reducir la estabilidad catalítica y producir subproductos como carbazol¹¹¹.

4.3 EVALUACIÓN COMPARATIVA DE COSTOS Y RENDIMIENTO

Los costos de la materia prima de los sistemas LOHC tienen grandes variaciones. El tolueno y el naftaleno tienen los costos más económicos: 0,3€/kg y 0,6€/kg, respectivamente. Por otro lado, el costo de la materia prima del DBT (4€/kg) es casi 10 veces mayor que el del tolueno y naftaleno, pero es muy económico en comparación a la materia prima del N-etilcarbazol (40€/kg). El NEC, como es evidente, tiene precios elevados, y hasta el momento su producción es limitada¹¹².

La capacidad de almacenamiento gravimétrica y volumétrica difiere en los distintos sistemas LOHC, y depende en gran medida del uso de disolventes y las limitaciones en el proceso de deshidrogenación. Aunque el tolueno, el DBT y el NEC no requieren de disolventes, las limitaciones en el proceso de deshidrogenación pueden reducir su densidad volumétrica. La eficiencia de descarga de hidrógeno es superior en el H12-NEC, seguido del DBT y del tolueno. El naftaleno, por su parte, requiere el uso de disolventes, lo que reduce significativamente su densidad energética en comparación con las sustancias puras. Además, si tenemos en cuenta las limitaciones en el proceso de

¹¹¹ *Ibíd.*

¹¹² NIERMANN, Matthias, *et al.* Óp. Cit.

deshidrogenación, el sistema naftaleno/decalina está en desventaja en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno con respecto a otros sistemas LOHC. La densidad de energía gravimétrica también se ve afectada por las diluciones y las limitaciones del proceso de deshidrogenación. El DBT, el tolueno y el NEC tienen una ligera caída en sus capacidades de almacenamiento debido a sus limitaciones de deshidrogenación. El naftaleno, por el uso de un disolvente y sus limitaciones del proceso de deshidrogenación, también tiene una reducción en su densidad de energía gravimétrica¹¹³.

La temperatura de deshidrogenación varía según el sistema LOHC. El sistema H0-NEC/H12-NEC puede manejar temperaturas de hasta 270°C para un proceso óptimo de liberación de hidrógeno. Si se trabaja con temperaturas de 180°C, se tendrá una cinética de reacción más lenta. El naftaleno, el DBT y el tolueno tienen temperaturas de deshidrogenación relativamente altas con respecto al NEC. La deshidrogenación del sistema LOHC naftaleno/decalina y tolueno/metilciclohexano requiere mucha energía, seguida de cerca por el DBT. El NEC tiene una demanda de energía ligeramente inferior con respecto a los sistemas LOHC mencionados anteriormente¹¹⁴.

La estabilidad es un parámetro importante en donde una sustancia, en un rango de temperatura, no produce subproductos durante el proceso de hidrogenación y deshidrogenación. En este contexto, el DBT es el LOHC que mejor estabilidad térmica de todos los sistemas analizados, además de tener una actividad catalítica a largo plazo. En segundo lugar, está el tolueno, el cual todavía tiene desafíos de estabilidad, pero ha logrado un tiempo de operación de deshidrogenación de 6000 horas. En tercer lugar, se encuentra el NEC, el cual carece de una buena estabilidad térmica a altas temperaturas, limitando su cinética de reacción, pero la estabilidad de su catalizador es alta. El sistema naftaleno/decalina es térmicamente estable, pero presenta problemas como la desactivación del catalizador a altas temperaturas¹¹⁵.

¹¹³ *Ibíd.*

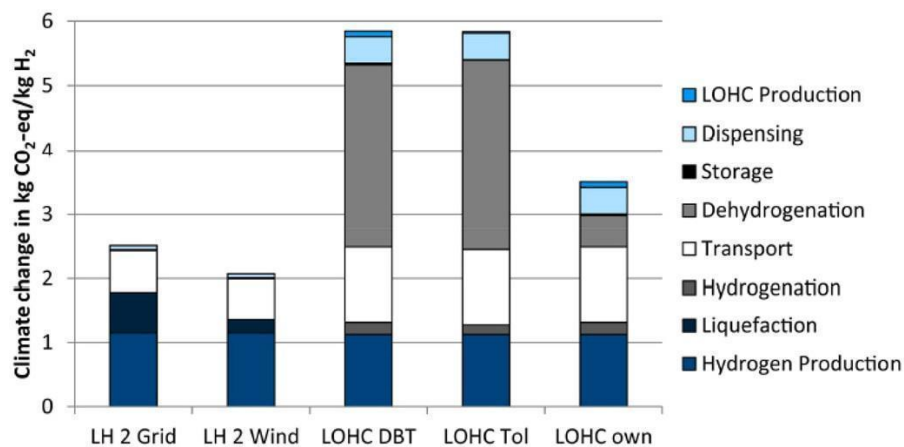
¹¹⁴ *Ibíd.*

¹¹⁵ *Ibíd.*

4.4 IMPACTO AMBIENTAL Y SOSTENIBILIDAD DE LOS SISTEMAS LOTH/LOHC

En comparación con otras tecnologías de almacenamiento de hidrógeno como el hidrógeno comprimido y el transporte por gasoductos, la tecnología LOHC tiene un impacto ambiental más significativo¹¹⁶. La figura 13 muestra los pasos del proceso de la cadena de suministro del hidrógeno y la comparación del impacto de los gases de efecto invernadero en diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno, como el hidrógeno licuado que utiliza la red eléctrica (LH2-grid), el hidrógeno licuado que utiliza energía eólica (LH2-Wind), el LOHC-TOL y LOHC-DBT, que utilizan la energía de la combustión del gas natural, y el LOHC (LOHC-own) que utiliza el propio hidrógeno como fuente de calor para la deshidrogenación y su transporte es realizado en camiones.

Figura 13. Comparación de emisiones de gases de efecto invernadero de diferentes tecnologías de almacenamiento y transporte de hidrógeno.



Fuente: WULF, Christina y ZAPP, Petra. Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers. En: *International journal of hydrogen energy*. 2018, vol. 43, nro. 26. pp. 11884–11895.

¹¹⁶ WULF, Christina y ZAPP, Petra. Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers. En: *International journal of hydrogen energy*. 2018, vol. 43, nro. 26. pp. 11884–11895.

Los LOHC pueden ser beneficiosos desde un punto de vista económico, pero desde un punto de vista ambiental, son menos favorables y con un gran impacto ambiental. Este impacto ambiental perjudicial de los LOHC se debe a la alta demanda energética que requiere el proceso de deshidrogenación, que además produce gran cantidad de GEI si su fuente de calor se lo proporciona el gas natural. Si se desea reducir los GEI, se necesita cambiar la fuente de energía a una más limpia, como el mismo hidrógeno, con el fin de reducir el impacto ambiental¹¹⁷. Sin embargo, esta opción (LOHC own) produce más emisiones en comparación con el LH2-grid y el LH2-Wind.

El comportamiento de los sistemas LOHC de la figura tienen resultados similares, aunque con ligeras diferencias. Por ejemplo, la producción de DBT produce más emisiones que el tolueno, pero el tolueno tiene una mayor demanda energética para la deshidrogenación del tolueno. También hay que tener en cuenta que el tolueno es más tóxico que el DBT y podría tener problemas de autorización para el transporte por vía marítima o por carreteras¹¹⁸.

Además del impacto ambiental de los LOHC, también debe considerarse su perfil de toxicidad. La toxicidad se mide mediante el indicador de potencial de toxicidad (TPI). Este indicador tiene un rango entre 0 (sustancia sin peligro conocido) y 100 (sustancia extremadamente tóxica)¹¹⁹. La toxicología de los LOHC se puede analizar en comparación con los combustibles fósiles. Hasta el momento, ningún LOHC hasta la fecha tiene un TPI de 0, sin embargo, el H0-NEC tiene un valor de 5,1 TPI/mg. El tolueno (19,3 TPI/mg) y el DBT (13,8 TPI/mg) tienen una toxicidad similar a la del diesel (19,1 TPI/mg). El naftaleno (45,8 TPI/mg) es el sistema más tóxico de los LOHC analizados; sin embargo, tiene un TPI menor en comparación con la gasolina (96,4 TPI/mg)¹²⁰. El

¹¹⁷ WULF, Christina, *et al.* Life Cycle Assessment of hydrogen transport and distribution options. En: *Journal of cleaner production*. 2018, vol. 199, pp. 431–443.

¹¹⁸ MARKIEWICZ, Marta, *et al.* Óp. Cit.

¹¹⁹ FRAUNHOFER IZM. [sitio web]. Munich: Environmental evaluation methods. Toxic potential indicator (TPI). [Consulta: 1 de noviembre 2024]. Disponible en: https://www.izm.fraunhofer.de/en/abteilungen/environmental_reliabilityengineering/key_research_areas/environmental-assessment-for-electronic-systems/toxic-potential-indicator--tpi-.html

¹²⁰ NIERMANN, Matthias, *et al.* Óp. Cit.

tolueno tiene aplicaciones restringidas en Europa debido a su toxicidad reproductiva, además de la alta toxicidad acuática y la poca biodegradabilidad del MCH. El sistema tolueno/metilciclohexano presenta además un alto riesgo para el medio ambiente y las personas¹²¹.

4.5 ANÁLISIS DE CASOS DE ESTUDIOS Y EXPERIENCIAS PRÁCTICAS

El análisis de las propiedades de los LOTH/LOHC varían según sus aplicaciones industriales. Para aplicaciones de almacenamiento estacionario, se analizaron escenarios como el costo y la disponibilidad del LOHC para aplicaciones a gran escala, alta estabilidad del LOHC y baja demanda energética. Para aplicaciones móviles, los parámetros a tener en cuenta son la densidad energética, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, la temperatura de deshidrogenación y la rápida liberación del hidrógeno. Para el transporte de LOHC, se debe tener en cuenta la seguridad, la baja toxicidad, la fácil manipulación y requisitos legales de transporte.

El DBT es uno de los LOHC más adecuados para aplicaciones estacionarias y de transporte, mientras que el tolueno es otro buen LOHC en aplicaciones móviles. Estos LOHC tienen una alta entalpía, pero su bajo precio y la alta pureza del hidrógeno liberado los hacen adecuados para su uso a gran escala. Para aplicaciones de transporte, el NEC es de los preferidos, pero tiene ciertos desafíos como su elevado punto de fusión y su alto costo de producción, que limitan su práctica a gran escala¹²².

Un estudio realizado por Chao'en Li et al.¹²³ calculó las métricas de consumo de energía de diferentes rutas químicas (metanol, hidrógeno líquido, amoniaco, tolueno y gas natural licuado) para una planta de producción de hidrógeno de 150 toneladas/día y con una

¹²¹ MARKIEWICZ, Marta, *et al.* Óp. Cit.

¹²² SAGE, Valerie, *et al.* Recent progress and techno-economic analysis of liquid organic hydrogen carriers for Australian renewable energy export – A critical review. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024, vol. 56, pp. 1419-1434.

¹²³ LI, Chao'en. A comparison of the efficiency and economics associated with the export of energy from Australia for various hydrogen carriers. 2018.

distancia de transporte de 10000 km¹²⁴ (ver figura 14). En el caso de la evaporación del hidrógeno líquido (boil off), se consideró volver a refrigerar el camión cisterna, por lo que su consumo de combustible para una carga se fijó en 0,21 kg/KWh¹²⁵. La electrólisis, por su parte, es el proceso que más energía consume en todas las vías de suministro de hidrógeno (1200 kW-2000 kW), con respecto a otros procesos como la hidrogenación (50 kW-160 kW). Los resultados obtenidos muestran que el hidrógeno licuado consume mucha energía y el metanol tiene una menor eficiencia de hidrógeno debido a una menor conversión dentro de la reacción de síntesis del metanol. En el gas natural licuado, el reformado de vapor para liberar hidrógeno es un proceso que consume mucha energía¹²⁶. Los procesos de deshidrogenación tienen un consumo de energía de mayor a menor, teniendo el siguiente orden: Metano>Metanol>Metilciclohexano>Amoniaco. Para el transporte de materia prima, el MCH (metilciclohexano) tiene un consumo adicional de energía debido a la carga de retorno con tolueno¹²⁷.

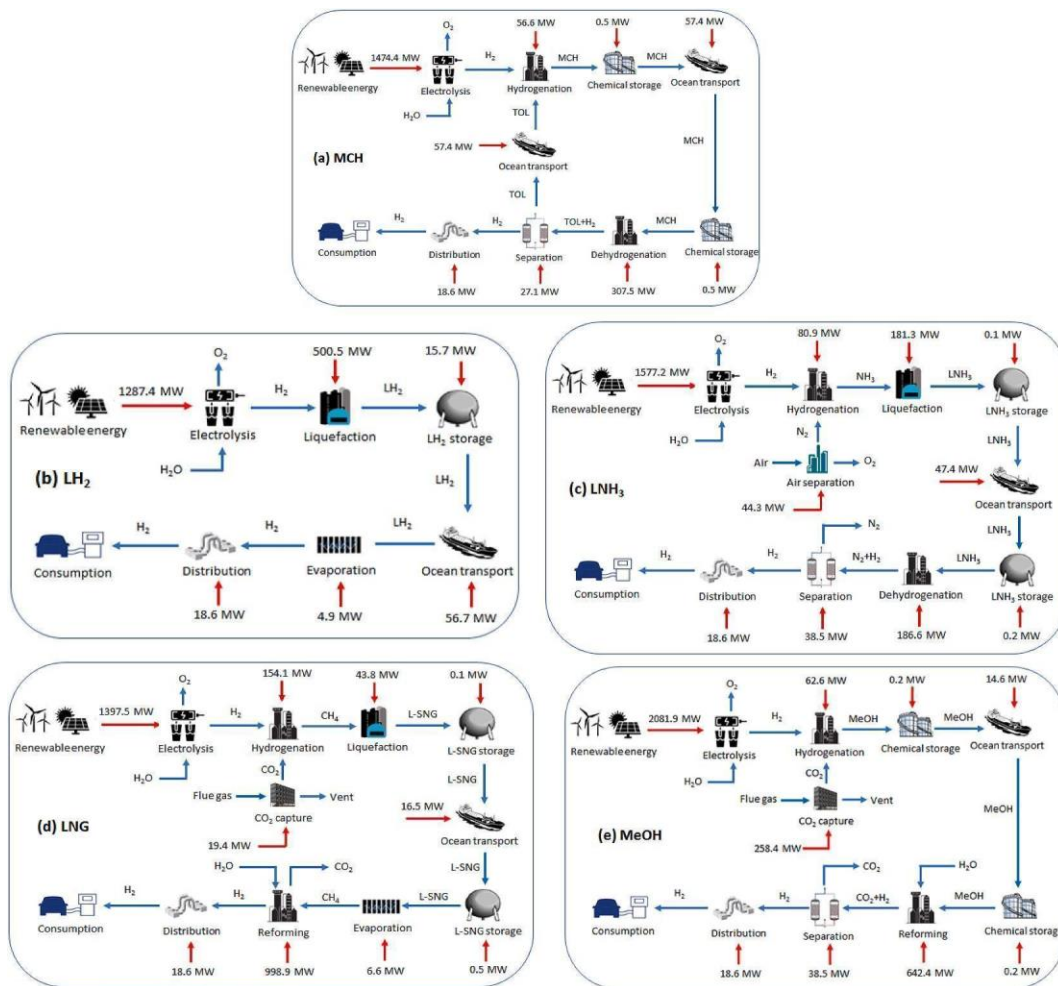
¹²⁴ *Ibíd.*

¹²⁵ SAGE, Valerie, *et al.* *Óp. Cit.*

¹²⁶ LEI, Yao; BIN, Yu y PENG, Jiang. Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process. En: *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*. 2017, vol. 12, nro. 12. pp. 1074–1079.

¹²⁷ CHIYODA CORPORATION. [sitio web]. Japón: Chiyoda Corporation Co. What is “SPERA HYDROGEN” system?. [consulta: 1 de noviembre 2024]. Disponible en: <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/innovations/>

Figura 14. Métricas de consumo de energía para diferentes portadores



FUENTE: SAGE, Valerie, *et al.* Recent progress and techno-economic analysis of liquid organic hydrogen carriers for Australian renewable energy export – A critical review. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024, vol. 56, pp. 1419-1434.

Se han realizado análisis económicos de toda la cadena de suministro de hidrógeno (almacenamiento, transporte, producción y distribución). Este análisis ha analizado distintas tecnologías prometedoras y han llegado a la conclusión de que los aspectos ambientales y económicos de la cadena de suministro de hidrógeno pueden variar según la tecnología escogida y las condiciones como la distancia entre la demanda y la producción. La elección más adecuada depende en gran medida del contexto y aplicaciones específicas. Por ejemplo, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso en

cavernas de sal ya se utiliza a escala industrial, pero su uso está limitado por las condiciones geológicas que permiten el almacenamiento del gaseoso. Actualmente, las cadenas de suministros de hidrógeno dependen del hidrógeno comprimido y licuado.

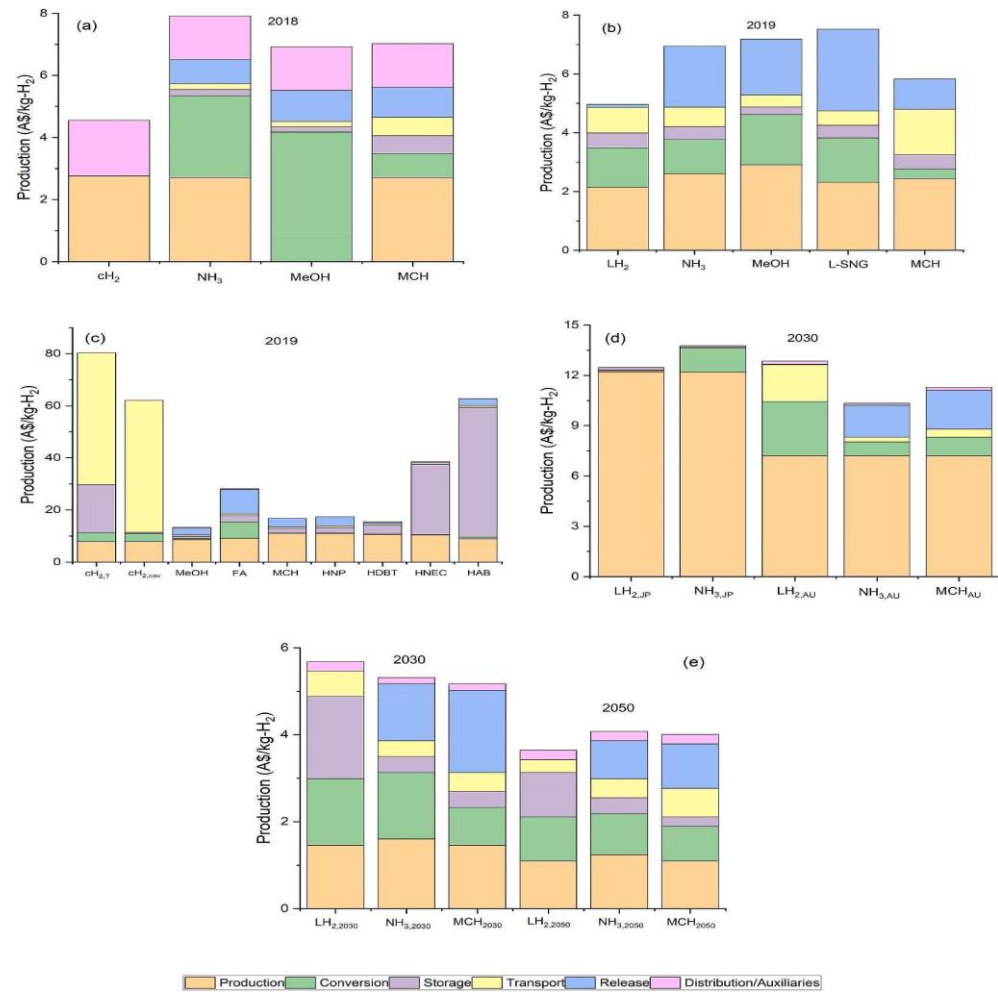
Ambos tipos de tecnologías son costosas, consumen mucha energía y requieren estrictos estándares de seguridad. Los portadores circulares de hidrógeno, como el amoníaco y metanol, tienen un alto coste en la liberación de hidrógeno. Los LOHC aparecen como una alternativa potencial más segura, más económica y fácilmente transportable, permitiendo un almacenamiento a largo plazo sin pérdidas de hidrógeno por boil-off¹²⁸.

Dado que cada investigación utiliza condiciones, características y parámetros diferentes, el costo general de las diversas tecnologías de almacenamiento y transporte difieren según la investigación. Sin embargo, se podrían evaluar los costos relativos entre las distintas tecnologías. En la figura 15, se muestra los costos totales del hidrógeno (almacenamiento, transporte, producción y liberación) de diferentes estudios económicos, comparando entre sí a las distintas tecnologías (eje de abscisas) como los LOHC (mayormente representado por el metilciclohexano MCH), amoníaco (NH₃), metanol (MeOH), hidrógeno comprimido (cH₂), hidrógeno líquido o criogénico (LH₂), gas natural sintético licuado (L-SNG), ácido fórmico (FA), naftaleno hidrogenado (HNP), dibenciltolueno hidrogenado (HDBT), N-etilcarbazol hidrogenado (HNEC), 1,2-dihidro-1,2-azaborina hidrogenada (HAB) . La investigación utilizó la electrólisis como el único método de producción de hidrógeno y no hizo comparaciones con otros métodos¹²⁹.

Figura 15. Comparación de varios estudios económicos sobre los costos totales de producción de hidrógeno a partir de LOHC en comparación con portadores circulares y LH₂ (hidrógeno líquido) o cH₂ (hidrógeno comprimido), donde T - tanque, cav – caverna, JP – Japón y AU – Australia.

¹²⁸ SAGE, Valerie, *et al.* Óp. Cit.

¹²⁹ PAPADIAS, Dionissios D.; PENG, Jui-Kun y AHLUWALIA, Rajesh K. Hydrogen carriers: Production, transmission, decomposition, and storage. En: *International journal of hydrogen energy*. 2021, vol. 46, nro. 47. pp. 24169–24189.



FUENTE: SAGE, Valerie, *et al.* Recent progress and techno-economic analysis of liquid organic hydrogen carriers for Australian renewable energy export – A critical review. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024, vol. 56, pp. 1419-1434.

Los costos de producción de hidrógeno del año 2018-2019 calculado por Chao'en Li et al. (figura 15b)¹³⁰, está en un rango similar a la investigación realizada por Autrey et al. (figura 15a)¹³¹. Niermann et al.¹³², dice que el transporte de hidrógeno comprimido por altamar (figura 15c) es más costoso que el transporte de hidrógeno comprimido por tierra (figura 15a). Estos tres grupos estimaron que el costo de vida del hidrógeno en las distintas tecnologías de almacenamiento oscila los 10\$/kg-H₂. La agencia internacional de energía pronosticó para 2030 que el coste de vida del hidrógeno bajará hasta los 6 A\$/kg-H₂, y en 2050 seguirá bajando por debajo de los 5 A\$/kg-H₂¹³³ (figura 15e) La investigación de Wijayanta et al.¹³⁴ hace una predicción del costo del hidrógeno producido por Japón para 2030 en comparación con el hidrógeno importado de Australia (figura 15d) y llegaron a la conclusión de que es un poco más económico importar hidrógeno de Australia. El costo de producción de hidrógeno es un parámetro importante; sin embargo, su costo sería factible si se alcanza la meta de producir hidrógeno por electrolisis a 2 dólares el kilogramo según estudios¹³⁵.

El hidrógeno transportado por el sistema LOHC tolueno/metilciclohexano tiene un costo similar al metanol, pero la síntesis de metanol y recobro de hidrógeno cuesta más debido a las altas temperaturas aplicadas al proceso de recobro de hidrógeno y a la baja tasa de conversión de la síntesis. El hidrógeno líquido puede ser más económico si se pueden resolver los desafíos que presenta esta tecnología.

¹³⁰ LI, Chao'en. Óp. Cit.

¹³¹ AUTREY, Tom y AHLUWALIA, Rajesh. Hydrogen carriers for bulk storage and transport of hydrogen. En: DEPARTMENT OF ENERGY. [Sitio web]. USA: Fuel Cell Technologies Office Webinar. [Consulta 1 de noviembre 2024]. Archivo pdf. Disponible en: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/12/f58/fcto-webinar-slides-hydrogen-carriers-120618.pdf>.

¹³² NIERMANN, Matthias, et al. Óp. Cit.

¹³³ BIROL, Fatih. The future of hydrogen: seizing today's opportunities. En: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. [Sitio web]. Francia: Report prepared for the G. [Consulta 1 de noviembre 2024]. Archivo pdf. Disponible en: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/8ab96d80-f2a5-4714-8eb5-7d3c157599a4/English-Future-Hydrogen-ES.pdf>

¹³⁴ WIJAYANTA, Agung Tri, et al. Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review. En: *International journal of hydrogen energy*. 2019, vol. 44, nro. 29. pp. 15026–15044.

¹³⁵ ARENA. Australia's pathway to \$2 per kg hydrogen. [En línea]. AUSTRALIAN RENEWABLE ENERGY AGENCY. [Consultado: Nov 1, 2024]. Disponible en: <https://arena.gov.au/blog/australias-pathway-to-2-per-kg-hydrogen/>

Niermann et al. hizo un análisis tecno económico de varios sistemas LOHC y otros hidruros químicos (amoníaco, metanol) para el almacenamiento a largo plazo (60 días) y transporte marítimo de hidrógeno (5000 km). Los resultados revelaron que el perhidrodibenciltolueno (H18-DBT) y el metanol tienen los costos totales más económicos de almacenamiento y transporte, seguidos por el MCH, y que, en general, los LOHC son muy adecuado para el almacenamiento a largo plazo y el transporte de larga distancia.

El sistema LOHC H0-NEC/H12-NEC, por su parte, es bastante costoso en comparación con el DBT o el tolueno. El coste de transporte puede ser bajo para la tecnología LOHC si se utiliza la infraestructura de distribución actual. El costo de la liberación de hidrógeno incluye el proceso de deshidrogenación, el quemador de hidrógeno y la purificación de hidrógeno, indicando una gran demanda energética. Este costo se puede reducir significativamente si el requerimiento de calor de deshidrogenación se cubre con el calor residual de una pila de combustible de alta temperatura en lugar del quemador de hidrógeno, logrando una disminución del costo general del sistema¹³⁶. Entre todos los sistemas LOHC analizados, el DBT parece ser el más económico en términos de costes de producción de hidrógeno, seguido por el tolueno. El DBT tiene un menor costo de liberación de hidrógeno debido a la menor temperatura de deshidrogenación y su fácil liberación de hidrógeno debido a su mayor punto de ebullición.

Investigaciones realizadas en Alemania han evaluado el coste del DBT en comparación con otros portadores de hidrógeno para aplicaciones a escala nacional con transporte a una distancia máxima de 500 km¹³⁷. Los resultados obtenidos demostraron que los sistemas de almacenamiento y transporte basados en LOHC (DBT) son económicamente ventajosas para la distribución de hidrógeno en el sector movilidad y son alternativas potenciales en comparación con el hidrógeno líquido y el hidrógeno comprimido¹³⁸. La implementación de la tecnología LOHC como medio de almacenamiento y transporte requiere de una mayor demanda de energía, por lo tanto, se requerirá un suministro de

¹³⁶ NIERMANN, Matthias, *et al.* Óp. Cit.

¹³⁷ EMONTS, Bernd, *et al.* Flexible sector coupling with hydrogen: A climate-friendly fuel supply for road transport. En: *International journal of hydrogen energy*. 2019, vol. 44, nro. 26. pp. 12918–12930.

¹³⁸ REUSS, M., *et al.* Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model. En: *Applied energy*. 2017, vol. 200, pp. 290–302.

calor renovable económico que pueda remediar los problemas causados por una potencial emisión de gases de efecto invernadero. Los LOHC son una opción rentable en comparación con el metano y el diésel al considerar toda la cadena de proceso desde la producción hasta la estación de servicio¹³⁹.

La producción de hidrógeno a través de la electrólisis depende en gran medida del costo de la electricidad, por lo que se recomienda que la tecnología LOHC se pueda implementar en regiones con mayor potencial para la producción barata de energía renovable y con bajos precios en la electricidad. El continente australiano tiene un gran potencial de producir electricidad renovable procedente de la energía solar y eólica; por lo tanto, los LOHC pueden ofrecer un potencial para el almacenamiento y el transporte del hidrógeno, además de ofrecer la exportación de hidrógeno a grandes distancias¹⁴⁰.

¹³⁹ RUNGE, Philipp, *et al.* Economic comparison of different electric fuels for energy scenarios in 2035. En: *Applied energy*. 2019, vol. 233-234, pp. 1078–1093.

¹⁴⁰ LONGDEN, Thomas; JOTZO, Frank y LÖSCHEL, Andreas. Conditions for low cost green hydrogen production: mapping cost competitiveness with reduced-form marginal effect relationships. *Zero-Carbon Energy Asia-Pac*, 2021, vol. 7, pp. 5-21.

5. FUTURO DE LOS LOTH/LOHC

5.1 INNOVACIONES TECNOLÓGICAS EN EL CAMPO DE LOS LOTH/LOHC

Los líquidos de almacenamiento de hidrógeno se basan principalmente en el petróleo y el carbón. Los productos BTX (benceno, tolueno y xileno) se obtienen generalmente mediante la destilación térmica fraccionada del carbón. Los productos fraccionados del petróleo tienen una gran cantidad de alcanos y menos compuestos aromáticos, por lo que se requieren diversos procesos de aromatización y reformados para romper los enlaces y convertirlos en hidrocarburos aromáticos¹⁴¹. La producción de compuestos aromáticos y dopados con heteroátomos depende en gran medida de la economía y la sostenibilidad del compuesto. Debido a que el petróleo y el carbón son materias primas no renovables y tienen un alto costo, se están explorando otras alternativas, como la biomasa. Las fuentes de biomasa están compuestas de hidrógeno, carbono y oxígeno, convirtiéndose en una alternativa potencial para el desarrollo de fuentes de energía renovables¹⁴². Los tres componentes principales de la biomasa son la celulosa, hemicelulosa y lignina. Cada uno de estos componentes tienen su propia estructura y, por lo tanto, sus propios métodos de conversión y uso. Los anillos y furanos aromáticos que se encuentran en los productos de la pirólisis directa de la lignina pueden producir combustibles de biomasa, aromáticos ligeros y otros compuestos de moléculas pequeñas. El uso de la biomasa como materia prima de un sistema LOHC puede tener variabilidad y beneficio económico porque los anillos de benceno son la estructura básica de casi todos los productos producidos mediante la conversión de biomasa¹⁴³.

La preparación de rutas directas e indirectas son dos formas diferentes de extraer aromáticos de la biomasa. La preparación directa es la conversión directa de biomasa en

¹⁴¹ WU, Kai, *et al.* Enhancement of the production of chemicals and liquid fuels from grass biowaste via NaOH-Fenton pretreatment coupled with fast pyrolysis. En: *Energy conversion and management*. 2022, vol. 251, p. 114954.

¹⁴² KONG, Xiangchen, *et al.* Production of oxygen-containing fuels via supercritical methanol hydrodeoxygenation of lignin bio-oil over Cu/CuZnAlOx catalyst. En: *Applied energy*. 2022, vol. 316, p. 119129.

¹⁴³ LIU, Changjun, *et al.* Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. En: *Chem. Soc. Rev.* 2014, vol. 43, nro. 22. p. 7594–7623.

productos aromáticos en un reactor sin un proceso adicional, y es el método de craqueo térmico de biomasa más utilizado en la actualidad. La preparación indirecta implica transformar la biomasa en productos intermedios y luego producir aromáticos. La preparación indirecta permite la conversión de intermedios a aromáticos utilizando tecnologías de conversión existentes, pero su proceso de producción es largo, generando un importante consumo de energía y desperdicio de materia prima¹⁴⁴.

Los gases de síntesis (H_2 , CO) se utilizan como intermediarios en la preparación indirecta de aromáticos. Existen tres rutas principales para la preparación de aromáticos utilizando gas de síntesis: Metanol/dimetiléter, síntesis de Fischer-Tropsch y preparación con catalizadores de aromatización. La conversión del metanol a aromáticos (MTA) es una de las tecnologías más desarrolladas y aplicadas en la industria, en donde los compuestos aromáticos son selectivos hasta un 80% y el metanol se convierte casi por completo. Los alcanos y olefinas son los principales productos de la síntesis de Fischer-Tropsch, con un rendimiento menor en aromáticos. La preparación con catalizadores de aromatización, por su parte, es cuando los productos se pueden aromatizar directamente usando catalizadores aromatizados en los dos procesos de preparación anteriores¹⁴⁵.

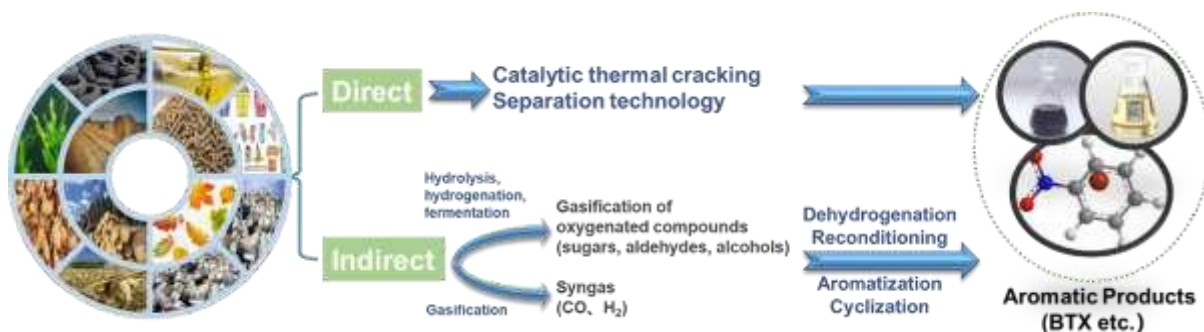
Como se observa en la figura 16, la síntesis de aromáticos implica varios procesos. Por ejemplo, por medio de la hidrogenación, hidrólisis y fermentación por biomasa, se crean compuestos oxigenados como aldehídos, azúcares y alcoholes; después se lleva una serie de procesos (reforma, deshidrogenación y ciclación) donde se produce los aromáticos. En general, el proceso de producción indirecta a través de la biomasa requiere mucho tiempo, y los pasos intermedios en la reacción resultan en un mayor consumo de energía, un mayor desperdicio de materia prima y un menor rendimiento del

¹⁴⁴ TIAN, Hong, *et al.* Increasing the bio-aromatics yield in the biomass pyrolysis oils by the integration of torrefaction deoxygenation pretreatment and catalytic fast pyrolysis with a dual catalyst system. En: *Renewable energy*. 2022, vol. 187, pp. 561–571.

¹⁴⁵ WANG, Kai, *et al.* Highly active and stable Zn/ZSM-5 zeolite catalyst for the conversion of methanol to aromatics: effect of support morphology. En: *Catalysis science & technology*. 2018, vol. 8, nro. 21. pp. 5646–5656.

producto. Este método a día de hoy es muy difícil de implementar a aplicaciones comerciales y requieren un mejor proceso de refinamiento y optimización¹⁴⁶.

Figura 16. Rutas técnicas para la preparación de aromáticos a partir de biomasa



FUENTE: Elaboración propia con base a CHU, Chenyang, *et al.* Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology – A review. En: *Carbon Resources Conversion*. 2023, vol. 6, nro. 4. pp. 334-351.

La tecnología de craqueo térmico catalítico se utiliza para el proceso de preparación directa de aromáticos, logrando sintetizar la materia prima de la biomasa (desechos orgánicos, madera, etc.) y producir los aromáticos como olefinas y BTX. Para ello se requiere una serie de reacciones complejas como despolimerización, isomerización y polimerización. Los productos de la pirólisis catalítica de biomasa son el bioaceite, coque y gases combustibles. La fabricación de compuestos aromáticos mediante pirólisis catalítica se realiza por medio de una pirólisis catalítica rápida debido a la gran cantidad de productos aromáticos con la estructura de anillo de benceno. Los tres componentes principales de la biomasa (lignina, celulosa y hemicelulosa) tienen diferentes estructuras y tienen contenidos aromáticos diferentes. Debido a su alta relación H/C, la lignina tiene una mayor selectividad por los compuestos aromáticos en comparación con los otros dos componentes de biomasa. La celulosa es el primer componente en romper enlaces, produciendo compuestos aromáticos y olefinas; por lo tanto, la materia prima de biomasa con alto contenido de celulosa y lignina tiene un alto potencial para producir químicos

¹⁴⁶ ZHANG, Mozhi, *et al.* Methanol to hydrocarbons reaction over H β zeolites studied by high resolution solid-state NMR spectroscopy: Carbenium ions formation and reaction mechanism. En: *Journal of catalysis*. 2016, vol. 335, pp. 47–57.

aromáticos por medio del pirólisis catalítico¹⁴⁷. Los catalizadores más comunes en reacciones de pirólisis catalítica son los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, los tamices moleculares y los óxidos metálicos. Los catalizadores de tamiz molecular se utilizan en el campo del pirólisis catalítico de biomasa para fabricar compuestos aromáticos¹⁴⁸.

La conversión catalítica térmica y la amonificación es el proceso de fabricar productos químicos dopados con nitrógeno a partir de biomasa y utilizando la pirólisis catalítico en presencia de un donante de nitrógeno (TCC-A). Los compuestos dopados con N incluyen aminas, nitrilo, nitro sustituidos y algunos heterocíclicos de N con estructuras aromáticas como las piridinas, indoles y pirroles¹⁴⁹. Los donantes de nitrógeno pueden ser de tres tipos: amoniaco gaseoso, biomasa con alto contenido de nitrógeno y fuentes sólidas de amoniaco. Para la producción de indoles, se pueden usar derivados del furano como productos intermedios. La tecnología TCC-A convierte directamente furanos derivados de biomasa en indoles para la producción de productos químicos dopados con nitrógeno a partir de biomasa. La lactosa, la aminación de furanos y la acetilación son los procesos más comunes de producción de pirroles. Los pirroles a partir de biomasa se obtienen por pirólisis rápida de celulosa bajo una atmósfera de amoniaco. Para preparar compuestos de piridina se utiliza el método de síntesis catalítica y la materia prima utilizada fue el glicerol. La piridina es sintetizada por alcoholes, aldehídos e hidrocarburos insaturados en un ambiente rico en amoniaco¹⁵⁰.

Se pueden preparar portadores de hidrógeno adecuados para la tecnología LOHC en un futuro usando las tecnologías actuales de conversión de biomasa. La utilización de biomasa en la síntesis de compuestos aromáticos y N-heterocíclicos para su uso como

¹⁴⁷ FOSTER, Andrew J., *et al.* Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. En: *Applied Catalysis A: General*. 2012, vol. 423-424, pp. 154–161.

¹⁴⁸ LU, Qiang, *et al.* Selective preparation of monocyclic aromatic hydrocarbons from ex-situ catalytic fast pyrolysis of pine over Ti(SO₄)₂-Mo₂N/HZSM-5 catalyst. En: *Fuel (Guildford)*. 2019, vol. 243, pp. 88–96.

¹⁴⁹ XU, Lujiang, *et al.* Renewable N-Heterocycles Production by Thermocatalytic Conversion and Ammonization of Biomass over ZSM-5. En: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2015, vol. 3, nro. 11. pp. 2890–2899.

¹⁵⁰ ZHENG, Yunwu, *et al.* Ammonia (NH₃)/nitrogen (N₂) torrefaction pretreatment of waste biomass for the production of renewable nitrogen-containing chemicals via catalytic ammonization pyrolysis: Evolution of fuel-N under a N₂/NH₃-rich atmosphere. En: *Journal of the Energy Institute*. 2022, vol. 102, pp. 143–159.

líquidos orgánicos de almacenamiento de hidrógeno tiene un gran potencial, pero requiere más estudios e investigaciones para avanzar en la estabilidad y selectividad de la reacción.

En la actualidad, la pirólisis catalítica de biomasa es una tecnología bastante avanzada para producir compuestos aromáticos y dopados con N. Los estudios actuales están enfocados en el tipo de materia prima, los catalizadores y las condiciones de reacción. La tecnología LOHC por su parte, está progresando continuamente y los estudios actuales se enfoca en la disminución de la temperatura de deshidrogenación, la reducción del consumo de energía y la mejora de los catalizadores. La tecnología LOHC, además de sus ventajas, tiene ciertas desventajas en términos del costo del material y sostenibilidad, por lo que es necesario explorar portadores renovables sostenibles y económicos. Actualmente, existen pocos estudios sobre la fabricación de portadores de hidrógeno mediante la tecnología de conversión de biomasa y las futuras investigaciones deben estar enfocadas en mejorar los catalizadores y otros factores, buscando una producción eficiente de líquidos orgánicos portadores de hidrógeno.

5.2 POTENCIAL DE LOS LOTH/LOHC EN LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA GLOBAL

La tecnología LOTH/LOHC tiene un gran potencial en la transición energética global porque puede contribuir hacia la llamada economía del hidrógeno en los sectores de almacenamiento de energía, movilidad y logística del hidrógeno. El uso del hidrógeno como vector energético en diferentes industrias puede contribuir a alcanzar los objetivos de descarbonización y lograr mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). El uso y producción de hidrógeno se considera una perspectiva innovadora en la búsqueda de un futuro con bajas emisiones de carbono. Para lograrlo, se necesitará una gran cantidad de electricidad renovable que permitan que las industrias y el sector transporte reduzcan sus emisiones y cumplan los objetivos de descarbonización impartidos por el Acuerdo de París¹⁵¹. Los costos de la electricidad para la producción de hidrógeno verde son muy heterogéneos y se espera que la producción de hidrógeno

¹⁵¹ CHANGE, UN Climate. The Paris Agreement: What is the Paris Agreement?. 2022.

verde a buenos costos sea un desafío en el futuro. Las ubicaciones geográficas con alto potencial de energía renovable y bajo costo de electricidad pueden convertirse en puntos de producción de hidrógeno verde.

La energía producida por fuentes renovables como la solar y la eólica puede ser usada para la electrólisis del agua y la producción de hidrógeno. El hidrógeno producido se puede almacenar en los LOHC y cuando sea necesario, se puede liberar y convertirse en electricidad utilizando pilas de combustible. La integración del sistema de la tecnología de pilas de combustible, la tecnología LOHC y el hidrógeno verde puede permitir el almacenamiento local de electricidad renovable (edificios residenciales y comerciales), logrando un proceso totalmente sostenible ya que no se producen emisiones¹⁵².

La conversión del hidrógeno verde en electricidad es un ejemplo que demuestra que la tecnología LOHC puede facilitar el almacenamiento de energía. El hidrógeno verde almacenado y transportado en los LOHC puede utilizarse como materia prima para la síntesis de productos químicos y combustibles. La mayoría de las tecnologías de captura y utilización de carbono (CCU) pueden beneficiarse del almacenamiento del hidrógeno verde. El CCU se centra en capturar CO₂ de los gases de combustión industrial o del aire y lo transforma en combustibles o productos químicos. En la actualidad no se han desarrollado procesos integrados que involucren el hidrógeno verde y el CCU debido a los altos precios que demanda el hidrógeno verde. Por lo tanto, si hay un escenario en el que el hidrógeno verde de bajo costo (electricidad económica) se transporta utilizando los LOHC a sitios industriales con altas emisiones de CO₂ (refinerías, acerías), la implementación del CCU y la producción de combustibles y productos químicos sostenibles podrían ser rentables. No obstante, es necesario realizar análisis-evaluación tecnoeconómicas para comprender en qué condiciones se puede llevar a cabo esta situación.

¹⁵² KNOSALA, Kevin, *et al.* Hybrid Hydrogen Home Storage for Decentralized Energy Autonomy. En: *International journal of hydrogen energy*. 2021, vol. 46, nro. 42. pp. 21748–21763.

La industria siderúrgica produce anualmente aproximadamente 2,5-3,0 gigatoneladas de CO₂, representando el 6% del CO₂ global y el 16% del total de emisiones industriales de CO₂. En la actualidad se están explorando varios procesos en aras de reducir las emisiones de CO₂ hasta en un 90% para el año 2050. Los procesos de reducción de emisiones de CO₂ pueden dividirse en dos categorías: producción de acero basada en carbono (gas natural y carbón) y producción de acero basada en hidrógeno¹⁵³. En la producción de acero basada en carbono, las emisiones de gases residuales de la industria del hierro y acero pueden transformarse en productos como combustibles y productos químicos. Las tecnologías basadas en hidrógeno utilizan el hidrógeno como agente reductor en lugar de carbono, siempre y cuando el hidrógeno utilizado sea 100% renovable (electrolisis del agua utilizando electricidad renovable). La idea es reducir las emisiones de CO₂ y descarbonizar la industria del acero reemplazando el carbón con hidrógeno verde en el proceso de fabricación del acero logrando la producción de acero libre de fósiles (reducción directa de hierro, DRI). Para garantizar un flujo uniforme de hidrógeno verde para la fabricación de acero en una planta, se necesita una instalación de almacenamiento de hidrógeno a gran escala que permita la integración del hidrógeno verde en una cadena de valor libre de fósiles para la fabricación de acero. La instalación de almacenamiento de hidrógeno a gran escala es un proceso complejo porque no todas las plantas de acero tendrán los medios o recursos para un almacenamiento a gran escala de hidrógeno verde; por lo tanto, la tecnología LOHC se presenta como una alternativa potencial que puede garantizar un costo de producción competitivo para el acero libre de fósiles (DRI). El almacenamiento a gran escala de hidrógeno verde es una parte importante de una cadena de valor libre de fósiles y deberá convertirse en una parte integral de la tecnología DRI¹⁵⁴. La tecnología LOHC puede tener un papel importante en el almacenamiento y producción in situ de hidrógeno. Este escenario se puede realizar cuando una planta de acero tiene acceso a una electricidad renovable excedente que debería almacenarse para equilibrar la electricidad. El LOHC se puede utilizar para

¹⁵³ FLORES-GRANOBLES, Marian y SAEYS, Mark. Minimizing CO emissions with renewable energy: a comparative study of emerging technologies in the steel industry. En: *Energy & environmental science*. 2020, vol. 13, nro. 7. pp. 1923–1932.

¹⁵⁴ SOUTHALL, Emma y LUKASHUK, Liliانا. Potential Deployment and Integration of Liquid Organic Hydrogen Carrier Technology within Different Industries: Liquid organic hydrogen carrier technology to support on demand hydrogen supply and energy storage. En: *Johnson Matthey Technology Review*. 2022, vol. 66, nro. 3. pp. 259–270.

transportar hidrógeno verde producido en ubicaciones geográficas con alta disposición de electricidad renovable, a una planta de fabricación de acero con baja disponibilidad de electricidad renovables y alta demanda de hidrógeno verde.

En aplicaciones móviles, los automóviles que emplean tecnología de hidrógeno han sido estudiados durante muchos años¹⁵⁵. El primer modelo construido con esta tecnología se llamó BMW Hydrogen 7 y consiste en el almacenamiento de hidrógeno líquido en un tanque criogénico, aunque tuvo grandes desafíos tecnológicos como el espacio y el peso del almacenamiento de hidrógeno que permiten viajes de larga distancia. Como una alternativa para el almacenamiento de hidrógeno líquido en aplicaciones móviles, se ha propuesto la tecnología LOHC. El almacenamiento de hidrógeno en los LOHC se parece al del diésel y la gasolina (estado líquido del LOHC a presiones ambientales), eliminando los problemas de seguridad del almacenamiento de hidrógeno comprimido. Para los vehículos de motor, el LOHC cargado sería transportado a la estación de servicio, antes de una posterior liberación de hidrógeno por la deshidrogenación catalítica producida en el vehículo. El LOHC deshidrogenado, a diferencia de la gasolina y el diésel, no se consumiría, si no que se almacenaría dentro del vehículo hasta que se reemplace con un nuevo portador cargado de hidrógeno en una estación asignada. Luego, el LOHC descargado se transporta de regreso a un sitio de hidrogenación y recargarse. El hidrógeno producido puede combinarse con tecnologías de pilas de combustibles o utilizarse en motores de combustión interna¹⁵⁶.

La empresa Hyundai Motor Company de Corea del Sur ha anunciado planes para desarrollar una tecnología de almacenamiento de LOHC a bordo. La empresa coreana se asoció con la empresa alemana Hydrogenious LOHC technologies, quien le suministrará DBT como LOHC. Se espera que el desarrollo de automóviles compatibles con LOHC se intensifique con los años y esta tecnología se convierta en un elemento importante en la transición hacia la economía del hidrógeno¹⁵⁷.

¹⁵⁵ TEICHMANN, Daniel, *et al.* Óp. Cit.

¹⁵⁶ HUA, T. Q., *et al.* Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. En: *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011, vol. 36, nro. 4. pp. 3037–3049.

¹⁵⁷ SOUTHALL, Emma y LUKASHUK, Liliana. Óp. Cit.

5.3 DESAFÍOS Y OPORTUNIDADES PARA LA IMPLEMENTACIÓN A GRAN ESCALA

Las características explosivas e inflamables del hidrógeno, además de su baja densidad volumétrica, hace que su transporte a gran escala como la vía marítima sea un reto desafiante. El amoniaco líquido, el hidrógeno líquido y los LOHC son las tres principales tecnologías para el transporte de hidrógeno a granel¹⁵⁸. El amoniaco líquido tiene ciertos problemas por los restos de amoniaco que quedan en el hidrógeno después del proceso de hidrogenación, afectando el rendimiento de la reacción. Para el caso del hidrógeno líquido, se necesita un buen control de la temperatura; para ello se necesita que los contenedores tengan un buen aislamiento, aspecto que aumenta de manera considerable el costo total de esta tecnología. En conclusión, el hidrógeno comprimido es factible para el transporte de corta distancia, pero implica un gran gasto inicial y ciertas restricciones móviles. La tecnología LOHC, por su parte, puede almacenar y transportar hidrógeno de muchas formas: Por gasoductos/oleoductos, tanques de almacenamiento, camiones cisterna y barcos de almacenamiento de hidrógeno; y liberan el hidrógeno para su uso posterior en pilas de combustibles, producción industrial y estaciones de repostaje de hidrógeno¹⁵⁹.

La empresa japonesa Chiyoda Chemical Construction ha llevado la investigación de la tecnología LOHC a gran escala basada en el sistema LOHC tolueno/metilciclohexano, logrando una conversión de deshidrogenación de MCH del 99,9%, una vida útil del catalizador superior a 10000 horas y una selectividad del tolueno superior a 99,9%. La empresa japonesa importó 210 toneladas métricas de hidrógeno de Brunéi para realizar la transferencia de hidrógeno por vía marítima en 2020. Este proyecto se basó usando el hidrógeno producido a través de reformado de gas natural en la planta de Brunéi, empleando un LOHC como portador y luego utilizando el transporte convencional para transportar hidrógeno hasta Japón.

¹⁵⁸ WIJAYANTA, Agung Tri, *et al.* Óp. Cit.

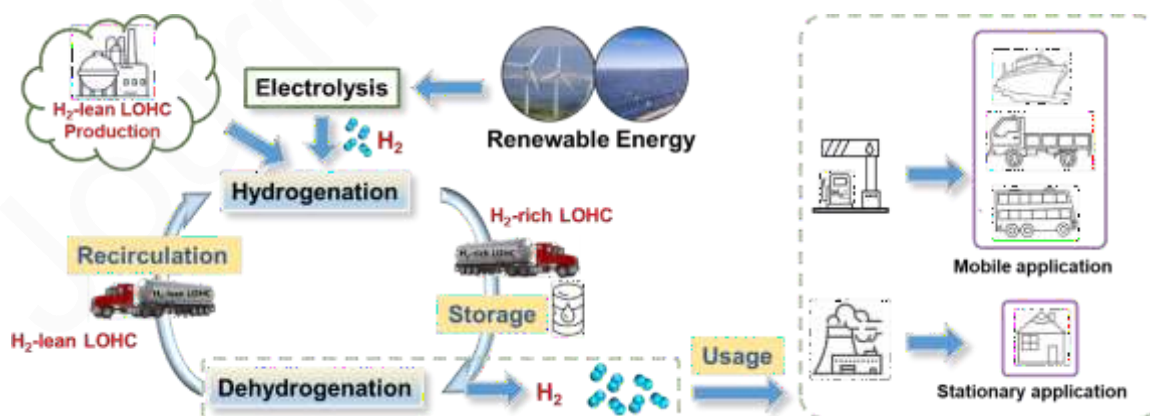
¹⁵⁹ MARKIEWICZ, M., *et al.* Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems – challenges and preliminary results. En: *Energy & environmental science*. 2015, vol. 8, nro. 3. pp. 1035–1045.

La tecnología LOHC también se puede aplicar a vehículos¹⁶⁰. La empresa Hynertech, referente chino entre las empresas empleadoras de la tecnología LOHC, ha propuesto un proyecto para una planta NEC de 1000 toneladas utilizando el sistema LOHC H0-NEC/H12-NEC. Esta empresa propuso el primer modelo de pila de combustible que utiliza la tecnología LOCH como fuente de energía. Este líquido de almacenamiento desarrollado por Hynertech lo denominaron como “aceite de hidrógeno” (“Hydrogen Oil”). Esta tecnología usa residuos sólidos industriales y urbanos, que se gasifican a altas temperaturas para producir hidrógeno gaseoso y “aceite de hidrógeno”; buscando no solo reducir el impacto ambiental de los residuos peligrosos, sino mejorar la eficiencia energética utilizando la biomasa como fuente de materia prima.

La tecnología LOHC también puede tener papel importante en la industria de las energías limpias. Las tecnologías convencionales de transportes se han visto limitadas por el alto consumo energético, la baja seguridad y los grandes tiempos de almacenamiento. Actualmente se están buscando alternativas que superen estas limitaciones y puedan transportar una gran cantidad de energía renovable. El hidrógeno se ha convertido en un posible portador de energía que puede usarse como medio de conversión para diversas fuentes energéticas. La tecnología LOHC es un medio que puede permitir el almacenamiento eficiente de energía proveniente del hidrógeno, lo que lo hace adecuada para el almacenamiento a largo plazo y a gran escala, conectando diversos componentes de la red energética. Existen diversas tecnologías de producción de hidrógeno que son sostenibles con el medio ambiente, como la electrólisis del agua, el reformado de bioetanol y el craqueo químico de la biomasa. Se ha demostrado que la producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua y el procesamiento de biomasa son claves para obtener una cantidad considerable de hidrógeno producido. Al comparar los gastos asociados a la tecnología LOHC y la tecnología del hidrógeno comprimido, se concluyó que la tecnología LOHC solo gasta el 32% con respecto al hidrógeno comprimido. La figura 17 muestra una forma en que se puede usar la tecnología LOHC en un sistema renovable en forma de cadena de suministro de hidrógeno.

¹⁶⁰ REN, Lei, *et al.* Greenhouse gas life cycle analysis of China's fuel cell medium- and heavy-duty trucks under segmented usage scenarios and vehicle types. En: *Energy (Oxford)*. 2022, vol. 249, p. 123628.

Figura 17. Almacenamiento de energía renovable utilizando tecnología LOHC



FUENTE: Elaboración propia con base a CHU, Chenyang, *et al.* Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology – A review. En: *Carbon Resources Conversion*. 2023, vol. 6, nro. 4. pp. 334-351.

5.4 PROYECCIONES FUTURAS DEL MERCADO DEL HIDRÓGENO Y LOS LOHC/LOTH

El hidrógeno es una variable importante para el futuro de las energías renovables y la llamada “economía del hidrógeno” puede ofrecer soluciones potenciales para los desafíos relacionados con el cambio climático, suministro de energía y la sostenibilidad económica. El hidrógeno ha obtenido gran importancia como variable importante de la economía circular y los sistemas de energías limpias en esta primera mitad del siglo XXI; y se espera que obtenga un rol muy importante en la segunda mitad del siglo XXI. La sustitución de las energías fósiles que se utilizan en la actualidad por fuentes de energías limpias y sostenibles es un desafío retador, por lo que el uso del hidrógeno en la cadena de suministro de energía es una alternativa prometedora. La producción de hidrógeno se produce mayormente a través del reformado de vapor de metano, la electrolisis del agua o la oxidación de hidrocarburos; y en la actualidad, se ha explorado tecnologías novedosas como la descomposición termoquímica del agua mediante energía nuclear o

procesos biotecnológicos¹⁶¹. Se espera que la industria del hidrógeno produzca 2500 millones de dólares en 2050 según estimaciones del Bank of América, logrando un desarrollo constante de industrias afines como los servicios de suministro de energía y los vehículos impulsados por hidrógeno.

La producción de hidrógeno libre de CO₂ es costosa hoy en día, pero se espera que su costo sea más barato y remplace las tecnologías tradicionales para el año 2060. La neutralidad del carbono de la economía como objetivo para el 2050 sólo se puede lograr mediante la promoción de la aplicación y producción de hidrógeno verde. El almacenamiento, producción y transporte de hidrógeno es importante, como se ha abordado en esta monografía, son variables importantes a la hora de implementar el hidrógeno como combustible. La principal limitación del hidrógeno es su baja densidad; de ahí que el transporte y almacenamiento de hidrógeno en fase líquida y las características de bombeo sean parámetros importantes. Este último parámetro implica que el LOHC sea fácil de bombear y tenga una buena estabilidad térmica¹⁶².

La clave para la implementación de la economía del hidrógeno es solucionar el transporte y almacenamiento de hidrógeno e implementarlos de una manera segura, flexible y económica. Una alternativa potencial con respecto a otras tecnologías como el hidrógeno comprimido o licuado, puede ser la aplicación de los LOHC. Los LOHC se pueden transportar fácilmente hasta los consumidores por medio de camiones cisterna o tuberías, y los procesos de hidrogenación y deshidrogenación puede realizarse en campos de gas/petróleo y en estaciones de hidrógeno, respectivamente. Debido a que su almacenamiento y transporte se realizan a presión y temperaturas ambientes, la tecnología LOHC ofrece menos riesgos de seguridad y el líquido no requiere procesos de enfriamiento o calentamiento durante el almacenamiento.

¹⁶¹ BOURANE, Abdennour, *et al.* An overview of organic liquid phase hydrogen carriers. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, nro. 48. pp. 23075–23091.

¹⁶² MORRIS, Leah, *et al.* A manganese hydride molecular sieve for practical hydrogen storage under ambient conditions. En: *Energy & environmental science*. 2019, vol. 12, nro. 5. pp. 158–1591.

A lo largo de los años, se han hecho estudios extensos que involucran cicloalcanos y simples y compuestos heterocíclicos. Estas investigaciones se han centrado en el desarrollo de reactores adecuados y de sistemas catalíticos eficientes; además de buscar reducir la temperatura de deshidrogenación. Varios agentes del mercado han estado desarrollando tecnologías LOHC usando DBT como portador, como es el caso de Hydrogenious Technologies y Framatome. El sistema tolueno/metilciclohexano se está utilizando en la planta piloto de la empresa japonesa Chiyoda Corporation. Las reacciones se realizan en reactores de lecho fijo; sin embargo, para el proceso de deshidrogenación, se puede usar reactores de flujo radial o de pulverización pulsada. Los procesos de hidrogenación y deshidrogenación tienen una química establecida, pero el sistema catalítico ideal aun requiere una investigación exhaustiva, ya que influyen significativamente en los procesos, especialmente en la velocidad y temperatura de deshidrogenación¹⁶³.

Muchos autores consideran que el amoniaco líquido y el metanol como líquidos portadores de hidrógeno. Son productos que se aplican en la industria desde hace mucho tiempo, pero que no se han aplicado directamente como transportadores de hidrógeno. El metanol se puede producir a partir de gas de síntesis o CO₂ reciclado mediante diferentes procesos catalíticos; y se puede usar como combustible mediante el uso de pilas de combustible de membrana. El amoniaco líquido también se puede producir a través de procesos catalíticos y también se puede usar como combustible mediante el uso de pilas de combustibles PEM (membrana electrolítica polimérica). El amoniaco líquido tiene la mayor densidad volumétrica de hidrógeno (121 kgH₂/m³) entre los líquidos portadores de hidrógeno; sin embargo, su uso a gran escala no es factible debido a sus problemas de toxicidad, eficiencia energética y costos¹⁶⁴.

Los experimentos en el mundo real y a gran escala suelen ser complicados y costosos, dificultando los estudios de diferentes tecnologías. El modelamiento puede ahorrar dinero y tiempo. Para diseñar los procesos LOHC de manera eficiente y a bajos costos, es

¹⁶³ MODISHA, Phillimon M., *et al.* Óp. Cit.

¹⁶⁴ OLAH, George Andrew, 1927-2017; GOEPPERT, Alain, 1974 y PRAKASH, G. K. Surya. Beyond oil and gas: the methanol economy. 3 edición. Wiley-VCH, 2018.

primordial desarrollar un modelo practico para investigar las limitaciones de los equipos de proceso.

5.5 RECOMENDACIONES PARA LA INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO FUTURO EN LOS LOHC/LOHC

La tecnología LOHC y su implementación a día de hoy está lejos de ser completamente explorado, por lo que se necesita más desarrollo e investigación. Las moléculas LOHC se han analizado y evaluado en función de varios parámetros, como los catalizadores usados, su capacidad de almacenamiento y su reutilización, por lo que esta tecnología requiere un gran desarrollo. La estabilidad de los LOHC se puede optimizar reduciendo la entalpia de deshidrogenación de estos líquidos, por lo que se requiere estudios que cubran el ajuste termodinámico de los procesos de hidrogenación y deshidrogenación. Por lo tanto, la optimización del catalizador reduciría la energía de activación de la deshidrogenación y, por ende, una temperatura de deshidrogenación más baja¹⁶⁵. La modificación de las propiedades químicas de los soportes, el uso de promotores y la optimización adicional del método de preparación del catalizador son enfoques muy interesantes para las investigaciones futuras. El desarrollo de catalizadores en la tecnología LOHC ha tenido buenos resultados, pero aun presenta algunos desafíos. Los catalizadores basados en metales nobles han mostrado un buen rendimiento catalítico en condiciones suaves; sin embargo, la escasez de metales preciosos y su alto coste limitan una aplicación a gran escala. Se espera que los metales no preciosos con buena actividad puedan remplazar a los catalizadores de metales nobles; pero a diferencia de los metales nobles, los metales no nobles tienen un gran margen de mejora. En comparación con los catalizadores monometálicos, los catalizadores con una combinación bimetalica han logrado un mejor rendimiento catalítico. Partiendo de esta base, se recomienda intentar desarrollar catalizadores trimetálicos o aleaciones de alta entropía que logre un buen rendimiento catalítico y una mejor eficiencia económica. También es recomendable desarrollar catalizadores bifuncionales de hidrogenación y

¹⁶⁵ LE, Thi-Hoa; TRAN, Ngo y LEE, Hyun-Jong. Development of Liquid Organic Hydrogen Carriers for Hydrogen Storage and Transport. En: *International journal of molecular sciences*. 2024, vol. 25, nro. 2. p. 1359.

deshidrogenación para mejorar eficazmente la economía y eficiencia de todo el sistema. Las investigaciones futuras deben enfocarse en investigar catalizadores efectivos para la deshidrogenación del LOHC a bajas temperaturas con una formación mínima de subproductos no deseados, haciendo que la tecnología LOHC sea económicamente viable¹⁶⁶.

Una de las ventajas de la tecnología LOHC es que se parecen al petróleo crudo; por lo tanto, los sistemas existentes pueden usarse para la generación de energía. El tolueno y el dibenciltolueno tienen mucho potencial para la producción comercial en masa. El reactor es un elemento importante dentro del proceso de deshidrogenación y su configuración pueden contribuir significativamente a la eficiencia de la tecnología LOHC. El reactor presenta ciertos desafíos asociados con los grandes volúmenes de gases formados y la necesidad de una transferencia de calor efectiva de deshidrogenación al sitio catalítico. El uso de placas de transferencias de calor recubiertas con el catalizador y la optimización de la hidrodinámica usando catalizadores estructurados son estrategias de optimización recomendadas¹⁶⁷.

El índice de toxicidad de los LOHC debe ser mínima para cumplir con las normas ambientales. Los riesgos asociados a esta tecnología son más fáciles de manejar con respecto al petróleo crudo debido al estudio exhaustivo que ha tenido los LOHC. Los sistemas LOHC deben diseñarse computacionalmente teniendo en cuenta los perfiles ecotoxicológicos (cancerígenos, mutagénicos y tóxicos) y deben aumentar los estudios de modelos informáticos que involucren la eficacia, biodegradabilidad y la toxicidad, parámetros importantes para la búsqueda de catalizadores adecuados para la deshidrogenación de los LOHC¹⁶⁸.

Para la integración de la tecnología LOHC, un buen acoplamiento del consumo de hidrógeno exotérmico (motores, pilas de combustibles) con la liberación endotérmica del

¹⁶⁶ ZHANG, Jinxu, *et al.* Óp. Cit.

¹⁶⁷ LE, Thi-Hoa; TRAN, Ngo y LEE, Hyun-Jong. Óp. Cit.

¹⁶⁸ *Ibíd.*

hidrógeno del portador LOHC ayudará a optimizar la eficiencia general de la tecnología. También se debe garantizar que los sistemas LOHC tengan un buen reciclo, que es un factor fundamental para la economía de almacenamiento de hidrógeno. Como se exploró en el capítulo 5.1, es muy prometedor acoplar la tecnología LOHC con tecnologías relacionadas con la pirólisis catalítica de la biomasa, aunque existen hoy en día muchas dificultades para la fabricación de LOHC basados en la biomasa, por lo que las futuras investigaciones deben estar enfocadas en la preparación de catalizadores de alto rendimiento que asegure una eficiente y estable pirólisis catalítica.

6. CONCLUSIONES

El estudio bibliográfico realizado en la presente monografía evidencia que la tecnología LOHC tiene un gran potencial para superar muchos de los desafíos actuales en la economía del hidrógeno. La tecnología LOHC puede ofrecer una solución segura y eficiente en la manipulación del hidrógeno, reduciendo de forma significativa riesgos asociados a su alta inflamabilidad y baja densidad volumétrica.

La revisión bibliográfica del hidrógeno ha proporcionado una comprensión del papel del hidrógeno como vector energético y su potencial importancia en la transición hacia energías renovables y sostenibles. Además, se identificó las distintas tecnologías de almacenamiento, sus ventajas y desventajas, y el papel que puede tener los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHC) en la superación de estos problemas.

Los LOHC son compuestos capaces de absorber y liberar hidrógeno de manera reversible, permitiendo que su transporte y almacenamiento sean realizadas en condiciones más seguras en comparación con otras tecnologías de almacenamiento como el hidrógeno comprimido o licuado. Estas cualidades permiten que los LOHC ofrezca una solución prometedora para la captura y liberación de hidrógeno.

La comparación de los diferentes sistemas LOHC han demostrado que las propiedades fisicoquímicas de los distintos sistemas LOHC difieren significativamente, afectando la captura y liberación de hidrógeno. El N-etilcarbazol, por ejemplo, ofrece una buena capacidad de almacenamiento, pero el alto precio de su materia prima hace que su implementación a gran escala sea muy difícil. Esta diversidad entre los sistemas LOHC sugiere que no existe una única solución. Por lo tanto, la selección del LOHC óptimo está sujeta a requisitos técnicos y costos operacionales.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda ampliar la revisión bibliográfica del hidrógeno y su almacenamiento/transporte, incluyendo estudios recientes y/o actualizados. Incluir otras tecnologías de almacenamiento, producción y transporte de hidrógeno para tener una perspectiva más completa de la industria del hidrógeno y su importancia en la transición energética.

Se recomienda fomentar proyectos que incentiven el desarrollo y optimización de catalizadores para mejorar la eficiencia del proceso de deshidrogenación, desafío operacional de los LOHC. Los catalizadores basados en metales nobles como el platino y el paladio han tenido buenos resultados, pero presentan desafíos en términos de costos, por lo que es necesario buscar otros metales que puedan resultar más económicos y sostenibles. Los reactores también tienen un rol importante dentro del proceso de deshidrogenación, por lo que se requiere innovaciones que busquen maximizar el contacto entre los LOHC y los catalizadores, además de optimizar la transferencia de calor y minimizar las pérdidas energéticas.

La tecnología LOHC tiene el potencial de convertirse en una pieza clave en la economía del hidrógeno debido a su capacidad de permitir un transporte y almacenamiento seguro, convirtiéndose en una tecnología ideal para integrarse en sistemas de energía renovables. Sin embargo, para una adopción de esta tecnología a gran escala, es necesario continuar con las investigaciones y desarrollos en áreas claves como los catalizadores, la temperatura de deshidrogenación y el diseño de sistemas integrados que maximicen la eficiencia global de la tecnología LOHC.

BIBLIOGRAFÍA

AAKKO-SAKSA, Päivi T., *et al.* Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion. En: *Journal of Power Sources*. 2018, vol. 396, p. 803.

BADÍA, Clara Fernández-Bolaños. Energética del hidrógeno: Contexto, estado actual y perspectivas de futuro. Sevilla: 2005.

BOURANE, Abdennour, *et al.* An overview of organic liquid phase hydrogen carriers. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, vol. 41, nro. 48. pp. 23075–23091.

CHOI, Jinsoon; ZHANG, Shihua y HILL, Josephine M. Reducibility and toluene hydrogenation activity of nickel catalysts supported on Y-Al₂O₃ and κ -Al₂O₃. *Catalysis science & technology*. 2012, vol. 2, nro. 1. pp. 179–186.

COOPER, Alan; CAMPBELL, Karen y PEZ, Guido. An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-Phase Carriers. *16th World Hydrogen Energy Conference 2006, WHEC 2006*. 2006, vol. 3.

FLORES-GRANOBLES, Marian y SAEYS, Mark. Minimizing CO emissions with renewable energy: a comparative study of emerging technologies in the steel industry. *Energy & environmental science*. 2020, vol. 13, nro. 7. pp. 1923–1932.

GARRIDO, Ismael Grueso. Diseño y cálculo de un depósito de almacenamiento de hidrógeno para un vehículo industrial MEMORIA PRESENTADA POR [en línea]. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València, 2020.

LE, Thi-Hoa; TRAN, Ngo y LEE, Hyun-Jong. Development of Liquid Organic Hydrogen Carriers for Hydrogen Storage and Transport. *International journal of molecular sciences*. 2024a, vol. 25, nro. 2. p. 1359.

LI, Chao'en. A comparison of the efficiency and economics associated with the export of energy from Australia for various hydrogen carriers. 2018.

LLERA SASTRESA, Eva María y ZALBAZA BRIBIÁN, Ignacio. Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos. 1.^a Edición ed. Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza, 2011. 142 p. ISBN 978-84-15274-94-0.

LLORCA, Jordi. El hidrógeno y nuestro futuro energético. 1st ed. Barcelona: Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya, 2010. 124 p. ISBN 978-84-9880-428-7.

MARKIEWICZ, M., *et al.* Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems – challenges and preliminary results. *Energy & environmental science*. 2015, vol. 8, nro. 3. pp. 1035–1045.

MARTÍNEZ CORONADO, Rubén. Nuevos materiales para conversión y almacenamiento de energía: un paso hacia la economía del hidrógeno [en línea]. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2012.

FUENTE: MODISHA, Phillimon M., *et al.* The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. En: *Energy & Fuels*. 2019, vol. 33, nro. 4. pp.2778-2796.

MOLINA y ROQUE AGUADO, et al. Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. La Coruña: Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, 2021. 154 p. ISBN 978-84-9749-798-5.

NIERMANN, Matthias, et al. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, vol. 44, nro. 13. p. 6631.

PREUSTER, Patrick; PAPP, Christian y WASSERSCHIED, Peter. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy. *Accounts of Chemical Research*. 2016, vol. 50, nro. 1. p. 74.

RUNGE, Philipp, et al. Economic comparison of different electric fuels for energy scenarios in 2035. *Applied energy*. 2019, vols. 233-234, pp. 1078–1093.

SAGE, Valerie, et al. Recent progress and techno-economic analysis of liquid organic hydrogen carriers for Australian renewable energy export – A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024, vol. 56, p. 1419.

SOUTHALL, Emma y LUKASHUK, Liliana. Analysis of Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems. *Johnson Matthey Technology Review*. 2022a, vol. 66, nro. 3. p. 271.

SOUTHALL, Emma y LUKASHUK, Liliana. Hydrogen Storage and Transportation Technologies to Enable the Hydrogen Economy: Liquid Organic Hydrogen Carriers. *Johnson Matthey Technology Review*. 2022b, vol. 66, nro. 3. p. 246.

SOUTHALL, Emma y LUKASHUK, Liliana. Potential Deployment and Integration of Liquid Organic Hydrogen Carrier Technology within Different Industries: Liquid organic hydrogen carrier technology to support on demand hydrogen supply and energy storage. *Johnson Matthey Technology Review*. 2022c, vol. 66, nro. 3. pp. 259–270.

TARHAN, Cevahir y ÇIL, Mehmet Ali. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *Journal of Energy Storage*. 2021, vol. 40.

TEICHMANN, Daniel, *et al.* A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). En: *Energy & environmental science*. 2011, vol. 4, nro. 8. pp. 2767–2773.

TSOGT, Nomuunaa; GBADAGO, Dela Quarme y HWANG, Sungwon. Exploring the potential of liquid organic hydrogen carrier (LOHC) system for efficient hydrogen storage and Transport: A Techno-Economic and energy analysis perspective. *Energy conversion and management*. 2024, vol. 299, p. 117856.

U.S. y DEPARTMENT OF ENERGY. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. USA: 2001. p. 490

WULF, Christina, *et al.* Life Cycle Assessment of hydrogen transport and distribution options. *Journal of cleaner production*. 2018, vol. 199, pp. 431–443.

WULF, Christina y ZAPP, Petra. Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers. *International journal of hydrogen energy*. 2018, vol. 43, nro. 26. pp. 11884–11895.

ZECSA. Informe de Mercado "Hidrógeno". [En línea]. ZONA EÓLICA CANARIA S.A. Las Palmas: Disponible en: http://www.zecsa.org/cmsAdmin/uploads/o_1c3akmda41q2q16mk1ov318o0f6ta.pdf

ZHANG, Jinxu, *et al.* Heterogeneous Catalysts in N-Heterocycles and Aromatics as Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): History, Present Status and Future. *Materials*. 2023, vol. 16, nro. 10. p. 3735