



El hidrógeno como combustible y vector energético: un proyecto de desarrollo tecnológico argentino

Por *Pío Aguirre, Alberto Baruj, Horacio R. Corti, Miguel Laborde, Eduardo A. Lombardo, Gabriel Meyer*

En junio de 2008 la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT) puso en marcha, en el marco del Programa de Áreas Estratégicas (PAE), el programa denominado Producción, purificación y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía. Los grupos de I+D y las empresas que lo integran se indican en el cuadro 1. En el mismo cuadro se muestra el monto total (en moneda local) asignado durante 4 años, destinado a investigación, equipamiento e infraestructura y formación de RRHH. En la figura 1 se muestra la distribución geográfica de los grupos de I+D participantes.

Grupos de I+D

- Centro Atómico Bariloche-CAB (CNEA)
- Centro Atómico Constituyentes-CAC (CNEA)
- Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos Dr. J. J. Ronco-Cindeca (CONICET-UNLP)
- Centro de Investigaciones en Sólidos-Cinso (CITEDEF-CONICET)
- Instituto de Catálisis y Petroquímica-INCAPE (CONICET-UNL)
- Instituto de Ingeniería y Diseño-INGAR (CONICET-UTN)
- Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas-INIFTA (CONICET-UNLP)
- Instituto de Tecnología Química-INTEQUI (CONICET-UNSL)
- Laboratorio de Procesos Catalíticos-LPC (UBA)
- Planta Piloto de Ingeniería QUÍMICA-PLAPIQUI (CONICET-UNS)

Empresas

- ENARSA
- INVAP
- EDENOR
- CONUAR

Monto a otorgar en 4 años: \$ 13.300.000

- Más de 100 investigadores, entre profesionales y becarios, participan en este programa.
Figura 1.

Dado que se usan millones de barriles diarios de petróleo y que éste posee una elevada densidad energética, hay que pensar en la diversidad de materias primas y de tecnologías para reemplazarlo. Existen múltiples alternativas, sólo hay que tener la capacidad intelectual para elegir la más adecuada para cada escenario, teniendo en cuenta el impacto ambiental, la generación de mano de obra y la disponibilidad de materias primas locales.

En esta propuesta se ha elegido al hidrógeno producido a partir de alcoholes o hidrocarburos livianos y a su aplicación en pilas de combustible, pero considerando al mismo tiempo los múltiples usos del hidrógeno en la industria química, siderúrgica y petroquímica. Esta elección no es la única ni la mejor. Simplemente consideramos que es una alternativa válida para tener en cuenta en nuestro país, productor de maíz y caña de azúcar, y que contribuirá a resolver los problemas energéticos y medioambientales que se avecinan.

Argentina se ha caracterizado por importar las tecnologías asociadas al sector energético y a la industria química y petroquímica. Dado que la aplicación comercial del hidrógeno como combustible y la de la pila de combustible demorará al menos veinte años, este proyecto apunta fundamentalmente al desarrollo tecnológico propio, intentando romper la cultura de importación de dispositivos por la creación de ellos, identificando y generando atajos tecnológicos sustentados por el conocimiento desarrollado durante la ejecución del Programa.

Una economía de hidrógeno puede ser viable en dos o tres décadas, según cómo evolucionen los precios de los combustibles fósiles y los progresos tecnológicos que se logren en las tecnologías de obtención de hidrógeno y de celdas de combustible. El factor ambiental puede ser, por otra parte, decisivo en la transición de una economía basada en el petróleo a una basada en el hidrógeno. Cuando ese momento llegue, la Argentina deberá estar preparada para insertarse entre los países que dominen dicha tecnología. Ello sólo se logrará con la formación de planteles científico-técnicos sostenida en el tiempo. Este proyecto apunta en esa dirección y permitirá obtener valor agregado a las conocidas reservas de energías renovables (eólica, solar, biomasa) con que cuenta el país.

Las pilas de combustible para fuentes móviles y estacionarias son alimentadas con hidrógeno. Es el dispositivo más eficiente y menos contaminante que se conoce para producir energía, ya que transforma la energía química en energía eléctrica eliminando el quemado del combustible. Por una parte, deja de lado la restricción del ciclo de Carnot mejorando los rendimientos energéticos con respecto a las máquinas térmicas convencionales y, por otra parte, evita la emisión de contaminantes gaseosos como óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles y material particulado. Por su característica modular, se puede adaptar fácilmente a los diferentes requerimientos energéticos.

La producción de hidrógeno a partir de alcoholes es también de interés por sus aplicaciones vinculadas con la industria química; se obtiene primariamente una mezcla de H_2 y CO conocida como gas de síntesis, que constituye la base de la química orgánica; es decir, a partir de esta mezcla es posible producir amoníaco, metanol, fertilizantes, polímeros, etc., productos que actualmente provienen

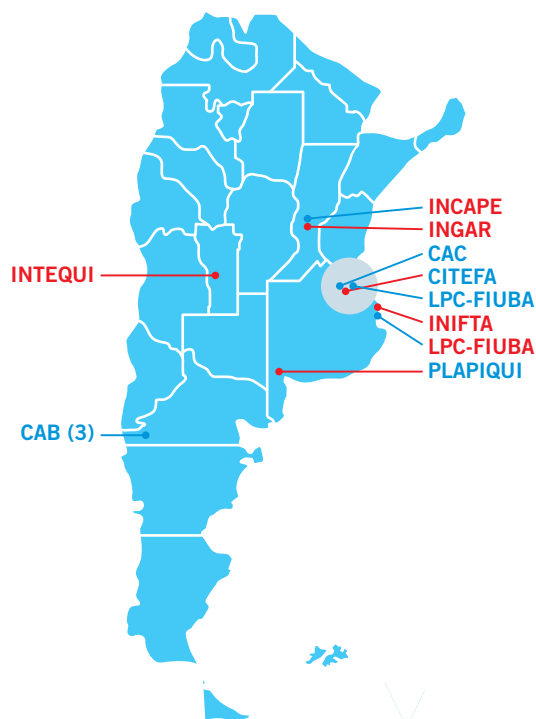


Figura 1

de la petroquímica. En este Proyecto han coincidido numerosos grupos de I+D de diferentes instituciones, multidisciplinarios, con ricos antecedentes en la solución de problemáticas científicas y tecnológicas, orientados en un objetivo global coherente que tiende al dominio de una tecnología energética emergente que aún no es patrimonio de ninguna otra sociedad cultural o económica del mundo. Por ello, esta es una oportunidad única para insertar a la Argentina en el reducido grupo de países que actualmente intervienen, conocen y pueden llegar a dominar el mercado energético asociado a la tecnología del hidrógeno.

El objetivo es brindar un espacio a los grupos de I+D identificados con esta temática en donde analizar y discutir los avances relacionados con las tecnologías actuales y futuras de producción y purificación catalíticas de hidrógeno, los avances vinculados al almacenamiento, transporte y seguridad del hidrógeno y el desarrollo y ensayo de los materiales empleados en las pilas de combustible para fuentes móviles y estacionarias. También permite vincular a estos grupos de I+D con el sector productivo y con los organismos estatales, con el propósito de establecer herramientas que permitan el desarrollo tecnológico propio. El propósito final es el desarrollo tecnológico propio.

Este proyecto está dividido en cuatro subproyectos (ver figura 2), cada uno de ellos coordinado por un investigador. Está dirigido por un Consejo Directivo integrado por

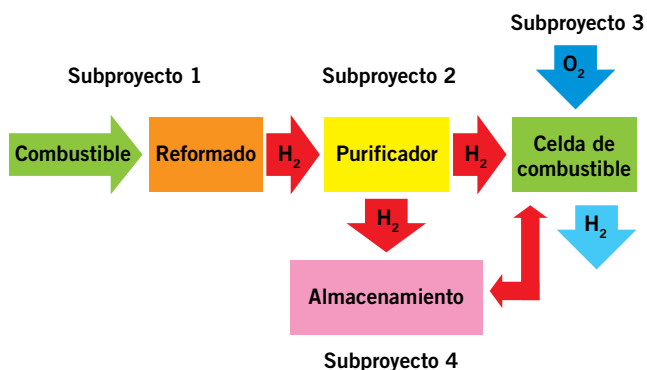


Figura 2

el investigador responsable (IR) y el responsable administrativo (RAP) del proyecto, por los cuatro coordinadores y por un representante del CONICET. En lo que respecta al conocimiento científico-tecnológico, los subproyectos relacionados con la producción y purificación de hidrógeno contribuirán en el campo de la Ingeniería de Procesos y, en particular, al modelado de equipos y procesos, síntesis de procesos, cinética catalítica y mecanismos, determinación de parámetros cinéticos; optimización de sistemas y procesos y al desarrollo de métodos y algoritmos para estas actividades. En lo que se refiere al campo de la catálisis y nuevos materiales, se profundizarán los

Planta piloto de producción de hidrógeno

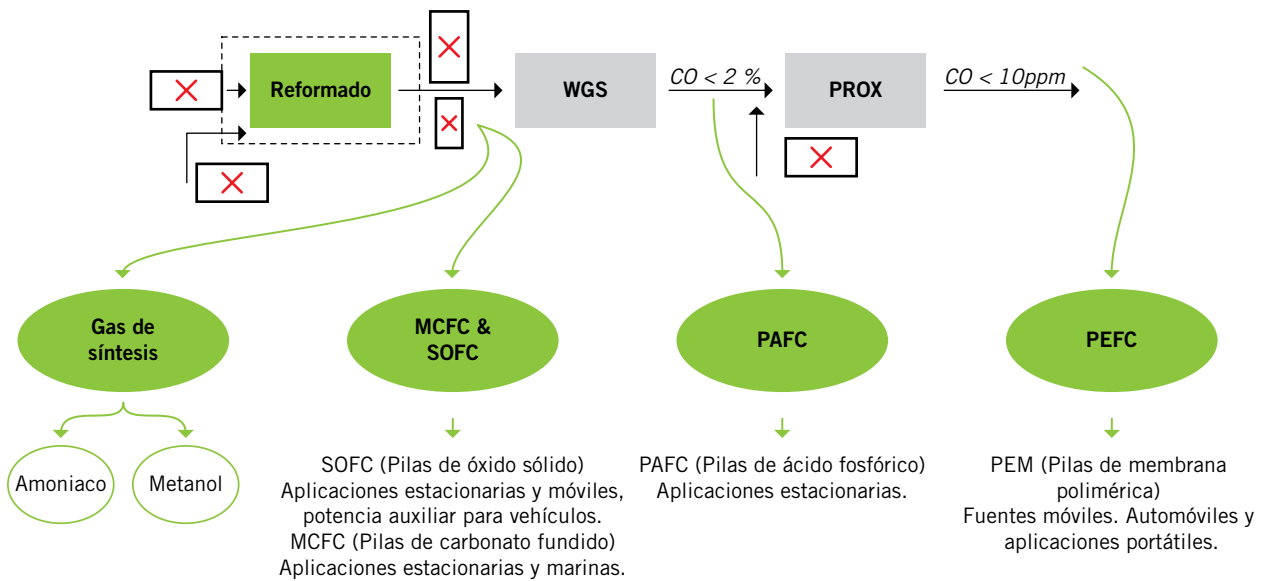


Figura 3

conocimientos sobre la preparación y caracterización. El objetivo final es la construcción de un módulo de producción y purificación de hidrógeno capaz de alimentar una pila PEM de 1 a 5 kW.

Los subproyectos sobre almacenamiento de hidrógeno y sobre celdas de combustible contribuirán al empleo racional del hidrógeno para la generación de energía eléctrica en forma ambientalmente más benigna que la convencional. Tendrán un alto impacto sobre el campo de electrocatálisis, materiales poliméricos y cerámicos y la ingeniería de control de procesos.

Las aplicaciones del producto final, es decir de la planta de producción, purificación y almacenamiento de

hidrógeno, integrada o no con la celda de combustible, permitirán un gran número de aplicaciones prácticas que van desde el reemplazo de baterías en sistemas de *back up* hasta generación de energía en zonas aisladas, planta motriz de vehículos experimentales, etc.

El subproyecto 1 tiene como objetivo el desarrollo de catalizadores y procesos para producir hidrógeno de alta pureza. Este hidrógeno cumplirá con las especificaciones para ser usado en celdas de combustibles empleadas como fuentes estacionarias y en medios de transporte.

Se estudiarán el reformado con vapor, el reformado seco, la oxidación parcial y el reformado autotérmico como procesos de producción de H_2 empleando como

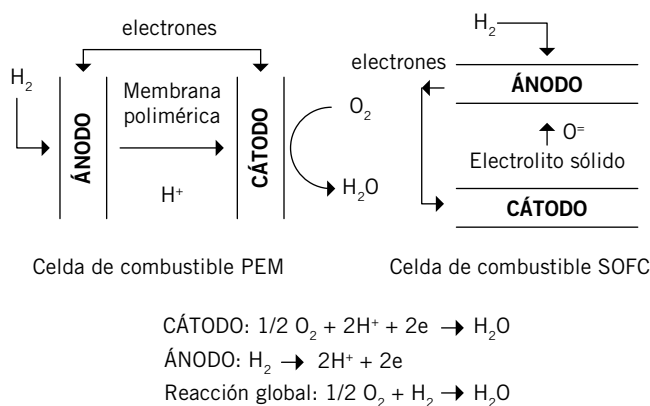


Figura 4

materias primas gas natural, hidrocarburos livianos, glicerina, metanol y etanol. En cuanto a los procesos de purificación, se estudiarán la reacción *water gas shift* y la oxidación preferencial de CO.

Además de los reactores convencionales de lecho fijo, se estudiarán estos procesos de producción y purificación en reactores de membrana, reactores estructurados y microreactores.

La información y los conocimientos logrados en este subproyecto se transferirán a una planta piloto de generación de H₂ ultrapuro, con capacidad para alimentar la celda de combustible con una potencia de 1 a 5 kW, que se propone desarrollar, construir y operar en este proyecto.

Los grupos que participan son el CINDECA, el INTEQUI, el INCAPE y el Laboratorio de Procesos Catalíticos de la UBA (LPC-FIUBA).

El núcleo del subproyecto 2 es la planta piloto mencionada, ya que tiene por objetivo general el desarrollo de un sistema de producción y purificación de hidrógeno de alta pureza, para ser utilizado en la producción de energía mediante celdas de combustible (figura 3).

Para alcanzar este objetivo, se propone abordar el diseño y la construcción de una planta piloto con reactores e intercambiadores compactos que permitan lograr un sistema eficiente, autónomo y confiable para producir energía eléctrica y energía térmica para aplicaciones móviles (vehículos) o generación descentralizada. En este sentido, será necesario el estudio detallado, teórico y experimental, de los diferentes reactores involucrados en el proceso. Se propone modelar el proceso completo, con el objetivo de generar una superestructura que sirva de base para realizar la síntesis óptima del sistema. Se incluirá un estudio de integración energética, con sistemas de producción de agua y cogeneración.

El primer cambio de escala es la planta piloto, actualmente en operación en el Pabellón de Industrias de Ciudad Universitaria, capaz de alimentar una pila PEM de 1 kW. El segundo cambio de escala es el diseño, la construcción y la operación de un prototipo capaz de alimentar una pila PEM de 5 kW. En ambos emprendimientos, la empresa ENARSA financia el 50%.

Los resultados obtenidos permitirán patentar los catalizadores desarrollados en el subproyecto 1, los reactores y el proceso de producción y purificación de hidrógeno.

Participan en el subproyecto 2 el INGAR, el PLAPIQUI y el LPC-FIUBA.

El subproyecto 3, denominado "Celdas de Combustible", es la última etapa del PAE, tal como lo indica la figura 2, donde se utiliza el hidrógeno generado por reformado y convenientemente purificado para la producción de energía eléctrica.

Este subproyecto es desarrollado por grupos de trabajo de la CNEA (Centros Atómicos Constituyentes y Bariloche), el CINSO, la Universidad Nacional del Sur y la Universidad de Buenos Aires.

Una celda electroquímica es esencialmente una batería, pero difiere de ella en que los reactivos se introducen desde afuera, como se muestra en la figura 4. Como resultado de los procesos de óxido-reducción generan energía eléctrica y se produce agua como único subproducto.

Existen diversos tipos de celdas de combustible que se caracterizan por el tipo de electrolito que conducen los protones, que se generan en el ánodo por oxidación del hidrógeno y que a través de este conductor se trasladan al cátodo donde se combinan con el oxígeno que se reduce a agua, según el esquema de la figura 4.

Las celdas que funcionan a baja temperatura utilizan una membrana polimérica conductora de protones, comercialmente conocida como Nafion (Dupont), que posee un esqueleto fluorocarbonado de gran resistencia química. Estas celdas se conocen como PEM (*Proton Exchange Membrane*) y se desarrollan desde 1970, principalmente como medio de propulsión de vehículos eléctricos, reemplazando a los motores de combustión interna.

Estas celdas utilizan nanopartículas de platino, dispersas sobre partículas micrométricas de carbón, como catalizadores. Sobre éstos se producen las reacciones indicadas en la figura 4. El principal inconveniente de estos catalizadores es que el monóxido de carbono (CO), que puede estar presente en el hidrógeno proveniente del reformado de un combustible fósil, se absorbe irreversiblemente sobre la superficie de los mismos y los inactivan. Por esta razón, las celdas de combustible PEM deben ser alimentadas con hidrógeno de alta pureza, que contenga menos de 10 partes por millón de monóxido de carbono (menos de 10 ppm de CO). Además, debe tener bajo contenido de azufre y otras impurezas que puedan dañar el catalizador o la membrana conductora.

Otras celdas de combustible utilizan otro tipo de materiales conductores, como ácido fosfórico o mezclas de carbonatos fundidos. Las primeras trabajan a 200°C y las de carbonato lo hacen cerca de los 600°C. También existen celdas donde la conducción de carga dentro de la celda no la realiza un fluido sino un conductor iónico sólido, donde la carga es transportada por iones óxido. Estas celdas se llaman celdas de óxido sólido (SOFC) y trabajan a temperaturas cercanas a los 1000°C, aunque actualmente se estudian materiales conductores sólidos que podrían trabajar a temperaturas menores (600-800°C).

Las celdas SOFC fueron pensadas originalmente para aplicaciones estacionarias en el rango de 100 kW - 10 MW, pero en los últimos años se han desarrollado prototipos que apuntan al rango de potencia intermedio (1-5 kW) apto para uso domiciliario y, fundamentalmente, pensando en gas natural o biogás como combustible anódico. Es decir que en las celdas SOFC no se requiere un hidrógeno de alta pureza, dado que el CO puede oxidarse en las mismas.

El principal objetivo del subproyecto 3 es la construcción y puesta a punto de un prototipo de celda de combustible PEM en el ámbito de potencia de 1 a 5 kW y de módulos de baja potencia de celdas SOFC que puedan ser escalables para prototipos de potencia intermedia.

Para ello se trabaja en las siguientes líneas temáticas:

- Desarrollo y caracterización de materiales para electrolitos, cátodos y ánodos de celdas PEM.
- Desarrollo de ensamblados ánodo-electrolito-cátodo para pilas PEM.
- Desarrollo de ingeniería básica y conceptual para un prototipo de celdas PEM de potencia (1- 5 kW).
- Desarrollo de placas electrolito-electrodo-materiales de interconexión para la fabricación de los dispositivos monopila, soportados sobre el electrolito o sobre el ánodo.
- Desarrollo de módulos de celdas SOFC de potencias del orden de 50 W que puedan ser alimentadas con hidrógeno que contenga más de 10 ppm de CO.

Usualmente, el hidrógeno es almacenado como gas comprimido en tubos. Sin embargo, existen formas más eficientes para almacenarlo, dado que pueden alcanzar mayores densidades en volumen: como el almacenamiento en forma de líquido criogénico y el almacenamiento en materiales formadores de hidruros. En el primer caso, es necesario mantener el hidrógeno a una temperatura inferior a los -255°C en forma permanente, con el costo de refrigeración y aislamiento que esto implica. En el subproyecto 4 del PAE se propone explorar la segunda posibilidad, es decir, el almacenamiento de hidrógeno en compuestos sólidos formadores de hidruros.

La reacción de formación de hidruros en materiales posee dos características importantes: 1) es reversible, pudiendo invertirse mediante cambios en presión o en temperatura, y 2) puede realizarse de manera masiva en materiales sólidos a temperatura ambiente en tiempos relativamente cortos, gracias a la extraordinaria difusividad del hidrógeno.

Existen varias familias de materiales formadores de hidruros que involucran elementos o compuestos intermetálicos. Entre ellos, se destacan los compuestos de las familias AB₅ (por ejemplo, LaNi₅), AB₂ (como ZrV₂), AB (FeTi) y A₂B (Mg₂Ni). Además, recientemente se han desarrollado compuestos complejos basados en Mg y materiales que contienen B (borohidruros). Se realiza un gran esfuerzo a nivel mundial para encontrar materiales que satisfagan todos los requerimientos necesarios para su uso masivo en aplicaciones móviles: alta capacidad de almacenamiento, presión y temperatura de operación no muy alejadas de las condiciones ambientales, velocidades de hidruración y deshidruración rápidas, baja sensibilidad a la presencia de impurezas en el hidrógeno gaseoso (O₂, H₂O, CO, CO₂), resistencia a la realización de varios ciclos de absorción y desorción, y bajo costo.

Otro aspecto interesante de los materiales formadores de hidruros es que, dadas las características particulares de su reacción con el hidrógeno, son capaces de comprimirlo y de purificarlo. La compresión se da porque el material absorbe hidrógeno a una presión a temperatura baja y lo desorbe a presiones mayores al aumentar la temperatura. La purificación se da debido a la reacción preferencial del material con el hidrógeno, lo cual permite separarlo de impurezas.

Puntualmente los objetivos generales del subproyecto 4 son:

- El desarrollo, la caracterización y la optimización de materiales aptos para aplicaciones de almacenamiento: en particular se estudian compuestos en base Mg y Li.
- El desarrollo, la síntesis y la evaluación de aleaciones almacenadoras de hidrógeno con gran capacidad de absorción para su utilización en el almacenamiento y la retención de carga en baterías recargables.
- Diseñar aleaciones formadoras de hidruros que, en sucesivas etapas, posibiliten la compresión de hidrógeno de 1 a 300 bar utilizando fuentes térmicas entre 10 y 90°C.
- El diseño y la construcción de equipamiento específico para el estudio de reacciones de hidrógeno con materiales, y de dispositivos capaces de almacenar, comprimir y purificar hidrógeno en base al uso de hidruros. Se busca, además, utilizar métodos de producción de compuestos que sean de fácil traslado a escala industrial como molienda mecánica y molienda mecánica reactiva.

El subproyecto 4 aúna los esfuerzos de 40 investigadores, entre profesionales y estudiantes de posgrado que provienen de distintas áreas de la Física, Química e Ingeniería, de dos grupos de investigación del Centro Atómico Bariloche y del INIFTA de La Plata. ■

Miguel Laborde. Investigador responsable del Proyecto. Doctor en Química, egresado de la Universidad Nacional de La Plata. Profesor titular DE en la Facultad de Ingeniería de la UBA. Director del Laboratorio de Procesos Catalíticos de la misma unidad académica. Investigador Principal del CONICET.

Gabriel Meyer. Responsable administrativo del Proyecto. Doctor en Física, egresado del Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, donde es profesor. Investigador del CONICET y de la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se desempeña como Jefe del Grupo Fisicoquímica de Materiales en el Centro Atómico Bariloche.

Eduardo A. Lombardo. Coordinador del subproyecto 1. Ingeniero Químico egresado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral. Profesor Titular DE en la misma unidad académica. Investigador Superior del CONICET. Director del Centro Nacional de Catálisis.

Pío Aguirre. Coordinador del subproyecto 2. Doctor en Ingeniería Química egresado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral. Profesor en la misma unidad académica. Investigador Principal del CONICET.

Horacio R. Corti. Coordinador del subproyecto 3. Doctor en Química, egresado de la UBA, donde es Profesor Titular en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Investigador Principal del CONICET y de la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se desempeña como jefe del Grupo de Celdas de Combustible de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones del Centro Atómico Constituyentes.

Alberto Baruj. Coordinador del subproyecto 4. Doctor en Física, egresado del Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, donde actúa como docente. Investigador Independiente del CONICET en el Centro Atómico Bariloche.