



CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 2

Neiva, 16 noviembre 2023

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

Jeferson Trojillo Rojas, con C.C. No. 1084898673,
Juan Jose Yusunguaira Polido, con C.C. No. 1075310035,
_____, con C.C. No. _____,
_____, con C.C. No. _____,

Autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado o _____

titulado Estudio de prefactibilidad técnica y financiera para la producción de hidrogeno gris mediante el proceso Reformado de metano con vapor en el campo San Francisco
presentado y aprobado en el año 2023 como requisito para optar al título de
ingeniero de Petroleo;

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que, con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales "open access" y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que, de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.



GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

CARTA DE AUTORIZACIÓN



CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 2
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: Jeferson Pujillo Lizar

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: Juan Jose Yescorosa

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: _____

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: _____



GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 3

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO:

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Yusunguaira Pulido	Juan Jose
Trujillo Rojas	Yeferson

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Olaya Marin	Guiber

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
----------------------------	--------------------------

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero de Petróleos

FACULTAD: ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: ingeniería de Petróleos

CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2023 NÚMERO DE PÁGINAS: 134

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas___ Fotografías___ Grabaciones en discos___ Ilustraciones en general Grabados___
Láminas___ Litografías___ Mapas___ Música impresa___ Planos___ Retratos___ Sin ilustraciones___ Tablas
o Cuadros

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:



GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

2 de 3

MATERIAL ANEXO:

PREMIO O DISTINCIÓN (En caso de ser LAUREADAS o Meritoria):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. <u>Producción de hidrógeno</u>	<u>Hydrogen production</u>	6. _____	_____
2. <u>Reformado de metano</u>	<u>Methane reforming</u>	7. _____	_____
3. <u>Almacenamiento de CO₂</u>	<u>CO₂ storage</u>	8. _____	_____
4. <u>Catalizadores</u>	<u>Catalysts</u>	9. _____	_____
5. <u>SMR</u>	_____	10. _____	_____

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

Hoy por hoy es notable la preocupación por el cambio climático y el interés por acelerar cada vez más la transición a energías más limpias. Así las cosas, nace la necesidad de buscar combustibles sustitutos a los fósiles en función de reducir el impacto ambiental a largo plazo, para tal fin el hidrógeno promete ser un buen candidato. En este sentido se realizó un estudio técnico y financiero para la obtención de hidrógeno, con un desarrollo especial en la tecnología de reformado de metano con vapor (SMR) en el campo San Francisco, que sirva como insumo o punto de partida para futuros estudios más detallados. Se desarrollo una revisión bibliográfica de los métodos y las tecnologías actuales para producirlo, al igual que los métodos de captura y almacenamiento del CO₂ generado durante el proceso SMR, se realizó una revisión documental de proyectos relacionados con la obtención del hidrogeno por el mecanismo SMR sin captura de CO₂ apoyados en datos cuantitativos y estadísticos. El estudio arrojó que una planta que procesa 1618 Nm³/hr de gas asociado a la producción de un campo de petróleo producirá un estimado de 3315 Nm³/hr de H₂, con un costo de producción aproximado de 1.95 USD/kg de hidrógeno, pese a esto los autores establecieron un precio de venta en función al IPC para combustibles en Colombia de 2.2303 USD/kgH₂ que no permite que el proyecto genere utilidad. La investigación presentada permite establecer que si es posible generar hidrógeno a un precio competitivo fuera de entornos como las refinerías.

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)



GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

3 de 3

Today, concern about climate change and the interest in accelerating the transition to cleaner energies is notable. Thus, there is a need to look for substitute fuels for fossil fuels in order to reduce the environmental impact in the long term, for which hydrogen promises to be a good candidate. In this sense, a technical and financial study was carried out to obtain hydrogen, with a special development in steam methane reforming (SMR) technology in the San Francisco field, to serve as an input or starting point for future more detailed studies. A bibliographic review of the current methods and technologies to produce it, as well as the methods to capture and store the CO₂ generated during the SMR process, a documentary review of projects related to obtaining hydrogen by the SMR mechanism without CO₂ capture was carried out, supported by quantitative and statistical data. The study showed that a plant that processes 1618 Nm³/hr of gas associated to the production of an oil field will produce an estimated 3315 Nm³/hr of H₂, with an approximate production cost of 1.95 USD/kg of hydrogen, despite this, the authors established a sale price based on the CPI for fuels in Colombia of 2.2303 USD/kgH₂, which does not allow the project to generate profit. The research presented allows establishing that it is possible to generate hydrogen at a competitive price outside environments such as refineries.

APROBACION DE LA TESIS

Nombre presidente Jurado: *Ember Olaya Marin*

Firma: *[Signature]*

Nombre Jurado: **CARLOS FRANCISCO VALDES RENTERIA**

Firma: *[Signature]*

Nombre Jurado: **JAVIER ANDRES MARTINEZ PEREZ**

Firma: *Javier A Martinez P.*

**ESTUDIO DE PREFACTIBILIDAD TECNICA Y FINANCIERA PARA LA PRODUCCIÓN
DE HIDRÓGENO GRIS MEDIANTE EL PROCESO REFORMADO DE METANO CON
VAPOR EN EL CAMPO SAN FRANCISCO.**

Presentado por:

**JUAN JOSE YUSUNGUAIRA PULIDO
YEFERSON TRUJILLO ROJAS**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
Neiva-Huila
Noviembre de 2023**

**ESTUDIO DE PREFACTIBILIDAD TÉCNICA Y FINANCIER PARA LA PRODUCCIÓN
DE HIDRÓGENO GRIS MEDIANTE EL PROCESO REFORMADO DE METANO CON
VAPOR EN EL CAMPO SAN FRANCISCO**

Director de tesis:

Dr. GUIBER OLAYA MARÍN

Estudiantes:

JUAN JOSE YUSUNGUAIRA PULIDO

YEFERSON TRUJILLO ROJAS

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero de Petróleos

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
Neiva-Huila
Noviembre de 2023**

Nota de aceptación

Director del proyecto

Firma del jurado

Firma del jurado

Neiva, Huila 16 de Noviembre 2023

DEDICATORIAS

Primero quiero dar gracias a Dios y a la virgen María por darme la fortaleza física y mental para poder afrontar los desafíos que se presentaron a lo largo de la carrera y en el desarrollo de este proyecto. Un agradecimiento especial a mis padres, hermanas y tío(a)s por siempre creer en mí y motivarme en mis jornadas académicas. Agradezco a cada uno de los profesores que influyeron en mí y me hicieron crecer principalmente como persona y luego como profesional. Por último, quiero agradecer a todas las personas con las que estudié y aprendí cosas nuevas.

Juan Jose Yusunguaira Pulido

Doy gracias principalmente a Dios por haberme dado la oportunidad de estudiar y poder culminar mi carrera. A mis padres, abuelos y hermanos porque siempre estuvieron a mi lado brindándome su apoyo y motivación en aquellos momentos de frustración. A mi hija y mi pareja por ser ese motor que cada día me da fuerzas de salir adelante. A mis maestros por haber compartido su conocimiento y valores. Y finalmente a mis compañeros por haberme brindado su amistad y apoyo durante la carrera.

Yeferson Trujillo Rojas

RESUMEN

Hoy por hoy es notable la preocupación por el cambio climático y el interés por acelerar cada vez más la transición a energías más limpias. Así las cosas, nace la necesidad de buscar combustibles sustitutos a los fósiles en función de reducir el impacto ambiental a largo plazo, para tal fin el hidrógeno promete ser un buen candidato. En este sentido se realizó un estudio técnico y financiero para la obtención de hidrógeno, con un desarrollo especial en la tecnología de reformado de metano con vapor (SMR) en el campo San Francisco, que sirva como insumo o punto de partida para futuros estudios más detallados. Se desarrollo una revisión bibliográfica de los métodos y las tecnologías actuales para producirlo, al igual que los métodos de captura y almacenamiento del CO₂ generado durante el proceso SMR, se realizó una revisión documental de proyectos relacionados con la obtención del hidrogeno por el mecanismo SMR sin captura de CO₂ apoyados en datos cuantitativos y estadísticos. El estudio arrojó que una planta que procesa 1618 Nm³/hr de gas asociado a la producción de un campo de petróleo producirá un estimado de 3315 Nm³/hr de H₂, con un costo de producción aproximado de 1.95 USD/kg de hidrógeno, pese a esto los autores establecieron un precio de venta en función al IPC para combustibles en Colombia de 2.2303 USD/kgH₂ que no permite que el proyecto genere utilidad. La investigación presentada permite establecer que si es posible generar hidrógeno a un precio competitivo fuera de entornos como las refinerías en donde se producen grandes volúmenes de este elemento.

Palabras clave: producción de hidrógeno, reformado de metano, almacenamiento de CO₂, catalizadores, SMR.

ABSTRACT

Today, concern about climate change and the interest in accelerating the transition to cleaner energies is notable. Thus, there is a need to look for substitute fuels for fossil fuels in order to reduce the environmental impact in the long term, for which hydrogen promises to be a good candidate. In this sense, a technical and financial study was carried out to obtain hydrogen, with a special development in steam methane reforming (SMR) technology in the San Francisco field, to serve as an input or starting point for future more detailed studies. A bibliographic review of the current methods and technologies to produce it, as well as the methods to capture and store the CO₂ generated during the SMR process, a documentary review of projects related to obtaining hydrogen by the SMR mechanism without CO₂ capture was carried out, supported by quantitative and statistical data. The study showed that a plant that processes 1618 Nm³/hr of gas associated to the production of an oil field will produce an estimated 3315 Nm³/hr of H₂, with an approximate production cost of 1.95 USD/kg of hydrogen, despite this, the authors established a sale price based on the CPI for fuels in Colombia of 2.2303 USD/kgH₂, which does not allow the project to generate profit. The research presented allows establishing that it is possible to generate hydrogen at a competitive price outside environments such as refineries where large volumes of this element are produced.

Keywords: hydrogen production, methane reforming, CO₂ storage, catalysts.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	5
ABSTRACT	5
TABLA DE CONTENIDO.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABLAS	11
INTRODUCCIÓN	12
1 ESTADO DEL ARTE.....	13
1.1 CLASIFICACION DEL HIDRÓGENO.....	13
1.2 PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO.....	14
1.3 METODOS DE PRODUCCIÓN	16
1.3.1 HIDRÓGENO APARTIR DE FUENTES RENOVABLES.....	18
1.3.1.1 PROCESOS DE BIOMASA.....	18
1.3.1.2 PROCESOS DE DIVISION DEL AGUA	19
1.3.2 HIDRÓGENO APARTIR DE FUENTES NO-RENOVABLES.....	19
1.3.2.1 PIROLISIS DE METANO.....	20
1.3.2.2 REFORMADO AUTO-TERMICO DE METANO (ATR).....	21
1.3.2.3 OXIDACCION PARCIAL (POX)	22
1.3.2.4 REFORMADO DE METANO CON VAPOR (SMR).....	23
1.3.2.4.1 REFORMADO DE METANO CON VAPOR MEJORADO CON SORBENTES (SE-SRM).....	24
1.3.2.4.2 REFORMADO DE METANO SECO (DRM)	26
1.3.2.4.3 REFORMADO DE METANO CON VAPOR OXIDATIVO (OSR)	26
1.3.2.4.4 REFORMADO DE METANO CON VAPOR BUCLE QUÍMICO (CLSMR)	27
1.3.2.4.5 REFORMADO DE METANO CON VAPOR FOTOCATALITICO (PSMR).....	28
1.3.2.4.6 PILA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SOLIDO (SOFC DE REFORMA INTERNA). 30	
1.4 NIVELES DE MADUREZ TECNOLÓGICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE HIDROCARBUROS (METANO).....	32
2 IDENTIFICACION DE PROCESOS Y EQUIPOS PARA UNA PLANTA DE REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR (SMR).....	35
2.1 PROCESO DE REFORMADO DE GAS NATURAL	35
2.1.1 REACTORES O REFORMADORES	35
2.1.1.1 REACTOR DE TUBO LARGO CONVENCIONAL	35

2.1.1.2 REACTOR POR TRANSFERENCIA DE CALOR.....	37
2.1.1.3 REACTOR DE PLACAS O PLATOS.....	38
2.1.1.4 REACTOR DE MEMBRANA	39
2.1.1.5 REACTOR DE MICRO-CANALES	41
2.1.2 CATALIZADORES PARA EL PROCESO DE SMR	42
2.2 REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO AGUA-GAS (WATER GAS SHIFT REACTION- WGS)	44
2.2.1 CATALIZADORES DE ALTA TEMPERATURA (HTS)	45
2.2.2 CATALIZADORES DE BAJA TEMPERATURA (LTS).....	46
2.2.3 CATALIZADORES DE CERIA Y METALES NOBLES.....	46
2.2.4 CATALIZADORES DE CARBONO.....	47
2.2.5 CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS.....	47
2.3 PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE LA UNIDAD DE ADSORCIÓN POR CAMBIOS DE PRESIÓN (PSA - PRESSURE SWING ADSORPTION).....	48
3 CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ (CCS).....	53
3.1 CAPTURA DE CO ₂	53
3.1.1 TECNOLOGÍAS PARA LA SEPARACIÓN DE CO ₂ EN CORRIENTES DE GAS.....	54
3.1.1.1 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN POR ABSORCIÓN	54
3.1.1.2 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN POR ADSORCIÓN.....	55
3.1.1.3 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN POR MEMBRANAS	55
3.1.1.4 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN CRIOGENICA.....	56
3.1.2 CAPTURA PRE-COMBUSTION	56
3.1.3 CAPTURA OXY-COMBUSTIÓN	57
3.1.4 CAPTURA POST-COMBUSTION	58
3.1.5 CAPTURA DE CO ₂ POR COMBUSTIÓN QUÍMICA EN BUCLE (CLC).....	59
3.1.6 CAPTURA DE CO ₂ POR NANOTECNOLOGÍA	60
3.1.7 CAPTURA DE CO ₂ POR MICROALGAS	61
3.1.8 CAPTURA DEL CO ₂ EN EL PROCESO DE REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR 64	
3.2 ALMACENAMIENTO DE CO ₂	65
3.2.1 ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO ₂	66
3.2.2 ALMACENAMIENTO OCEÁNICO DE CO ₂	67
3.2.3 ALMACENAMIENTO DE CO ₂ EN ECOSISTEMAS TERRESTRES.....	71
4 ESTUDIO DE MERCADO.....	73

4.1 DEMANDA DE HIDROGENO A NIVEL NACIONAL	76
5 ANÁLISIS TÉCNICO	81
5.1 LOCALIZACIÓN ÓPTIMA DE LA PLANTA	81
5.2 ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO ÓPTIMO DEL PROYECTO.....	82
5.3 ANÁLISIS DE LA DISPONIBILIDAD DE LOS SUMINISTROS E INSUMOS.....	84
6 ESTUDIO ECONÓMICO Y FINANCIERO	86
6.1 GASTOS DE CAPITAL (CAPEX)	86
6.2 GASTOS OPERATIVOS (OPEX).....	87
6.3 PUNTO DE EQUILIBRIO	90
6.4 VALOR PRESENTE NETO (VPN).....	91
6.5 TASA INTERNA DE RETORNO (TIR).....	92
7 CONCLUSIONES.....	96
8 RECOMENDACIONES.....	97
9 BIBLIOGRAFIA	98
ANEXOS	120
Anexo 1: CATALIZADORES MAS UTILIZADOS EN LA REACCION DE REORMADO DE METANO CON VAPOR.....	120
Anexo 2: CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS EN LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO GAS AGUA	122
Anexo 3: SALARIO PERSONAL ACARGO DE LA OPERACIÓN DE LA PLANTA.....	130
Anexo 4: ESTUDIO FINANCIERO.....	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Fuentes obtención de hidrógeno. Adaptado de [36].....	17
Fig. 2 Producción mundial de hidrógeno según la materia prima. Adaptado de [40], [41]......	18
Fig. 3 Producción de hidrógeno a partir de recursos renovables. Adaptado de [27].....	18
Fig. 4 Proceso de descomposición del metano. Adaptado de [46].....	20
Fig. 5 Procesos de descomposición del metano. Elaboración propia basado en [47], [52]......	21
Fig. 6 Reactor autotérmico. Adaptado de [57], [68]	22
Fig. 7 Proceso POX para producción de hidrógeno. Adaptado de [40]	23
Fig. 8 Esquema reformado de metano con vapor. Adaptado de [83].	24
Fig. 9 Producción molar vs temperatura para el proceso de reformado. (a) sin sorbentes. (b) con sorbentes. Adaptado de [96]	25
Fig. 10 Reactor de bucle químico. Adaptado de [123].....	27
Fig. 11 Proceso CLSMR con tres reactores. Adaptado de [126].	28
Fig. 12 Proceso de fotocatalisis en un semiconductor. Adaptado de [129]	29
Fig. 13 Sistema SOFC. Tomado de [142].....	31
Fig. 14 Niveles madurez tecnológica. Tomado de [143]......	32
Fig. 15 Niveles de TRL para cada una de las tecnologías vs costo de producción de hidrógeno	34
Fig. 16 Esquema reactor tubo convencional. Adaptado de [153].	36
Fig. 17 Disposición de los quemadores en los distintos tipos de hornos para SMR. Adaptado de [154].....	36
Fig. 18 Relación costo vs capacidad de producción para plantas SMR [153].....	37
Fig. 19 Esquema general y vista superior de reformador por transferencia de calor. Adaptado de [75], [151].....	37
Fig. 20 Configuraciones gas alimentación para reactor de transferencia de calor. Adaptado de [75].....	38
Fig. 21 Reactor de platos o placas. Adaptado de [155]	39
Fig. 22 Reactor SMR de membrana lecho empacado inerte. Adaptado de [160]	40
Fig. 23 Reactor SMR de membrana catalítica. Adaptado de [160].....	40
Fig. 24 Esquema interior reactor de micro canal. Adaptado de [160].....	41
Fig. 25 Formas catalizadores SMR. Adaptado de [82]	44
Fig. 26 Relación distintas fuerzas de absorción para diferentes moléculas. Adaptado de [195]	48
Fig. 27 A) esquema inicial propuesto Skarstrom, B) comportamiento de la presión con el tiempo para cada unidad del equipo PSA. Adaptado de [201].	51
Fig. 28 Etapas funcionamiento unidad PSA para una unidad de 2 torres. Tomado de [210].....	51
Fig. 29 Métodos para la captura de CO ₂ . Adaptado de [212]	56
Fig. 30 Proceso gasificación del carbón. Adaptado de [216]	57
Fig. 31 Esquema captura de CO ₂ método de postcombustión. Adaptado de [214], [231]	58
Fig. 32 Esquema captura de CO ₂ método de bucle químico. Adaptado de [231]	60
Fig. 33 Estanque canalizado producción de microalgas. Tomado de [242]	63
Fig. 34 Estanque circular producción de microalgas. tomado de [242].	63
Fig. 35 Fotobiorreactor tubular para la captura de CO ₂ . Tomado de [242]	64
Fig. 36 Sitios de captura CO ₂ para el método de SMR. Adaptado de [244]......	65
Fig. 37 Ciclo global del carbono. Adaptado de [223].	65
Fig. 38 Depositación del CO ₂ en el océano. Adaptado de [217].....	68
Fig. 39 Densidad del CO ₂ vs profundidad oceánica. Adaptado de [223]	69
Fig. 40 Ciclo oceánico del carbono. Adaptado de [223]	70
Fig. 41 Consumo mundial de hidrógeno para el año 2020. Adaptado de [252]......	73

Fig. 42 Ruta para llegar al campo San Francisco desde la universidad Surcolombiana. Tomado de Waze.....	81
Fig. 43 Esquema planta de reformado de Metano	83
Fig. 44 Porcentajes costos de producción hidrógeno. Elaboración propia	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales propiedades del hidrógeno	15
Tabla 2. Comparación propiedades del hidrógeno y el metano	16
Tabla 3. Cuadro comparativo entre tecnologías de reformado de metano	32
Tabla 5. Tecnologías separación de CO ₂ más desarrolladas. Adaptado de [223], [224]	54
Tabla 6 Comparación vehículos a hidrógeno vs vehículo a gasolina	78
Tabla 7. Balance de producción de gas por campo, producción fiscalizada. Adaptado de AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS (ANH). 'enero - diciembre de 2021.	82
Tabla 8. Insumos requeridos por el equipo SMR.	83
Tabla 9. Composición Gas Batería Satélite Campo San Francisco. Autores, Dairo Alexis Rodríguez, Sebastián Castro Chávez (2017).” Diagnóstico y optimización de los sistemas de tratamiento de gas de los campos San Francisco y Balcón (coordinación San Francisco)	84
Tabla 10. Rentabilidad del proyecto cuando se modifica la producción manteniendo constante el precio de venta del hidrógeno peso colombiano a dólar americano de 1 a 4400.	93
Tabla 11. Comportamiento utilidad del proyecto cuando se modifica la producción y el precio de venta del hidrogeno con relación dólar americano a peso colombiano de 1 a 4400.	95
Tabla 12 Catalizadores más utilizados para el SMR. Adaptado de [84].	121
Tabla 13 Catalizadores WGS. Adaptado de [174]	129
Tabla 14. Salario ingeniero especializado	130
Tabla 15 Salario ingeniero	130
Tabla 16. Salario técnico	130
Tabla 17. Flujo de caja primer año	131
Tabla 18. Comportamiento del VPN a lo largo del proyecto	132
Tabla 19. Comportamiento utilidad del proyecto cuando se modifica la producción y el precio de venta del hidrogeno con relación dólar americano a peso colombiano de 1 a 4000.	133
Tabla 20. Comportamiento utilidad del proyecto cuando se modifica la producción y el precio de venta del hidrogeno con una relación dólar americano a peso colombiano de 1 a 5000.	134

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es el elemento más simple y abundante en el universo, aunque no es posible encontrarlo como molécula aislada en el planeta tierra, esta molécula en muchos casos se encuentra enlazada con otro(s) elementos. Su popularidad se debe en gran medida a que durante su combustión no se libera CO_2 , se emite agua y una cantidad considerable de energía. Su demanda viene creciendo cerca de un 5% anual y es producido en buena parte por la técnica de reformado de metano con vapor sin captura de dióxido de carbono [1].

La técnica de reformado es la más utilizada para generarlo. Consiste en hacer reaccionar el metano y el agua a temperaturas y presiones elevadas en presencia de un catalizador de níquel, luego se realiza otra serie de procesos encaminados a incrementar su obtención y pureza, este proceso se lleva a cabo en grandes equipos cerca o dentro de las refinerías. En Colombia, la hoja de ruta del hidrógeno destaca la importancia de esta tecnología para su producción y lograr satisfacer la demanda interna, aprovechando las reservas de gas y carbón. En este contexto, la presente investigación desarrolla un estudio de prefactibilidad técnica y económica para la generación de hidrógeno mediante el proceso de reformado de metano con vapor.

Este estudio inicialmente busca determinar si es técnicamente viable producir hidrógeno a un precio competitivo fuera de una refinería más específicamente un campo productor de hidrocarburos en el departamento del Huila y proveer un estudio que ayude a otras investigaciones a lograr cifras más concretas.

A continuación, se elaboran una serie de apartados encaminados a dar respuesta al estudio. Un estado del arte que abarca los siguientes temas: clasificación según el método de obtención, propiedades y métodos de producción a partir de gas natural centrándose en las técnicas de reformado de metano. Se identifican cada uno de los procesos y equipos más significativos que conllevan a la producción de hidrógeno por la técnica en cuestión. Se aborda el tema de captura y almacenamiento de CO_2 considerando que este tipo de proyectos en próximos años deberán contemplar este aspecto. Se lleva a cabo un estudio de mercado a nivel de una ciudad pequeña como Neiva que pretende predecir su demanda.

El diseño de la planta que se presenta en el documento fue proporcionado directamente por el fabricante al que se le proporcionó la composición química del gas y un porcentaje de la producción del campo. El vendedor entrega un presupuesto que contiene: una descripción de la planta, parámetros técnicos de operación, que se incluye y no se incluye en el precio, tiempo de entrega, entre otros. En base a esta información se realiza el estudio técnico y financiero para determinar el precio de producción y venta del hidrógeno.

1 ESTADO DEL ARTE

1.1 CLASIFICACION DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno se puede generar en una gama de procesos que se diferencian generalmente por su fuente y la cantidad de carbono generado [2]. Para que el hidrógeno desempeñe un rol en los futuros regímenes energéticos, además de ser económicamente viable su producción debe ser lo suficientemente baja en gases contaminantes [3]. Por tal motivo las multinacionales petroleras se han comprometido a generar energía con emisiones netas de GEI (gas de efecto invernadero) equivalentes a cero para el año 2050. El hidrógeno libre de carbono incluyen el hidrógeno azul, e inclusive negro o marrón, siempre y cuando la producción implique la captura y el almacenamiento de carbono (CO₂) [4]. Para diferenciar los tipos de hidrógenos estos se han catalogado en diferentes colores que permite una sencilla identificación [5], [6]. A continuación, se describirá las diferentes clases de hidrógeno que se pueden generar.

- **Hidrógeno gris**

Se produce a partir de combustibles fósiles como el gas natural y el carbón, en donde el carbono generado en el proceso es liberado directamente a la atmosfera. Este hidrógeno es definido según la CertifHy (plataforma de empresas que proponen un certificado de origen para el mercado de hidrógeno en la unión europea), como *“el hidrógeno generado de fuentes no renovables que emiten más de 4.37 kg CO₂ eqv/kgH₂ (36.4 CO₂ eqv/MJ)”*. Se considera que al generar este tipo de hidrógeno las emisiones de GEI son superiores a 10-11 kg CO₂eqv/kg H₂ [5].

- **Hidrógeno azul**

Se produce a partir de combustibles fósiles de la misma manera que el hidrógeno gris con la diferencia que el carbono generado en el proceso es capturado y almacenado, lo cual permite mitigar las emisiones de GEI [7]. El hidrógeno azul es definido como: *“el hidrógeno generado de fuentes no renovables que emite menos de 4,37 kg CO₂eq/kgH₂ (36,4 C /MJ)”* [5], [8]. Este tipo de hidrógeno en términos económicos es más beneficioso y viable para que las industrias dispongan de los combustibles fósiles con emisiones reducidas de CO₂ [3].

- **Hidrógeno verde**

Se genera de fuentes renovables, hoy en día los procesos de producción de hidrógeno verde comprenden la electrólisis del agua y el reformado de vapor de biogás[3]. La definición técnica de este hidrógeno es: *“el hidrógeno generado a partir de fuentes renovables que emite menos de 4,37 kgCO₂eq/ kgH₂ (36,4 CO₂eq/MJ)”*. Desde este punto de vista, el hidrógeno verde debe cumplir con dos requisitos: provenir de fuentes renovables y tener una incidencia ambiental baja. Se debe aclarar que todos los procesos, incluso los que utilizan fuentes limpias, presentan emisiones contaminantes asociadas, ya sea en la etapa de construcción, transporte, operación o desmontaje del complejo donde se obtiene [5].

- **Hidrógeno turquesa**

Se obtiene por la descomposición térmica del metano, principalmente por pirólisis. Este proceso genera hidrógeno y carbono sólido el cual es fácil procesarlo, por lo que presenta menores afectaciones al medio ambiente[7], [9]. Dado que el carbono sólido es más fácil de almacenar, además de presentar menor huella de carbono se puede tener ganancias adicionales con la venta para diferentes aplicaciones[10].

- **Hidrógeno amarillo.**

Se obtiene a partir de la electrolisis del agua, aplicando electricidad de la red eléctrica en el proceso. La electricidad se toma de diferentes fuentes, tal como los combustibles fósiles o energías renovables. Las emisiones de CO₂ van a variar dependiendo de fuente de energía de la red. Sin embargo, algunos autores lo han catalogado como el hidrógeno producido por la energía solar, pero esa designación se está volviendo inadecuada[10].

- **Hidrógeno negro y marrón.**

Estos dos tipos de hidrógeno se producen a partir de carbón de lignito (marrón) y bituminoso (negro). En efecto, este hidrógeno es considerado uno de los más contaminantes, genera alrededor de 20 kg de CO₂ por kg de hidrógeno producido. Esta clase de hidrógeno es muy utilizado en países que tienen grandes reservas de carbón como China, debido a los altos costos del gas natural[10].

- **Hidrógeno blanco.**

Hace referencia al hidrógeno producido de manera natural y que se encuentra de manera libre en la naturaleza. Este hidrógeno se puede encontrar en capas de la corteza continental, en la profundidad de la corteza oceánica, geiseres, gases volcánicos y sistemas hidrotermales. En efecto no se tiene claridad cual es el proceso para que este hidrógeno se genere[10].

- **Hidrógeno púrpura.**

Se produce a través de la electrólisis del agua, aplicando electricidad de una planta nuclear. Este hidrógeno no está promovida en las estrategias de la Unión Europea, por lo contrario puede ser una alternativa para países como Rusia y China[9], [10].

1.2 PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno es el elemento químico más simple y pequeño, consta de un protón y un electrón. Por su sencillez estructural, es el más abundante del universo, y es el componente de mayor concentración en estrellas y planetas gaseosos [5]. Sin embargo, a pesar de su abundancia, el hidrógeno no se puede hallar de forma libre en la tierra, dado que se encuentra combinado con otros elementos, como el agua e hidrocarburos, entre otros. Por tal motivo, se deben implementar tecnologías que permita separarlo eficientemente de los componentes con los que se encuentra enlazados [5], [11], [12]. El hidrógeno es un gas incoloro, insípido e inodoro, lo que dificulta su detección. Posee un considerable valor de energía por unidad de masa (densidad energética), es un gas muy ligero, con una densidad de solo 0.09 kg/m³, por lo cual dificulta almacenarlo en una cantidad mísica considerable en un volumen razonable, al mismo tiempo presenta una alta difusividad y baja viscosidad en condiciones atmosféricas en comparación con el metano y el aire [5], [13], [14]. En la Tabla 1 se resaltan las principales propiedades del hidrógeno.

Propiedades del hidrógeno	Valor	Unidades	Referencia
Masa molecular	2.016	g/mol	[15]–[19]
Factor acéntrico	-0,215		[20]
Presión de vapor @ 21°k	101.283	kPa	[21]
Densidad de vapor @ 273°k - 101.325 kPa	0.08987	kg/m ³	[18], [22]
Densidad liquido @ 14.15°k - 101.325 kPa	708	kg/m ³	[18]
Densidad solida @ 14°K 101.325 kPa	858	kg/m ³	[18]

Gravedad específica @ 0°C - 1 atm	0.0696		[21]
temperatura de ebullición 101.325 kPa	20	K	[19], [23]
Temperatura de fusión	14	K	[23]
Temperatura crítica	33.2	°K	[13], [18]–[21]
Presión crítica	1296.212	kPa,abs	[18], [19], [21]
Densidad crítica	30.12	kg/m ³	[21], [22]
Punto triple a 7.042 kPa, abs	-259.3	°C	[21], [22]
Difusividad molecular en el aire	6.1*10 ⁻⁵	m ² /s	[13], [14], [16], [20], [21], [23], [24]
Poder calorífico superior en masa	141.8	MJ/kg	[13], [14], [16], [17], [20]–[22], [24]
Poder calorífico inferior en masa	120	MJ/kg	[13], [14], [16], [17], [20]–[22], [24]
Poder calorífico superior en volumen	13	MJ/m ³	[13], [20], [21]
Poder calorífico inferior en volumen	11	MJ/m ³	[13], [20], [21]
Límite de inflamabilidad (en el aire)	4-75	%	[13], [14], [24], [15]–[17], [19]–[23]
Límite de detonabilidad (vol % en el aire)	18.2-58.9	%	[13]–[15], [17], [19]–[21]
Energía mínima de ignición	0.02	mJ	[14]–[16], [19], [24]
Temperatura de ignición	858	K	[14], [15], [23], [24]
Temperatura de la llama en el aire	1800	K	[13], [20], [21]
Cp	14.34	kJ/kg°C	[18], [21]
Cv	10.12	kJ/kg°C	[21]
Viscosidad del gas diluido @ 299°k	9*10 ⁻⁶	Pa*s	[13]
Índice de oxígeno limitante	5.0	Vol%	[13], [14]
Relación de calores específicos (Cp/Cv)	1.42		[21]

Tabla 1. Principales propiedades del hidrógeno

El hidrógeno presenta una temperatura de ignición baja y una rápida velocidad de combustión, como consecuencia puede producirse una ignición espontánea si encuentra chispas o zonas calientes. Asimismo, es un combustible que genera energía sin emisiones de carbono y presenta un contenido de energía en función de la masa superior que cualquier otro combustible [11], [25]. En la Tabla 2 se hace una comparación de las propiedades del hidrógeno con el metano. Por otra parte, el hidrógeno tiene la capacidad de filtrarse a través de tanques o tuberías debido a su pequeño tamaño, lo que ocasiona el deterioro mecánico del material (fragilización por hidrógeno) hasta el punto de provocar fugas durante su transporte, almacenamiento y cualquier aplicación, en consecuencia, se manejan sensores que son fundamentales para tener un monitoreo permanente. Al tener buenas propiedades como combustible y explosiva es necesario mantener ciertos parámetros de seguridad y un control constante durante todas las aplicaciones relacionada con este elemento [21], [26].

Propiedad	Hidrógeno (H ₂)	Metano (CH ₄)	Unidad	Referencia
Masa molar	2.02	16.04	g/mol	[13], [15], [16], [21]
Densidad gas	0.08376	0.65119	kg/m ³	[15]
Densidad de líquido	71	422	g/L	[15]
Presión crítica	13.15	45.4	Bar	[13]

Temperatura crítica	33.2	190.65	K	[13]
Punto de ebullición normal	20	111	K	[15]
Relación de calor específico (C_p/C_v)	1.4	1.31	-	[13]
Solubilidad en agua	0.0016	0.025	kg/m ³	[13]
Difusividad molecular en el aire	$6.1 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	m ² /s	[13]
Viscosidad del gas diluido a T=299K	$9 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	Pa*s	[13]
Temperatura de autoignición	858	813	K	[15]
Energía mínima de ignición	0.02	0.29	J	[15]
Temperatura máxima de llama	1800	1495	K	[13]
Límite de inflamabilidad en el aire	4-75	5-15	Vol%	[13], [15], [16]
Límite de explosividad en el aire	18.3-59.0	6.3-13.5	Vol%	[13], [15]
Poder calorífico superior en masa (HHV)	141.9	55.5	MJ/kg	[11], [13], [16], [27]
Poder calorífico inferior en masa (LHV)	119.9	50	MJ/kg	
Poder calorífico superior en volumen (HHV)	13	39	MJ/m ³	[16]
Poder calorífico inferior en volumen (LHV)	11	35	MJ/m ³	
Relación estequiométrica aire combustible	34.2	17.1	kg/kg	[16]
Relación estequiométrica aire combustible	2.387	9.547	kmol/kmol	

Tabla 2. Comparación propiedades del hidrógeno y el metano

1.3 METODOS DE PRODUCCIÓN

Las necesidades energéticas siguen creciendo a escala mundial. Los problemas ambientales están empujando a los países a explorar fuentes de energía renovable. El crecimiento demográfico y los avances tecnológicos exigen cada vez mayores recursos energéticos que son necesarios para la creación y mantenimiento de las industrias, facilita el comercio y los servicios, simplifica los sistemas de comunicación y transporte, y es muy importante para la economía de cada país ya que implica crecimiento económico y desarrollo[28].

El modelo energético actual se basa casi fundamentalmente en el uso de energías no renovables como el petróleo, el gas, el carbón y las energías leñosas. Las reservas de energía fósil son limitadas y contaminantes. En los últimos años, muchos países han consolidado sus servicios públicos y también han visto una mayor participación del sector privado en la generación, transmisión o distribución de electricidad. En el pasado, la combinación de generación de energía de un país estaba determinada principalmente por la opción financiera de menor costo. Como evidencia de los riesgos de suministrar electricidad desde economías dominadas por una sola fuente de energía, los países han comenzado a reconocer la necesidad de diversificar su combinación de generación de electricidad [29].

La capacidad instalada para energía renovable ha crecido rápidamente durante la última década en todo el mundo; no obstante, en el balance de la generación total de energía su porcentaje ha

disminuido. Si bien el crecimiento se ha marcado principalmente en los países desarrollados, es alentador ver que los países en desarrollo también han adoptado la energía renovable como parte integral de este crecimiento [30].

Así mismo, para numerosos países del mundo es la segunda fuente de energía más importante detrás de la electricidad [17]. A pesar de no obtener hidrógeno directamente del entorno, del mismo modo que sucede con la energía eléctrica, este debe producirse, para ello es necesario separarlo de los compuestos con los que forma parte[31]. Así mismo para producirlo se deben aplicar diversas tecnologías y materias primas, incluidos los recursos no renovables, principalmente los combustibles fósiles como: el gas natural, petróleo y carbón, y recursos renovables como: la biomasa y el agua a través de la electrólisis empleando electricidad producida por fuentes de energías renovables como (luz solar, viento, agua, energía nuclear, entre otros), ver en la Fig. 1 [17], [32], [33]. Como resultado ha conllevado a que sea utilizado en diferentes sectores entre ellos la energía, fabricación de productos químicos, producción de amoníaco, transporte, calefacción; y a su vez asume una participación clave en la transformación y la seguridad energética [1], [34], [35]. Es posible que en un futuro próximo este elemento remplace a los combustibles fósiles en todas las aplicaciones que hoy en día son utilizadas, principalmente en el transporte, esto brindaría beneficios inminentes en términos de reducción de la contaminación y un ambiente más limpio [32].

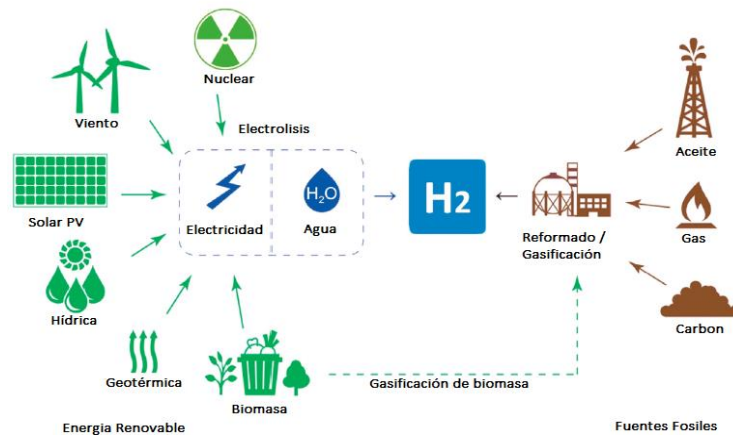


Fig. 1 Fuentes obtención de hidrógeno. Adaptado de [36]

Existe una gran variedad de técnicas para la producción de hidrógeno, incluidas rutas termoquímicas, electroquímicas, fotoquímicas y biológicas [37]. Los métodos más empleados son: el reformado de metano con vapor (SMR) y la electrólisis del agua. Los combustibles fósiles aportan el 96 % de los precursores para la producción total de hidrógeno en el mundo, donde el metano, los hidrocarburos pesados (la nafta) y los sólidos (el carbón) equivalen a una producción del 48%, 30% y 18%, respectivamente, mientras que la electrólisis solo abarca el 4% de la producción, como se puede observar en la Fig. 2[38], [39].

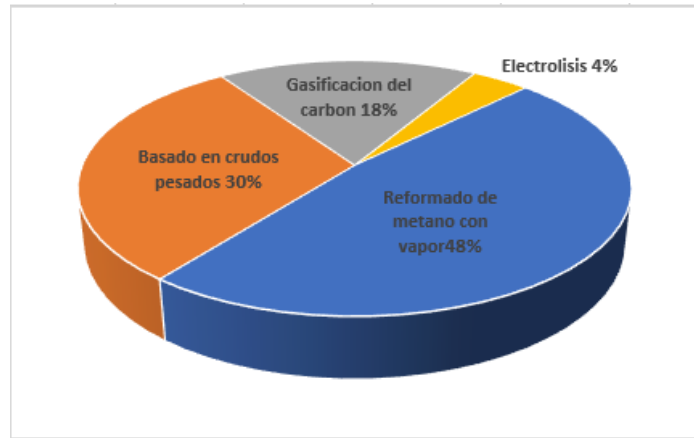


Fig. 2 Producción mundial de hidrógeno según la materia prima. Adaptado de [40], [41].

1.3.1 HIDRÓGENO APARTIR DE FUENTES RENOVABLES

Los hidrocarburos son en la actualidad la principal materia prima utilizada para la producción de hidrógeno. Debido a su escasez y al representar una amenaza al medio ambiente se está optando por la generación a partir de energías renovables. Pero la exigencia de implementar tecnologías renovables pronto será necesario [27]. Dado que el hidrógeno no es una fuente de energía, sino un vector energético, este puede originarse de otras fuentes, como la biomasa y agua. [39]. Existen diversas vías para la producción de hidrógeno mediante fuentes de recursos renovables (ver Fig. 3).

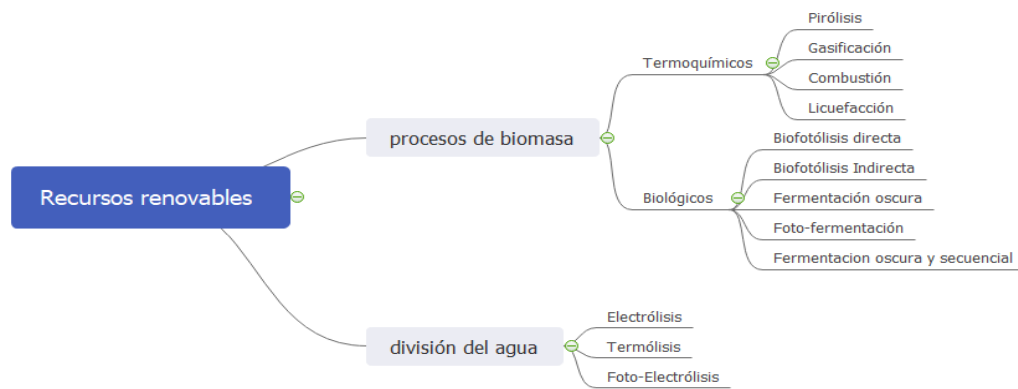


Fig. 3 Producción de hidrógeno a partir de recursos renovables. Adaptado de [27]

1.3.1.1 PROCESOS DE BIOMASA

Entre los recursos de energía renovables, la biomasa ha sido el vector de energía más antiguo empleado por el hombre que actualmente se sigue aplicando [42]. La biomasa es una fuente renovable de energía primaria procedente de desechos vegetales, animales, residuos de cultivos, restos de comida, algas, desechos sólidos municipales, residuos de madera, residuos forestales, césped, residuos industriales, entre otros [27], [43]. Existen dos procesos para la producción de hidrógeno a partir de la biomasa; los procesos termoquímicos y los procesos biológicos, ver Fig. 3 [32], [39], [43]. La tecnología termoquímica involucra especialmente pirólisis, gasificación, combustión y licuefacción. Los procesos biológicos implican la biofotólisis directa e indirecta, la fermentación oscura, la foto fermentación, la fermentación oscura y secuencial. Los métodos biológicos son más

benignos con el medio ambiente y necesitan menos energía, ya que operan a condiciones moderadas, y proveen tasas y rendimientos inferiores ($\text{mol H}_2/\text{mol}$ de materia prima) de hidrógeno en función de las fuentes utilizadas. Por otro lado, los procesos termoquímicos son mucho más rápidos y ofrecen una mayor efectividad estequiométrica de hidrógeno, siendo la gasificación una de las técnicas más prometedoras [27].

1.3.1.2 PROCESOS DE DIVISION DEL AGUA

El agua es uno de los elementos más abundantes e inagotables del planeta y puede ser utilizado para producir hidrógeno a través de métodos de separación del agua como la electrólisis, la termólisis y la foto-electrólisis [27], [39], [43]. Esta producción se da a partir de diversos intermediarios naturales, como la energía solar, la energía hidroeléctrica, la energía geotérmica, la energía eólica y la energía nuclear [38]. La electrólisis es un proceso electroquímico que separa las moléculas de agua en oxígeno e hidrógeno aplicando electricidad [32].

La electrólisis utiliza electricidad para descomponer un compuesto químico en sus elementos constituyentes. En este proceso, los iones cargados positiva y negativamente en un líquido conductor (electrolito) se mueven hacia los polos opuestos (ánodo y cátodo) de una fuente de corriente eléctrica externa. Esto provoca que los iones se reduzcan o se oxiden, dependiendo del electrodo en el que se encuentren, y se depositen en el electrodo correspondiente. Como resultado, se produce una separación física y química de los componentes del compuesto original [27]. La electrólisis se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, desde la producción de metales hasta la generación de hidrógeno y la purificación de agua [27].

La termólisis del agua es una reacción química que implica la ruptura de las moléculas de agua (H_2O) en sus elementos constituyentes, hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2), a través de la aplicación de calor, consecuencia de alta energía libre de Gibbs. En condiciones estándar de temperatura y presión, la termólisis del agua requiere una gran cantidad de energía (específicamente, 286 kJ/mol de H_2), por lo que no es una forma práctica de obtener hidrógeno. En cambio, se utilizan otros métodos, como la electrólisis del agua o la reforma de hidrocarburos, para producir hidrógeno de manera más eficiente [27], [43].

La foto-electrólisis es un proceso que implica la disociación de moléculas en sus componentes mediante la absorción de fotones de luz. En la foto-electrólisis del agua se utiliza la energía de la luz para descomponer las moléculas de agua en sus componentes, hidrógeno y oxígeno, mediante la generación de pares electrón-hueco en un material semiconductor. La energía de la luz es absorbida por el material, creando los pares electrón-hueco, que pueden separarse por un campo eléctrico y provocar la disociación del agua en sus componentes. Este proceso es una forma de obtener hidrógeno y oxígeno mediante la energía solar y es una posible alternativa para la producción de hidrógeno limpia y renovable [27].

1.3.2 HIDRÓGENO APARTIR DE FUENTES NO-RENOVABLES

Existen varias tecnologías para producir hidrógeno a partir de combustibles fósiles. Las principales son: el reformado con vapor y la pirólisis de hidrocarburos. Estas tecnologías son las más desarrolladas y utilizadas, por lo que satisfacen casi toda la demanda de hidrógeno [27]. Dado que en estos procesos se genera dióxido de carbono como subproducto, este compuesto por lo general debe ser secuestrado y almacenado, siempre y cuando se pretenda garantizar una producción sostenible [31]. A continuación, se presentan las diferentes tecnologías para la producción de hidrógeno utilizando el metano.

1.3.2.1 PIROLISIS DE METANO

La pirolisis del metano (también conocida como craqueo de metano), es una técnica para la obtención de hidrógeno con emisiones de GEI (gas de efecto invernadero) potencialmente bajas, este es un proceso que implica la descomposición del metano en sus componentes primordiales, hidrógeno y carbono en estado sólido [35], [44], [45]. La descomposición del metano se efectúa en un ambiente libre de oxígeno y agua, por tal motivo no se genera óxidos de carbono (CO , CO_2), evitando la necesidad de procesos posteriores como proceso de desplazamiento gas-agua (WGS siglas en inglés), por lo tanto, este proceso es menos complejo y se reducen gastos operativos en comparación con el método de reformado [7], [45], como se puede ver en la Fig. 4

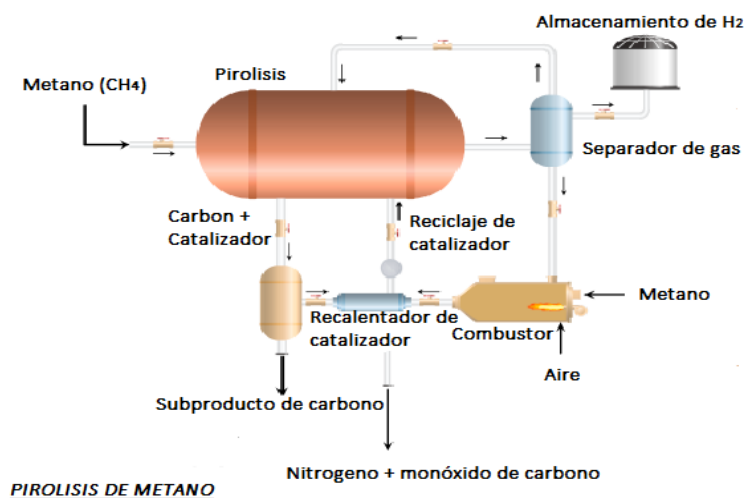


Fig. 4 Proceso de descomposición del metano. Adaptado de [46]

La descomposición del metano es una reacción relativamente endotérmica. En la pirolisis, el requerimiento de energía por mol de hidrógeno producido es de 37.8 KJ/mol H_2 , mientras que en el proceso SMR se requieren 63 KJ/mol H_2 , y para la electrolisis de agua se necesitan 286 KJ/mol H_2 [44], [47]. El metano puede descomponerse de dos maneras; térmica o termo catalíticamente (catalítica/no catalítica) [48], [49]. El metano es una molécula muy estable dado que los enlaces entre el carbono y el hidrogeno (C-H) son fuertes y a la simetría de su estructura molecular. En el proceso no catalítico se necesitan temperaturas superiores a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, para que el metano pueda descomponerse y logre obtener un rendimiento razonable. Sin embargo, el proceso de pirolisis a estas condiciones consume mucha energía, por tal razón, se han implementado diferentes tipos de catalizadores para poder reducir la temperatura de descomposición [48], [50]. En el proceso catalítico incluyen: catalizadores metálicos (Ni, Fe, CO) y no metálicos principalmente materiales de carbono (carbón activado, carbón negro). Los principales dificultades asociados con el uso de catalizadores metálicos se deben a su rápida desactivación y las dificultades con la separación metal-carbono, por tal motivo, la aplicación de catalizadores a base de carbono brinda ciertas ventajas sobre los catalizadores metálicos debido a su disponibilidad, durabilidad y bajo costo [50], [51].

Para poder cumplir con el requerimiento energético para el proceso de pirolisis de metano se han desarrollado tres mecanismos ver Fig. 5. En la primera opción (A), la fuente de calor se halla dentro de la zona de reacción como: un tubo de calor, un intercambiador de calor o un quemador catalítico tubular que utiliza gas natural (GN) o una parte del de hidrógeno producido como combustible. La segunda opción (B) el calor del proceso se introduce en el reactor a través de partículas de catalizador calentadas de manera semejante al fluido catalítico de procesos de craqueo o fluido de coquización; este mecanismo emplea dos recipientes fluido-sólido: un reactor y un calentador con partículas de catalizador que se mueven entre los recipientes en un estado fluidizado. En la tercera alternativa (C)

se provee calor al reactor con una cantidad relativamente pequeña de oxígeno junto con el metano para generar el calor necesario que lleva a cabo la reacción de descomposición. Este proceso es semejante al proceso de oxidación parcial (POX), con la diferencia que se emplea de 2 a 3 veces menos O₂ ya que la reacción no se convierte en gas de síntesis como producto final [47], [50], [52].

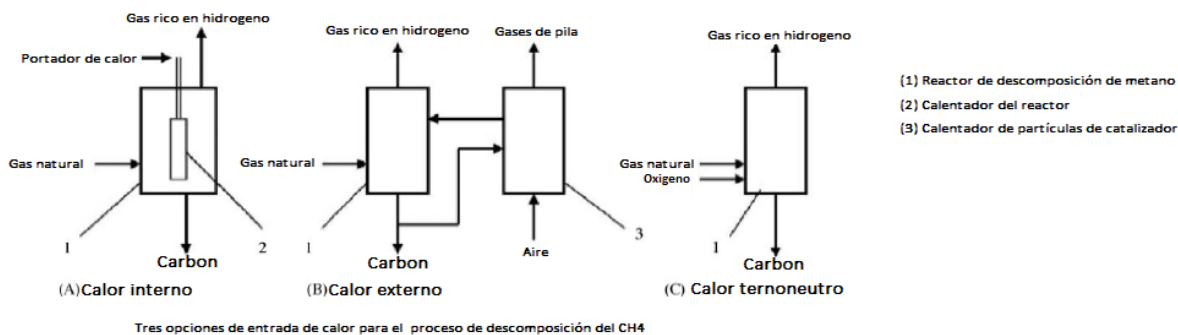
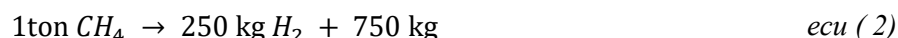
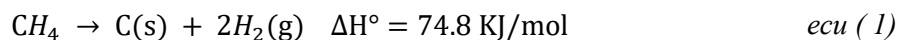


Fig. 5 Procesos de descomposición del metano. Elaboración propia basado en [47], [52].

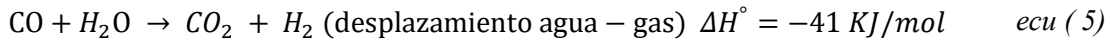
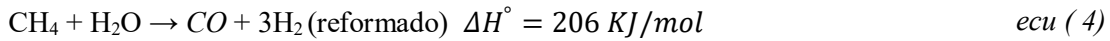
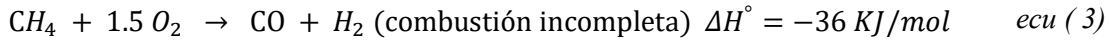
Las emisiones producidas en la pirolisis son 6.1 kg CO₂-eq/kg H₂, mientras que para el proceso SMR es 13.7 kg CO₂ eq/kg de hidrógeno producido, por lo cual este proceso es el más ecológico para la producción de hidrógeno, ya que presenta el menor impacto ambiental y menores emisiones de CO₂ [35], [53]. La descomposición del metano genera una mol de C y dos moles de H₂ ver ecu (1) y en el marco de balances de masas, el carbón es un resultado principal de la pirolisis de metano según la ecu (2)[54]. El carbón sólido tiene aplicabilidad industrial como aditivos para polímeros (llantas), pigmentos, filamentos y electrodos, por lo tanto, podría venderse para generar ingresos adicionales cuando se produce hidrógeno a una escala relativamente pequeña. Sin embargo, una aplicación a gran escala del proceso sobrepasaría los volúmenes de mercado enormemente, y el carbono tendría que ser almacenado, ya que no existen mercados establecidos para grandes cantidades de carbono [44], [55], [56].



1.3.2.2 REFORMADO AUTO-TERMICO DE METANO (ATR)

El reformado autotérmico (ATR) es un método ampliamente utilizado en la industria petroquímica y en refinerías de petróleo para convertir gas natural en gas de síntesis. Esta tecnología permite llevar a cabo tanto la oxidación parcial (POX) como el reformado de metano con vapor (SMR) en un mismo reactor, lo que permite que ambas reacciones ocurran simultáneamente [57], [58].

La expresión autotérmico determina el intercambio de calor entre las reacciones exotérmicas de la oxidación parcial así como las endotérmicas del reformado de metano con vapor, el sistema es adiabático por la existencia de oxígeno en el interior del reactor, de esta forma, el calor necesario para el proceso SMR es proporcionado de la reacción POX, por lo cual genera un incremento en la producción de hidrógeno[27], [59], [60]. Las reacciones que se producen el proceso ATR se ven en las ecu (3), ecu (4), ecu (5).



El reactor ATR contiene un quemador, una cámara de combustión y un lecho catalítico. Todos estos elementos están ubicados en un recipiente de acero con revestimiento refractario. El reactor tiene dos zonas de reacción, una zona de combustión y la zona de reformado (ver Fig. 6) [57], [60]–[62]. El metano, el vapor y el oxígeno se introducen en la zona de combustión donde tiene lugar la oxidación parcial. El metano no convertido continúa a través del extremo del reactor donde se producen las reacciones SMR. La reacción cambio de agua-gas (WGS) se da en el lecho catalizador. Como resultado, la temperatura de salida del gas de síntesis varía entre 950 °C y 1050 °C. La relación de gas H₂/CO₂ es de 2/1. El gas originado se remite a la unidad de purificación de gas (o unidad de amina), donde el óxido de carbono se retira del gas rico en hidrógeno, inmediatamente el gas pasa por una unidad de adsorción por cambio de presión (PSA), allí el 90% del hidrógeno se recupera con una pureza del 99,9% [60], [63]–[65].

El reformado autotérmico no es una técnica muy utilizada para la obtención de H₂, debido a los altos precios de inversión para la separación de oxígeno del aire. Se dispone de una unidad de separación de aire (ASU) para evitar la contaminación del N₂ en el proceso, por tal motivo el reformador ATR es empleado aguas abajo de un reformador de vapor. Estos reformadores tienen el beneficio de no necesitar quemadores externos y de ser más simples que los SMR, pero exhiben niveles de eficiencia menores de 65 a 75% así como sus condiciones de operación que son de 850-1000°C y 20-100 bar (2000 a 10000 kPa) [62], [66], [67].

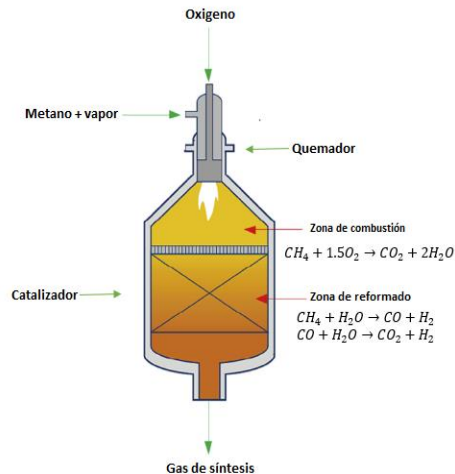


Fig. 6 Reactor autotérmico. Adaptado de [57], [68]

1.3.2.3 OXIDACION PARCIAL (POX)

La oxidación parcial (POX), es un proceso que implica una oxidación incompleta de un hidrocarburo, donde se quema parcialmente una mezcla de combustible y oxígeno puro (O₂) en un reformador de alta temperatura para genera gas de síntesis rico en hidrógeno, de acuerdo con la ecu (3). La reacción es exotérmica con una entalpía estándar de -36 kJ/mol, evitando que se utilicen quemadores externos, permitiendo que los reactores sean más compactos disminuyendo costó de energía de un 10 a 15 % [26], [69]. El proceso POX se usa comúnmente para la gasificación del petróleo pesado, pero todos los hidrocarburos se pueden utilizarse como materias primas en este proceso; sin embargo, se requiere

una costosa unidad de separación de aire que suministra oxígeno puro al reactor. La oxidación parcial se puede realizar con o sin catalizador [62], [70]. En el caso de la oxidación parcial no catalítica (POX), sus temperaturas de operación se encuentran en un rango de 1150 a 1500 °C y presiones entre 25 y 80 bar (2500 a 8000 kPa). Para el proceso catalítico (CPOX), las temperaturas y presiones son más bajas entre 780-900°C y presiones de 25 a 35 atm (2533.13 a 3546.38 kPa). Su desarrollo se basa en la implementación de catalizadores que favorezcan la relación exotérmica. La presencia de catalizadores logra disminuir considerablemente la temperatura del proceso además de mejorar la selectividad del producto[41], [71]. Los catalizadores más empleados en la oxidación parcial son parecidos a los del reformado de metano con vapor (SMR), tal es el caso de los del metales de transición (Ni, Co y Fe), metales nobles y óxidos de perovskita [72].

Los reactores para el proceso no catalítico son recipientes a presión abierto con revestimiento refractario. Dado que la formación de hollín puede ocurrir en el efluente, es necesario eliminarlo con el uso de depuradores[60], [65]. El hidrógeno generado se envía al reactor de cambio de agua-gas (WGS) ecu (5) y luego pasa a una unidad de purificación, Fig. 7. En comparación con el proceso de reformado de metano con vapor, la eficiencia del proceso POX es baja, además, el costo de operación es bastante alto debido al consumo de enormes volúmenes de oxígeno puro, por otra parte existe una advertencia sobre el peligro inherente al proceso, debido a que los dos reactivos (CH₄ y O₂) pueden inducir a una explosión si la reacción no se realiza con precisión [69], [73]. Por otra parte la relación de gas de síntesis (H₂/CO) que se genera el proceso POX esta alrededor de 2:1, pero la relación verdadera es de 1.8 (62% H₂, 35% CO y 3% CO₂)[63].

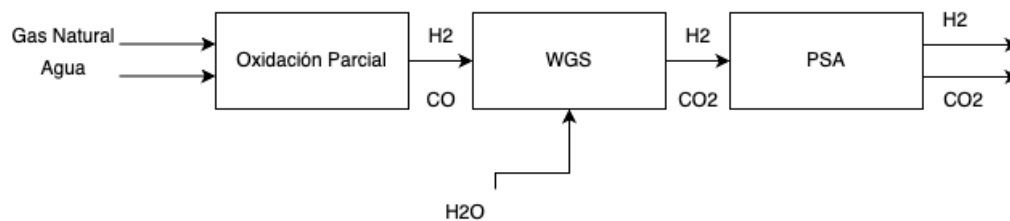


Fig. 7 Proceso POX para producción de hidrógeno. Adaptado de[40]

1.3.2.4 REFORMADO DE METANO CON VAPOR (SMR)

El reformado de vapor de hidrocarburos, gas natural y especialmente metano, es el proceso más utilizado y económico para la producción de hidrógeno [74]. La producción de hidrógeno a través de SMR ha sido estudiada desde 1930 en Estados Unidos de América [40].

La producción de hidrógeno mediante esta técnica se compone de 4 etapas: acondicionamiento del gas, reformado de metano con vapor, reacción water gas shift y separación o purificación del hidrógeno. En la etapa de acondicionamiento del gas se le extraen componentes no deseados hasta lograr concentraciones superiores al 95% de CH₄, luego se comprime entre 3 a 25 bar (300 a 250 kPa) y se eleva su temperatura cerca de los 700 °C. En el caso de operar el equipo con gas natural se omite este paso, no obstante, se debe garantizar las condiciones de presión y temperaturas mencionadas antes del paso siguiente.

En la segunda etapa el gas entra al reformador en donde se lleva a cabo la reacción de reformado de metano con agua ecu (4) (esta reacción se ve favorecida a bajas presiones y elevadas temperaturas [75]) en presencia de un catalizador que en la mayoría de las aplicaciones es soportado en Nickel, para llevar a cabo el proceso es necesario mantener un intervalo de temperatura entre 700-900°C debido a que la reacción es muy endotérmica y así generar gas de síntesis (CO, H₂). El proceso SMR opera a elevadas temperaturas y baja velocidad debido a una lenta cinética, esto no es conveniente

para un proceso que conlleve ciclos de trabajo transitorios, aun así, este método produce el mayor rendimiento si se compara con los procesos de oxidación parcial y reformado autotérmico[76].

El tercer paso se incrementa más la producción de hidrógeno, esto se logra en un equipo donde se lleva a cabo la reacción de desplazamiento agua- gas (WGS, siglas en inglés) ecu (5) en presencia de un catalizador diseñado para tal fin.

El último paso consiste en la separación de los gases obtenidos en el WGS en una unidad que funciona bajo el principio de adsorción por cambios de presión, en plantas convencionales para generar hidrógeno se utiliza depuración con aminas. Aquí se busca lograr que el hidrógeno tenga una pureza de 99.999% para poder ser comercializado [77]–[81]. La Fig. 8 se puede ver a grandes rasgos los pasos requeridos para lograr el proceso de SMR. La complejidad de la producción de hidrógeno por este método radica en el uso de varias unidades que operan a condiciones muy distintas, limitando de esta manera los proyectos a pequeña escala[82].

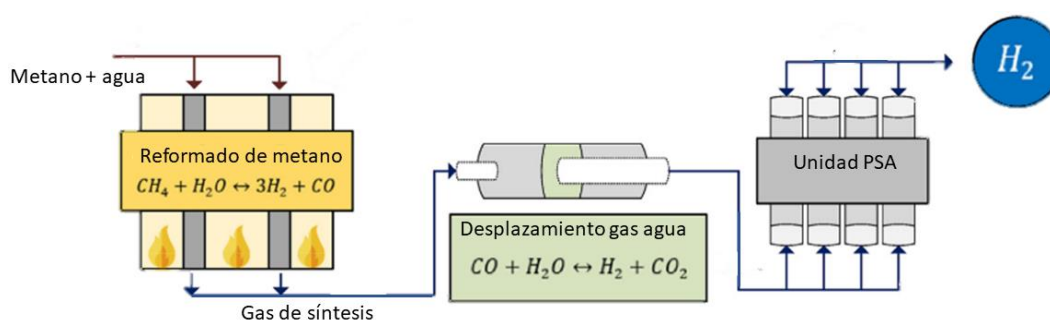


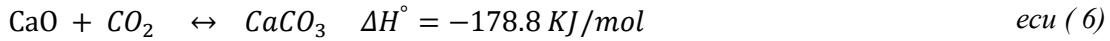
Fig. 8 Esquema reformado de metano con vapor. Adaptado de [83].

Con el fin de mejorar la eficiencia del reformado de vapor con metano para lograr un aporte energético reducido, se han desarrollado tecnologías avanzadas en las que se incluyen: SRM mejorado con sorbente (SESRM), SRM oxidativo (OSRM), SRM con proceso de bucle químico, SMR foto catalítico, pila de combustible de oxido solido (SOFC), SRM seco; No obstante, falta un análisis más profundo de estas técnicas recientes [84].

1.3.2.4.1 REFORMADO DE METANO CON VAPOR MEJORADO CON SORBENTES (SE-SRM)

En el SE-SMR las reacciones de reformado de vapor ecu (4) y la reacción de cambio gas-agua ecu (5) se dan simultáneamente con la separación de CO_2 en presencia de un catalizador de reformado mezclado con un sorbente de CO_2 [41]. El reformado de metano con vapor mejorado por sorción (SE-SRM) es un proceso SMR con la diferencia que el CO_2 se captura in situ (dentro del reactor) con la ayuda de un sorbente solido a alta temperatura que permite la producción de H_2 de alta pureza. Una vez el sorbente está saturado o antes de su saturación se regenera para extraer de él CO_2 en altas concentraciones para ser usado en otras actividades o almacenarlo [85].

Las reacciones ya mencionadas y la sorción química del CO_2 se llevan a cabo en presencia de un catalizador y un sorbente granular, todo esto ocurre al tiempo y en un mismo equipo[86]; El objetivo de capturar el CO_2 de la reacción es desplazar el equilibrio termodinámico hacia la formación de productos (principio de Le chatelier) para poder producir hidrógeno en mayores cantidades y con mayor grado de pureza [87]–[89]. En comparación con el SMR el SE-SMR produce una mayor cantidad de H_2 con mayor pureza a menores temperaturas [90]. Dado que las reacciones tienen lugar en el mismo reactor, la energía liberada por el cambio gas-agua exotérmico y la reacción de carbonatación ecu (6) equilibra la energía requerida para dar inicio al reformado endotérmico, no haciendo necesario el uso de energía adicional para iniciar la reacción SMR [91].



El sorbente más usado para el SE-SMR es el CaO, ya que, tiene la capacidad de capturar repetidamente CO₂ a través de ciclos consecutivos de carbonatación de CaO y calcinación de CaCO₃, pero, lamentablemente los granos de CaO sufren una fuerte reducción en la capacidad de captura CO₂ después de varios ciclos de carbonatación-calcinación [92]. La pérdida en la capacidad de sorción de CO₂ está relacionada con un aumento en el tamaño de los granos de CaO y la formación de una capa de CaCO₃ en la superficie del sorbente reduciendo así la tasa de adsorción de CO₂ e impidiendo la difusión de este en estado sólido, reduciendo la captura de CO₂ en múltiples ciclos. para aumentar la estabilidad del CaO se han estudiado los efectos de incorporar diferentes iones metálicos al sorbente [85], [93].

Los principales criterios analizados para estimar la potencialidad de un sorbente para SE-SMR son: a) alta velocidad de reacción en el rango de temperatura 450–650°C, b) estabilidad de los rendimientos en relación con su uso en ciclos de producción / regeneración, c) intervalo de baja temperatura entre la carbonatación y la calcinación, d) bajo costo y e) alta capacidad de adsorción [85], [94], [95]. Los sorbentes seleccionados son los que contienen CaO puede ser de forma natural como: piedra caliza calcinada y dolomita; o de forma artificial como: aluminato de calcio con exceso de CaO ya que las condiciones de carbonatación (873-973 K a presión ambiente) son similares a las del procedimiento SMR [86].

La Fig. 9 a, Presenta la de producción de gases de síntesis para el proceso de SMR a distintas temperaturas. La Fig. 9 b, enseña la producción de gas de síntesis para el proceso de SE-SMR a diferentes temperaturas. Se puede observar que para esta técnica a temperaturas entre los 450-500°C se logra una corriente de gas de síntesis con concentraciones de hidrógeno entre el 90-95%. Por el contrario, para el método de SMR al mismo rango de temperatura se obtienen concentraciones de hidrógeno entre el 55-65% de concentración (que no fueron superadas ya que es necesario el proceso de WGS).

Al obtener concentraciones tan altas de hidrógeno a menores temperaturas se pueden ahorrar en costos de diseño y operativos ya que no se requieren unidades de purificación y separación de CO₂ aguas abajo. El mayor desafío de SE-SMR es la producción de calor para el proceso de calcinación sin emitir CO₂ a la atmósfera [90].

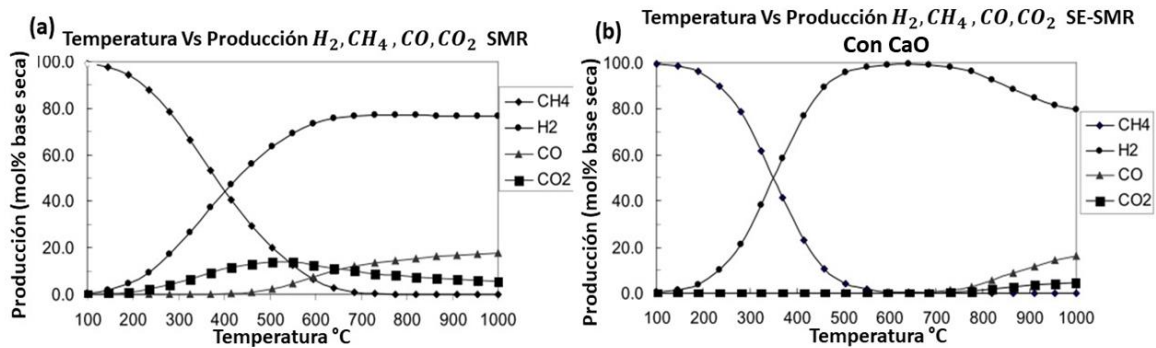


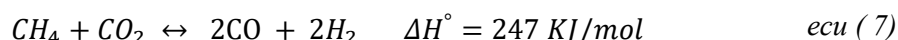
Fig. 9 Producción molar vs temperatura para el proceso de reformado. (a) sin sorbentes. (b) con sorbentes. Adaptado de [96]

La tecnología actual de SMR con baja huella en carbono requiere de equipos de absorción que funcionan gracias soluciones acuosa de aminas para la obtención de hidrógeno libre de carbono y requiere de una serie de reactores con muchas conexiones entre sí y múltiples etapas de SMR que para el método SE-SMR no son necesario haciendo de este un proceso mucho ms sencillo con mayor eficiencia, obtención de CO₂ casi puro y al mismo instante de la producción de H₂ [89], [90].

La técnica SE-SMR se encuentra en su etapa de demostración y desarrollo, aunque todavía no se ha podido solucionar la reducción de la capacidad de adsorción del sorbente con el aumento del número de ciclos además se encuentran muy poco avance a un nivel de escala industrial [85], [88], [96].

1.3.2.4.2 REFORMADO DE METANO SECO (DRM)

El reformado en seco es una alternativa muy prometedora para convertir el CO₂ y CH₄ (GEI) en gas de síntesis [97]–[100]. Esta reacción *ecu (7)* se caracteriza por ser muy endotérmica incluso mayor a la de SMR, requiere temperaturas mayores a 800°C para que se pueda dar una conversión completa y minimizar la formación de carbono, esto se ve reflejado en el alto valor de entalpía positivo para que el proceso pueda ser llevado a cabo [101]–[103]. La naturaleza endotérmica de la reacción (DRM) se debe esencialmente a la mezcla de dos formas estables de carbono, concretamente, el metano y el dióxido de carbono [98].

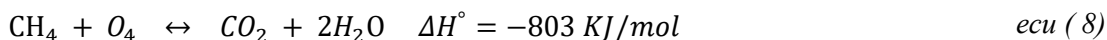


Es muy probable que los catalizadores utilizados para SMR a base de Ni pierdan su capacidad como catalizador debido a la fuerte depositación de carbono, por este motivo se hace necesario el desarrollo de catalizadores específicos para el DMR, los metales del grupo VIII principalmente el Ni, Ru, Rh, Pd, Ir y Pt han mostrado ser eficaces pero los costos de estos metales son muy elevados debido a su disponibilidad [104]. El proceso DRM aún no ha logrado una comercialización notoria en el mercado debido a la falta de catalizadores estables y los que se comercializan actualmente sufren una rápida desactivación debido a la formación de depósitos de carbón [105].

Aunque se han desarrollado avances significativos para el DRM se sabe que este requiere un gran suministro de calor que en su mayoría es obtenido de fuentes fósiles produciendo inevitablemente CO₂. Así mismo se pretende mejorar esta tecnología para obtener elevadas eficiencias energéticas y rendimiento en los catalizadores. Se han propuesto otras tecnologías entre estas se destacan: DRM asistido por plasma, DRM con energía solar, DRM operado por celdas de combustible oxidado sólido, DRM mediante membranas inorgánicas, DRM bucle químico; pero los procesos que más se han investigado son: DRM térmico, DRM asistido por plasma y DRM bucle químico [106].

1.3.2.4.3 REFORMADO DE METANO CON VAPOR OXIDATIVO (OSR)

El reformado de metano con vapor oxidativo se compone de una serie de reacciones (reformado de vapor *ecu (4)*, oxidación parcial *ecu (3)* y combustión de metano *ecu (8)*, la complejidad del proceso aumenta debió a las reacciones de cambio de agua-gas *ecu (5)* y al reformado seco del metano *ecu (7)*), los calores de las reacciones oxidación parcial y combustión del metano son utilizados para la reacción de reformado con vapor endotérmico permitiendo que el proceso sea autosostenible [107]–[109]. El reformado de metano con vapor oxidativo podría ser una reacción autotérmica si se dan las relaciones de presión parcial adecuada de los gases reactivos [110]; por esta razón la presión parcial de los reactivos es ajustable bajo estas condiciones, esto permite que el OSMR sea más eficiente que SMR compuesto de un sistema de calefacción externo [111][112].



Cuando se incorpora oxígeno al catalizador de reformado a base de níquel en presencia de metano y vapor, únicamente la combustión del metano se da cerca de la entrada del lecho del catalizador debido a que la velocidad de reacción de la combustión es mucho mayor que la velocidad de reformado del metano, esto permite que la temperatura del lecho sea más alta en ese lugar y se puedan formar puntos calientes, este es un problema muy común en el OSMR [107], [112]–[114]. Un reactor de lecho fluidizado es ideal para evitar la formación de puntos calientes pero el desgaste de las partículas puede ser un problema serio; otro inconveniente del OSMR es la formación de carbono en el catalizador

que causa una disminución en la eficiencia del catalizador [102],[109]. Por esta razón los catalizadores deberían tener una alta resistencia a la deposición de carbono, especialmente en condiciones de alta presión [111]. Mohammad et al. [116], informan que una solución sólida de NiO-MgO es eficaz para evitar la deposición de carbono en diferentes reacciones de reformado, también investigaron el efecto de la adición de metales nobles como: Pd, Pt y Rh en la solución sólida de NiO-MgO en el reformado de metano oxidativo; encontraron que la adición de Pd a $Ni_{0.2}Mg_{0.8}$ mejoro la reacción de reformado a presión atmosférica comparado con $Ni_{0.2}Mg_{0.8}O$ y Pd/MgO, el agregar Pd incremento la reducción del Ni en $Ni_{0.2}Mg_{0.8}O$

Un tema importante que se debe tener en cuenta es la preparación de los catalizadores puesto que afecta fuertemente la acción del catalizador (formación de puntos calientes) y esto se debe a que diferentes preparaciones pueden producir partículas con diferentes microestructuras bimetalicas [107]. El proceso de OSMR puede convertirse en autotérmico ajustando correctamente la relación molar oxígeno carbono (O/C), a medida que aumenta esta relación molar, se disminuye la producción de hidrógeno por consiguiente se debe encontrar un valor óptimo de esta esta relación para aumentar la producción de H_2 y disminuir la de CO [117].

1.3.2.4.4 REFORMADO DE METANO CON VAPOR BUCLE QUÍMICO (CLSMR)

El reformado de metano con vapor bucle químico (CLSMR) es una novedosa técnica para reformar el metano para la obtención de gas de síntesis y la obtención hidrógeno partir del agua simultáneamente [118]. El proceso en general consta de dos reactores (o pasos) interconectados en donde se llevan las reacciones de: reducción y oxidación (redox) Fig. 10 [119]. Un óxido metálico es usado como agente para transportar el oxígeno y transferirlo del agente oxidante al agente reductor a temperaturas entre 650-1014°C [120], el metano se oxida parcialmente en gas de síntesis por el oxígeno reticulado (forma de red) del transportador de oxígeno (MeO_x), en la tapa de reducción *ecu* (9). El portador de oxígeno reducido (MeO_{x-y}) luego es oxidado con vapor de agua a 400°C en la etapa de oxidación para reponer su oxígeno perdido *ecu* (10), y producir oxígeno para la tapa de reducción [118], [121]–[124].

Como el vapor exhibe un potencial de oxidación más bajo comparado con el aire, ocasiona una oxidación parcial de los óxidos esto conlleva a la adición de un tercer reactor de aire Fig. 11, para recuperar por completo el oxígeno de la red en caso de requerir portadores completamente oxidados para producir gas de síntesis con alto desempeño [125], [126].

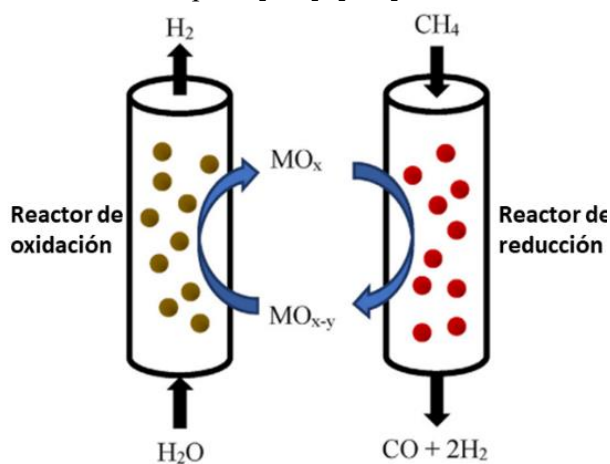
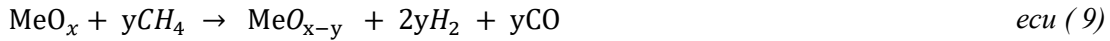


Fig. 10 Reactor de bucle químico. Adaptado de [123]



El transportador de oxígeno es un tema de suma importancia para mejorar el proceso de CLSMR y su rendimiento en gran medida depende de los desarrollos que se tengan de este. Los portadores de oxígeno más adecuados deben poseer una movilidad iónica adecuada para la liberación y absorción de oxígeno, buena selectividad del gas de síntesis, alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, baja deposición de carbono, elevada estabilidad térmica en procesos alternos de reducción-oxidación y propiedades mecánicas superiores a elevadas temperaturas, estos también deben ser económicos y amigables con el medio ambiente [118], [119], [126], [127].

Para que la tecnología CLSMR sea más competitiva es muy importante desarrollar portadores de oxígeno adecuados. Los óxidos de perovskita con estructura ABO_3 se han aplicado debido a sus fuertes propiedades que fueron mencionadas en el apartado anterior. En su estructura A puede ser un catión alcalinotérreo o de tierras raras con un radio iónico grande y B es generalmente un metal de transición con valencia variable y un radio pequeño [118], [123], [126]; entre las variedades de perovskita, LaMnO_3 , es una de las más prometedoras debido a su gran capacidad redox, la movilidad del oxígeno y la estabilidad térmica dentro de la oxidación catalítica. La sustitución parcial de los sitios A y B en los óxidos de perovskita conduce a la formación de anomalías estructurales que favorecen el crecimiento de vacantes de oxígeno [121].

Los óxidos a bases de cerio han presentado una buena actividad en diversas reacciones gracias a sus excelentes propiedades de almacenamiento y liberación de oxígeno además de su alta estabilidad cíclica para reacciones redox, su alto rendimiento se debe a dos factores principalmente: la creación de una solución sólida de Ce-Fe-O y una fuerte interacción entre Fe_2O_3 y CeO_2 [119], [128].

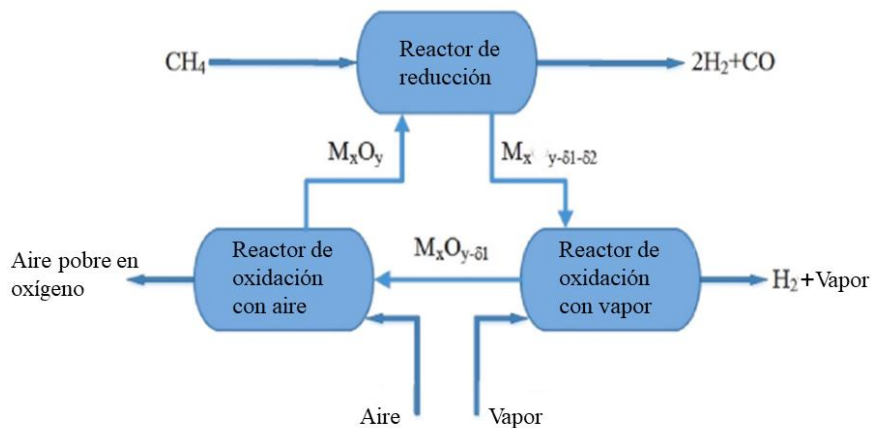


Fig. 11 Proceso CLSMR con tres reactores. Adaptado de [126].

1.3.2.4.5 REFORMADO DE METANO CON VAPOR FOTOCATALITICO (PSMR)

El reformado de metano con vapor foto catalítico consiste en una reacción foto catalítica (reacción catalítica que implica la absorción de luz), que convierte la energía de la luz en energía química [129]. Se ha logrado demostrar que las reacciones foto catalíticas pueden promover el desarrollo de reacciones termodinámicamente difíciles como el reformado mediante la ayuda de la luz solar como fuente energía y por lo tanto la reacción puede darse incluso a temperatura ambiente [130]. La reacción de reformado es una reacción termodinámicamente difícil (requiere una gran cantidad de energía) con un gran cambio de energía de Gibbs ($\Delta^{\circ}G > 0$, "reacción endergónica"), por esta razón se requiere energía para que la reacción pueda continuar incluso en presencia de un catalizador [131].

Las reacciones fotoquímicas se producen a bajas temperaturas gracias a que la energía fotónica puede superar la energía de activación de la reacción, pero no es lo suficientemente elevada para romper directamente los enlaces C-H. En PSMR los semiconductores son utilizados como fotocatalizadores. La reacción da comienzo por la absorción de fotones con energía mayor o igual que la banda prohibida del semiconductor (*mínimo de energía necesario para estimular un electrón desde su estado ligado a un estado libre que facilita la conducción*), que fomenta el paso de electrones de la banda de valencia (VB, *ocupada por los electrones de valencia de los átomos ubicados en la último nivel energético, encargados de formar enlaces entre átomos, pero no participan en la conducción de energía*) a la banda de conducción (CB, *ocupada por electrones separados de sus átomos lo que permite su libre movimiento, intervienen en la conducción de corriente eléctrica*) creando huecos en la banda de valencia y la creación de parejas de electrones (e_{CB}^-) – hueco (h_{VB}^+), los electrones y los huecos también conocidos como portadores de carga fotogenerados, se forman en VB y CB, respectivamente y por último migran a la superficie de los semiconductores ver Fig. 12 los pares tienen suficiente energía para iniciar reacciones de reducción y oxidación [129], [132], [133].

Tanto los electrones como los huecos excitados tienen la capacidad para permitir las reacciones de reducción y oxidación. Por las razones ya enunciadas la fotocatalisis implica una serie de reacciones como: absorción de fotones, separación de carga, difusión y transporte de portadores de carga, reacciones redox de superficie y transferencia de masa de reactivo o producto [134].

Los fotocatalizadores son una clase de semiconductores que pueden inducir a reacciones redox después de la irradiación. Los catalizadores se pueden dividir en dos grandes grupos. El primer grupo son los fotocatalizadores semiconductores a granel, como: TiO_2 , ZnO , CdS y WO_3 . El segundo grupo son los fotocatalizadores altamente dispersos o soportados como Pd/TiO_2 , MgO/TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y La/WO_3 [129].

La primera reacción electroquímica asistida por luz ultravioleta para la división del agua utilizando un foto ánodo de TiO_2 fue lograda por Fujishima y Honda en 1972 abriendo el paso para los fenómenos de fotocatalisis [135]. Se sabe que las reacciones fotocatalíticas para producir H_2 podrían darse entre el agua y muchos tipos de reductores como: alcoholes, CO_2 , eteno, carbón, carbón activado, azúcar, almidón, celulosa [136]. A pesar de las crecientes investigaciones en este método, el valor de su eficiencia está por debajo de lo requerido para su uso práctico [137].

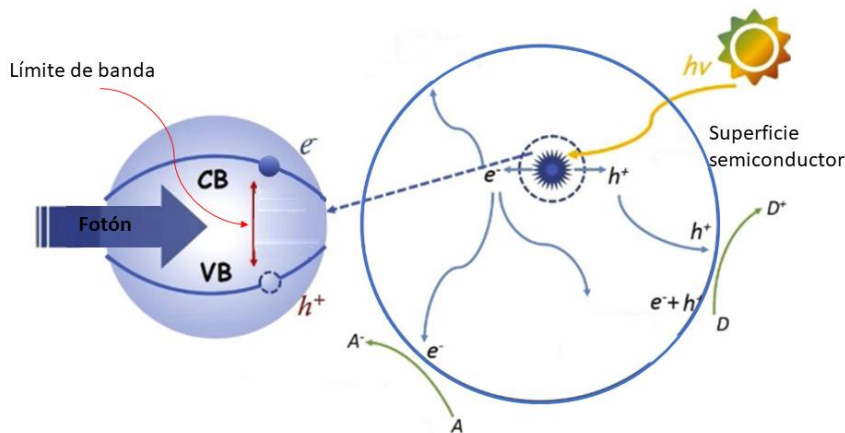


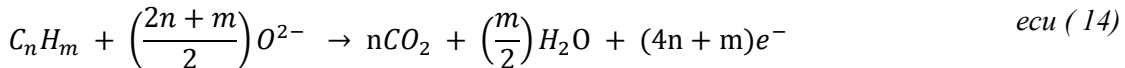
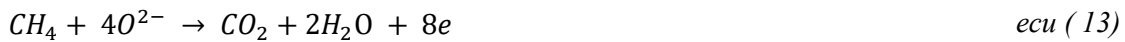
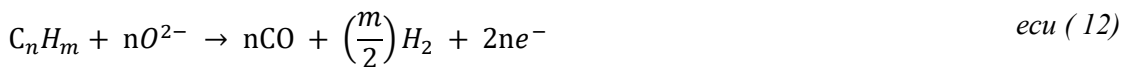
Fig. 12 Proceso de fotocatalisis en un semiconductor. Adaptado de [129]

1.3.2.4.6 PILA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC DE REFORMA INTERNA)

Las pilas de combustible de oxido solido convierten la energía química (proveniente de hidrocarburos e hidrógeno) en electricidad, este es uno de los sistemas para convertir energía más alentadores debido a su elevada eficiencia, baja contaminación y flexibilidad de combustibles [84]. Esta opción puede lograr una eficiencia eléctrica de aproximadamente 65%, además el calor producido por la celda puede ser usado como una fuente de energía adicional para otros procesos[138]. Las pilas de combustible de óxido sólido en general pueden funcionar con: hidrógeno puro, elementos oxigenados (metanol y etanol), hidrocarburos (gas natural o gas licuado de petróleo GLP) y combustibles de carbono (biomasa y carbón sólido) y no requiere equipos de purificación que incrementen los costos[139].

Las SOFC tiene varios tipos de diseño, pero con el mismo funcionamiento, en esencia una SOFC está compuesta de tres elementos: ánodo, cátodo y electrolito ver Fig. 13 [140]. Las temperaturas de funcionamiento van desde habiente hasta los 1000°C y dependen en gran medida del material utilizados. Son los electrolitos los que determinan el rango de temperatura para su funcionamiento y sus nombres se deben al tipo de electrolito que las celdas contengan [138]. Las SOFC pueden clasificarse en pilas de combustible alcalinas (AFC), membrana de intercambio de protones o iónico (EMFC), pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) y pilas de combustible de oxido solido (SOFC)[138], [140].

En el interior de la pila SOFC, el hidrocarburo se convierte catalíticamente (reformado interno) sin ningún agente oxidante en gas de síntesis con un poco de CO₂, posteriormente el monóxido de carbono e hidrógeno se oxidan electroquímicamente a dióxido de carbono y agua en el ánodo, con producción de energía eléctrica y calor. En principio el metano o hidrocarburo pueden oxidarse parcialmente por los iones oxido (O²⁻), a monóxido de carbono e hidrógeno *ecu (11)*, *ecu (12)*, u oxidarse completamente a CO₂ y agua *ecu (13)*, *ecu (14)* [141]. En la zona del electrodo con carga positiva (cátodo), el oxígeno sufre una reducción para producir iones de O²⁻ que se transportan a través del electrolito al electrodo negativo (ánodo), donde oxida electroquímicamente el combustible para generar electrones, durante este proceso, la energía de Gibbs de la reacción entre combustible y oxidante se convierte en electricidad y calor [142].



Las pilas de SOFC poseen las siguientes ventajas sobre los sistemas de generación de hidrógeno y energías tradicionales: flexibilidad en el uso de combustibles, adecuado para la generación de plantas de energía debido a su alta eficiencia, su diseño no presenta partes móviles, el calor obtenido es un subproducto de la reacción, fácil mantenimiento, bajas emisiones de gases efecto invernadero, duración entre 40.000-80.000 horas. Las aplicaciones van desde pequeña escala (watts) hasta grandes sistema de generación y distribución de energía (mega watts)[138].

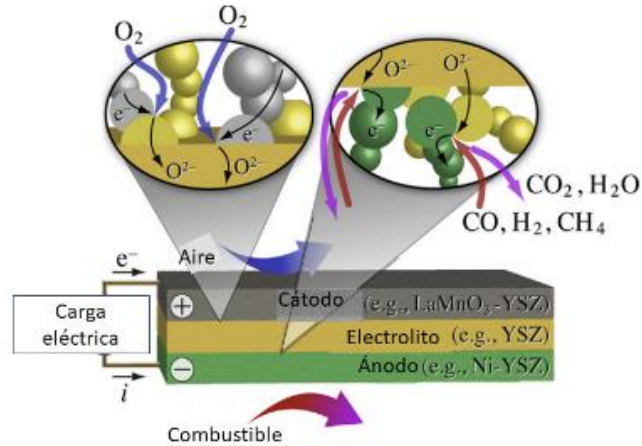


Fig. 13 Sistema SOFC. Tomado de [142]

A continuación, se expone una comparación entre las diferentes tecnologías de reformado de metano, de tal forma es posible identificar el rango de eficiencia de cada una, lo cual a su vez permite establecer cuáles son los procesos de mayor eficiencia y con mayores ventajas. En resumen, la eficiencia energética de los diferentes procesos de producción de hidrógeno a partir del metano varía ampliamente, desde alrededor del 50-60% para la pirolisis hasta el 85-90% para procesos como el SE-SMR.

Proceso	Descripción	Eficiencia
Pirolisis de metano	Descomposición térmica del metano a altas temperaturas.	La eficiencia energética de este proceso es relativamente baja, alrededor del 50-60%, debido a la necesidad de alta temperatura y la generación de subproductos no deseados.
Reformado auto-térmico (ATR)	Reacción entre metano y oxígeno en presencia de vapor de agua	Este proceso tiene una eficiencia energética más alta que la pirolisis, alrededor del 70-80%, debido a la recuperación de calor de los subproductos y la oxidación del metano en el proceso.
Oxidación parcial (POX)	Oxidación parcial del metano a altas temperaturas	Este proceso tiene una eficiencia energética comparable al ATR, alrededor del 70-80%, pero produce menos hidrógeno y más dióxido de carbono y monóxido de carbono.
Reformado con vapor (SMR)	Reacción entre metano y vapor de agua a alta temperatura	Este proceso tiene una eficiencia energética similar al ATR y POX, alrededor del 70-80%, y es el método más utilizado en la producción de hidrógeno a gran escala.
SE-SMR	Reformado con vapor mejorado mediante el uso de sorbentes	Este proceso utiliza un material de sorbente para capturar CO ₂ y aumentar la eficiencia energética del SMR, con una eficiencia energética teórica del 90%.
DRM	Reformado de metano sin vapor de agua	Este proceso tiene una eficiencia energética similar al SMR, pero utiliza oxígeno en lugar de vapor de agua como agente oxidante, lo que reduce la cantidad de CO ₂ producida.
OSR	Reformado de metano con vapor de agua y oxígeno	Este proceso utiliza una pequeña cantidad de oxígeno en el proceso de reformado con vapor para reducir la cantidad de CO ₂ producida. Tiene una eficiencia energética similar al SMR.

CLSMR	Reformado con vapor de agua en un ciclo químico	Este proceso utiliza una reacción de ciclo para separar el hidrógeno y el dióxido de carbono y aumentar la eficiencia energética del SMR, con una eficiencia teórica del 85-90%.
PSMR	Reformado con vapor de agua mediante fotocatalisis	Este proceso utiliza luz solar para catalizar la reacción de reformado con vapor, lo que reduce la necesidad de alta temperatura y aumenta la eficiencia energética. Sin embargo, todavía es un proceso en desarrollo.
SOFC de reforma interna	Celda de combustible que utiliza metano y vapor de agua	Este proceso utiliza una pila de combustible para oxidar el metano y producir hidrógeno y electricidad, con una eficiencia teórica del 85-90%. Es una tecnología prometedora pero aún en desarrollo.

Tabla 3. Cuadro comparativo entre tecnologías de reformado de metano

1.4 NIVELES DE MADUREZ TECNOLÓGICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE HIDROCARBUROS (METANO)

El nivel de madurez tecnológica (TRL, por sus siglas en inglés) es una escala que se utiliza para medir el grado de desarrollo y aplicabilidad práctica de una tecnología. La clasificación consta de nueve niveles, en donde el nivel 1 significa que se está comenzando la investigación científica básica y se inicia la investigación aplicada; un nivel 9 significa que la tecnología o sistema ha sido probado en un numero apreciable de condiciones operativas y está disponible para su comercialización (ver Fig. 14) [143].

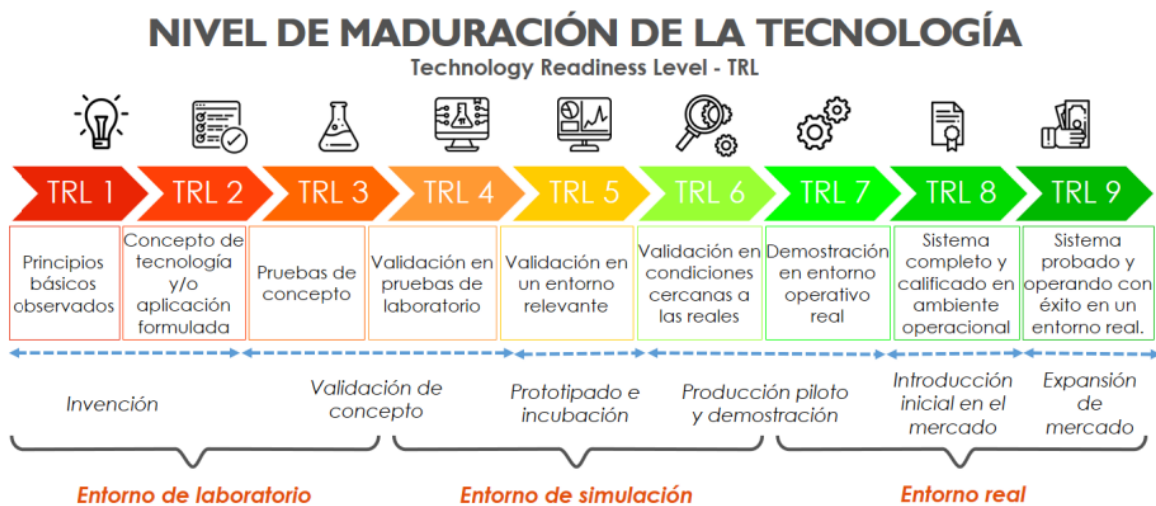


Fig. 14 Niveles madurez tecnológica. Tomado de [143].

Las tecnologías en el campo de la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos están evolucionando rápidamente, y entre ellas destacan métodos como: el Reformado de Metano con Vapor (SMR), Reformado Autotérmico (ATR) y Oxidación Parcial (POX); con un nivel de preparación tecnológica (TRL) de 9 [45]. En el contexto de las tecnologías de reformado de metano a vapor (SMR, por sus siglas en inglés), la innovación y la investigación han permitido surgir variantes interesantes, entre las que se destacan el SMR oxidativo (OSR) con TRL de 5-6 [144], el SMR con bucle químico (CLSMR) con TRL de 4-5 [145], el SMR fotocatalítico (PSMR) con de TRL 3-4 [146], Reformado de Metano Seco (DRM) con TRL de 9 [147], SMR mejorado con Sorbentes

(SE-SMR) con TRL de 3- 4 [148], Pila de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) con TRL de 4-5 [149], La Pirolisis de Metano con TRL de 3-8 y finalmente la electrolisis con TRL de 9 [45].

La diversidad en los niveles de TRL refleja la gama de innovaciones y avances que están surgiendo en el área. Mientras que algunos métodos están listos para ser desplegados en el mercado, otros requieren más investigación y desarrollo (I+D), mostrando el amplio panorama de I+D entorno a la producción de hidrógeno a partir metano, cada una con sus propias ventajas y desafíos específicos ver Tabla .

Tecnología	TRL	Prioridades de I+D+i	Beneficios	Desafíos y Limitaciones
SMR	7-9	Mejora en eficiencia, reducción de emisiones, integración con fuentes de energía renovable	Bajo costo de producción, tecnología madura y probada	Emisiones de CO ₂ , infraestructura asociada
ATR	8-9	Optimización del proceso, integración con captura de CO ₂	Bajo costo de producción, alternativa al SMR en ciertos contextos	Emisiones de CO ₂ , menos eficiente que SMR en algunos escenarios
POX	8-9	Optimización del proceso, mejora en la eficiencia	Bajo costo de producción, adaptabilidad a diferentes fuentes de carbono	Emisiones de CO ₂ , complejidad en el manejo de subproductos
Pirolisis de Metano	7-9	Definición de costos de producción, mejora en eficiencia	Producción de hidrógeno sin emisiones directas de CO ₂	Falta de datos de costos, eficiencia relativa desconocida
SE-SRM	3-4	Escalamiento de la tecnología, reducción de costos, mejora en eficiencia	Potencial para producciones bajas en carbono	Tecnología emergente, costos de producción altos
DRM	9	Optimización del proceso, integración con captura de CO ₂	Producción de hidrógeno sin emisiones directas de CO ₂	Eficiencia relativa, infraestructura asociada
OSR	5-6	Escalamiento de la tecnología, reducción de costos	Combinación de características de SMR y oxidación	Costos de producción intermedios, tecnología menos madura que SMR
CLSMR	4-5	Desarrollo de ciclos de bucle, mejora en eficiencia	Potencial para producciones bajas en carbono	Tecnología emergente, costos de producción altos
PSMR	3-4	Desarrollo de catalizadores eficientes, integración con fuentes solares	Uso de energía solar para producción de hidrógeno	Eficiencia aún baja, costos de producción altos
SOFC	4-5	Mejora en durabilidad, reducción de costos de materiales	Operación con variedad de combustibles, potencial para cogeneración	Durabilidad, costos de producción altos
Electrólisis	7-9	Integración con fuentes renovables, mejora en eficiencia y reducción de costos	Producción de hidrógeno con bajas emisiones de carbono	Costo de producción elevado, eficiencia relativa

Tabla . Panorama tecnologías producción de hidrógeno

En la Fig. 15, se observa una diversidad de tecnologías, cada una en diferentes etapas de desarrollo y con variados costos de producción asociados, lo que refleja una industria que está explorando múltiples rutas hacia una producción de hidrógeno eficiente y económicamente viable. Es

fundamental destacar que los precios del hidrógeno y los costos asociados con estas tecnologías pueden experimentar cambios sustanciales en el futuro a medida que se desarrollan y maduran. Las innovaciones en materiales, procesos y diseño de sistemas, así como las políticas gubernamentales y los incentivos, pueden influir de manera significativa en la economía de estas tecnologías y, por ende, en el precio de producción del hidrógeno. Además, es crucial tener en cuenta que los costos pueden variar ampliamente de una región a otra debido a las diferencias en la disponibilidad de recursos, la infraestructura existente y las regulaciones locales [150].

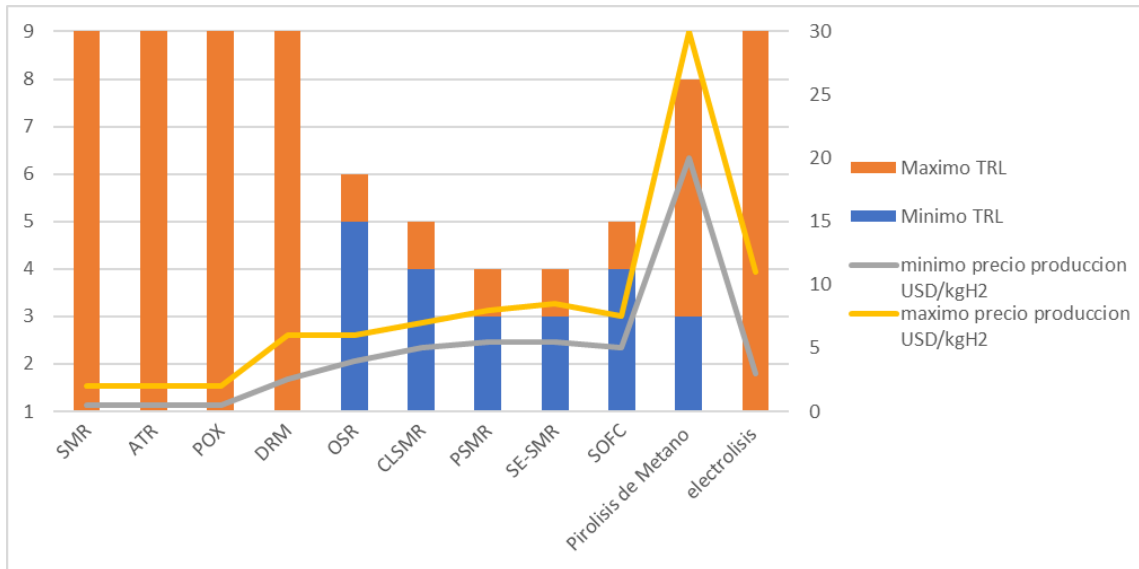


Fig. 15 Niveles de TRL para cada una de las tecnologías vs costo de producción de hidrógeno

Sin embargo, la relación entre el nivel de TRL y el costo de producción, aunque ilustrativa en este contexto, resalta un principio generalmente aceptado en el desarrollo tecnológico: las tecnologías maduras tienden a tener costos de producción más bajos en comparación con las tecnologías emergentes, debido a la optimización de procesos, economías de escala, y una mayor comprensión de los desafíos y soluciones tecnológicas. Las líneas de costo de producción en el gráfico muestran una tendencia decreciente a medida que aumenta el TRL, aunque es crucial señalar que esta relación es un supuesto y la realidad puede variar dependiendo de factores específicos de cada tecnología y los avances futuros en investigación y desarrollo.

2 IDENTIFICACION DE PROCESOS Y EQUIPOS PARA UNA PLANTA DE REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR (SMR)

Las plantas destinadas a la obtención de hidrógeno mediante reformado de vapor se pueden clasificar en grandes y pequeñas de acuerdo a su capacidad de producción. Las plantas para generar grandes volúmenes constan de 3 procesos principales, los cuales son: a) reformado de metano, b) reactor de desplazamiento y c) purificación del gas (unidad PSA) ver Fig. 7. Las plantas de menor tamaño a menudo se tratan como un solo equipo en el que se integran los 3 procesos en un solo módulo.

La operación de estas plantas es centralizada y compleja. Debido al gran auge que presenta el hidrógeno se busca lograr una producción más descentralizada y menos riesgosa, para ello se está trabajando en equipos más compactos. Este capítulo desarrollará tanto las tecnologías conocidas como los avances más reciente disponibles en la literatura para cada uno de los equipos necesarios en las distintas etapas del proceso.

2.1 PROCESO DE REFORMADO DE GAS NATURAL

Los detalles de la reacción del reformado fueron descritos en el apartado 1.3.2.4. Para poder llevarse a cabo se debe contar con un equipo y sus respectivos catalizadores, diseñados para soportar las condiciones de presión y temperatura necesarias para dar inicio y mantener la reacción. A continuación, se muestra los equipos más utilizados a nivel industrial, así como, los más novedosos y en desarrollo.

2.1.1 REACTORES O REFORMADORES

El catalizador para el SMR en la mayoría de usos a gran escala están empaquetados en una serie de tubos largos que a su vez son rodeados por gas de combustión que proporciona calor para iniciar y mantener la reacción. En algunos casos el catalizador se adhiere a un lado de la pared de un intercambiador de calor, mientras que el otro lado es revestido con catalizadores de combustión que mejoran la reacción y la transferencia de calor. No obstante, esto requiere un catalizador que se desempeñe mejor que el Níquel, ya que la cantidad que se puede colocar en la pared es mucho menor comparado con un lecho empaquetado[76].

Los reformadores de metano a vapor se han construido en una amplia gama de tamaños. En procesos químicos a gran escala como la refinación del petróleo. Estos equipos pueden producir entre 25 a 100 millones de pies cúbicos estándar por día, esto es suficiente hidrógeno para impulsar aproximadamente 225.000 a 900.000 autos con celdas de hidrógeno, cada vehículo conducido por 17703 km [151].

Existe una variedad de reformadores que se utilizan en diversas industrias para la obtención de hidrógeno, entre ellos se destacan: reactor de tubo largo convencional, reactor de transferencia de calor, reactor de platos, reactor de membrana y el reactor de microcanal [78].

2.1.1.1 REACTOR DE TUBO LARGO CONVENCIONAL

También conocido como reactor de combustión normal. En aplicaciones industriales a grandes escalas, las reacciones de reformado se realizan típicamente en reformadores de combustión tubular Fig. 16. Se trata de un dispositivo de calentamiento constituido por tubos llenos de catalizador [152]. Este unidad consta de tubos largos (12 metros) llenos de catalizador y operan a temperaturas alrededor de los 850°C y presiones de 15-25 atm (1519.88 a 2533.13 kPa) y requieren el uso de aceros aleados

costosos [151]. El diámetro externo de los tubos del reformador suelen tener un valor entre 7 a 16 cm y espesores de pared entre 1 y 2 cm [153].

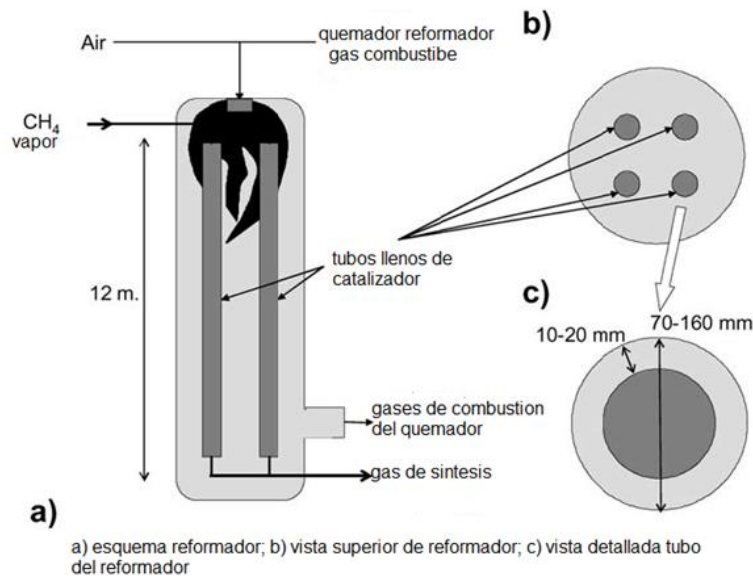


Fig. 16 Esquema reactor tubo convencional. Adaptado de [153].

El reformador de vapor es un horno de alta temperatura y sus tubos se ubican paralelo. Un buen diseño de horno proporcionará una distribución adecuada del calor y flujo. Estos hornos están disponibles en varias configuraciones, entre los más comunes se tienen: cocción superior, cocción lateral y cocción inferior Fig. 17. La elección del tipo del horno dependerá principalmente de la producción de hidrógeno [154].

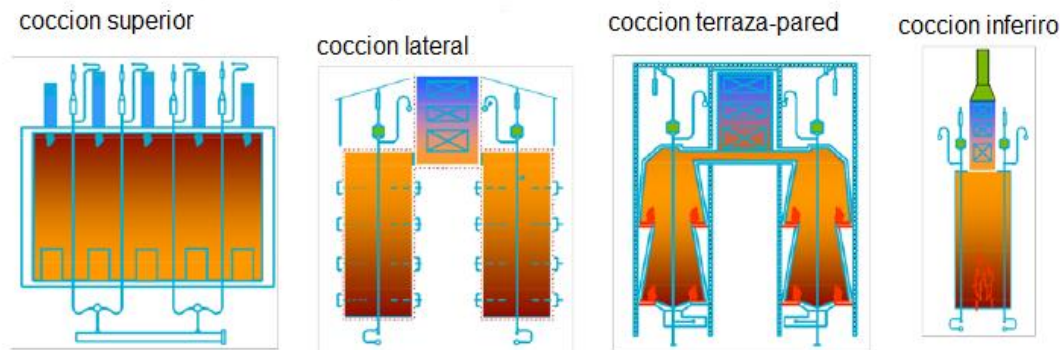


Fig. 17 Disposición de los quemadores en los distintos tipos de hornos para SMR. Adaptado de [154]

La cámara de combustión del horno se encuentra aislada por paredes refractarias, este diseño permite contener la energía térmica liberada por la combustión evitando que se disipe en el ambiente. En general solo se pierde entre el 2% y el 5% del total de la energía liberada por la combustión, mientras un porcentaje significativo es transferido a los tubos del reformador por radiación térmica. El calor generado en los quemadores se transfiere por convección a través de los tubos del reformador, al tiempo que una serie de reacciones químicas crea gradientes radiales de temperatura y concentración alrededor y dentro de las partículas porosas del catalizador. La temperatura de los gases a la entrada del catalizador es de 450-600°C mientras que la temperatura del gas de síntesis es de 800-950°C [152].

El costo del H₂ producido por reformado de vapor disminuye en forma exponencial cuando el tamaño de las instalaciones aumenta Fig. 18, ya que las instalaciones son costosas, pero los costos operativos no [153]. Este fenómeno no solo ocurre con este tipo de tecnologías, sino con un gran número de procesos sin importar el sector.

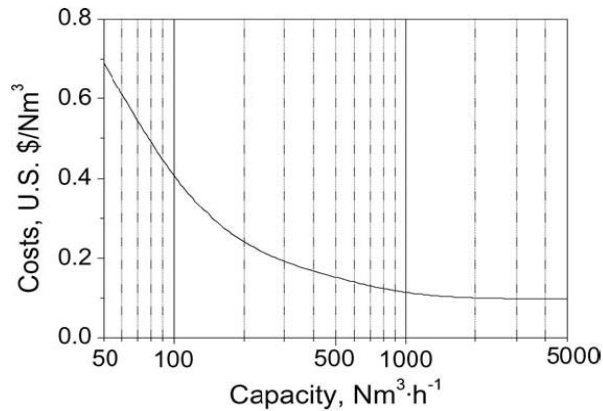


Fig. 18 Relación costo vs capacidad de producción para plantas SMR [153]

2.1.1.2 REACTOR POR TRANSFERENCIA DE CALOR

Un reformador de intercambio de calor es un reformador de vapor en el que el calor es suministrado primordialmente por convección. El calor puede ser suministrado por un gas de combustión, un gas de proceso o cualquier otro gas caliente que se encuentre disponible. Si se considera solo el proceso del reformado no existen diferencias entre el reactor por transferencia de calor, y el reactor de tubo largo convencional en el cual la transferencia de calor se da por radiación. El diseño anterior y este se diferencian en la cantidad de calor sensible en el gas de combustión, en el gas del proceso y en la forma que se utiliza este calor. Los reformadores de intercambio de calor calentados por gases de combustión son reformadores independientes pero su función es similar a los reformadores de combustión normal, un ejemplo de este reactor se muestra en la Fig. 19, que se compone de un reactor con una serie de carcassas de cilindros concéntricos alrededor de un quemador colocado en el centro [75].

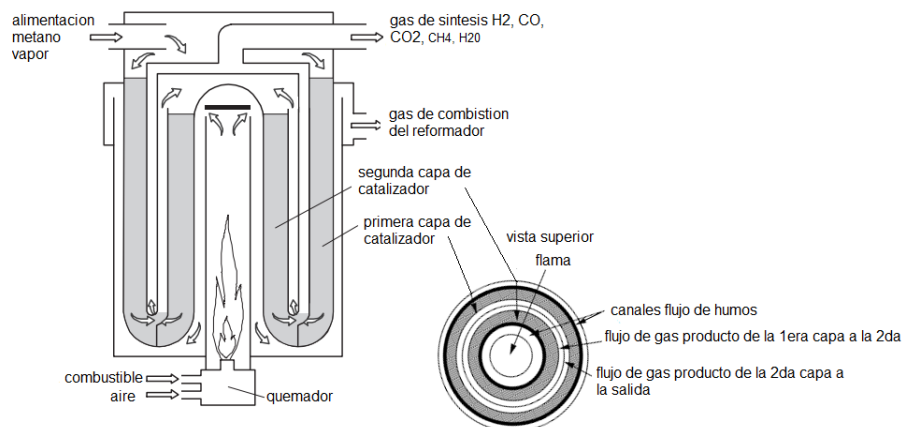


Fig. 19 Esquema general y vista superior de reformador por transferencia de calor. Adaptado de [75], [151].

Los reformadores que son calentados por gas de proceso se denominan calentados por gas, estos reformadores siempre se instalan en combinación con otro reformador que puede ser un reformador convencional o un reformador secundario autotérmico. El suministro de gas para la reacción de reformado puede ser gas natural o gas natural pre-reformado y se puede ajustar en serie o en paralelo. Para el arreglo en serie todo el gas de alimentación del proceso pasa primero a través de un intercambiador de calor y luego a través de un reformador, el gas producto del reformador suministra calor al intercambio de calor. La Fig. 20A-B ilustran los arreglos en serie. En el caso del arreglo en paralelo (dos entradas una salida) el gas de alimentación se divide en 2 corrientes, una va directamente a un reformador convencional mientras que la otra va a un reformador calentado por el gas de salida del reformador convencional o por los gases de salida mezclados de los dos reformadores. La Fig. 20 C presenta un arreglo en paralelo [75].

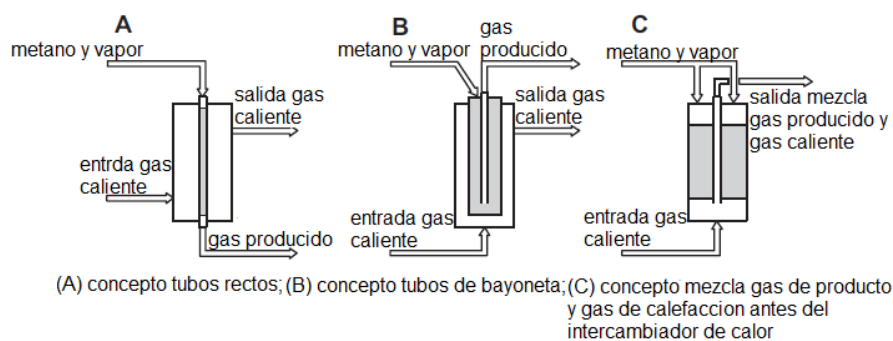


Fig. 20 Configuraciones gas alimentación para reactor de transferencia de calor. Adaptado de [75]

2.1.1.3 REACTOR DE PLACAS O PLATOS

Los reactores de placa son más compactos que los reformadores de tubos largos llenos de catalizador o reformadores de tipo anular con lechos de catalizador [151]. El reactor de platos está conformado por una pila de cámaras alternas de combustión y reformado, las cuales están separadas por placas Fig. 21, cada placa en cualquiera de sus lados se puede cubrir con un catalizador de combustión o reformado. El calor generado por la combustión es utilizado para impulsar la reacción del reformado la cual es endotérmica [155]. La estrecha relación de las zonas de reacción exotérmica y endotérmica disminuye sustancialmente la resistencia a la transferencia de calor, la combustión catalítica brinda ventajas sobre la combustión gaseosa, ya que se da a temperaturas más bajas y se mitiga la formación de NOx, las temperaturas más bajas permiten más alternativas de materiales para el ensamble del reactor. Sin embargo, el uso de esta combustión genera deltas térmicos localizados “puntos calientes” generalmente cerca de las entradas a causa del desequilibrio entre la velocidad de generación de calor por la combustión y la tasa de absorción de calor en el reformado. Este desequilibrio térmico causa fallas en el material y deslizamiento de catalizador debido a los distintos coeficientes de expansión térmica del catalizador revestido y la placa de metal [156].

El revestimiento de catalizador precisa de una técnica para ser adherido a la placa de tal forma que sea capaz de trabajar por extensos intervalos de tiempo a altas temperaturas sin desactivación o agrietamiento en su superficie [155]. El esquema de reactor de platos facilita las tasas de transferencia de calor gracias a su longitud de conducción corta para la placa delgada, además, permite altas tasas de transferencia en masa debido al tramo corto de difusión de la capa delgada del catalizador, convirtiéndolo en eficiente y compacto.

No obstante, se tienen ciertos retos operativos y de diseño que requieren más atención para que se pueda llevar a cabo próximas implementaciones. El principal desafío es la formación de puntos calientes y máximos de temperatura provocando un rendimiento poco deseado en el reactor [157].

Además también se ha informado que este diseño no logra mantener la presión del sistema, tanto la adhesión como la remoción y cambio del catalizador son tareas desafiantes [153], [158].

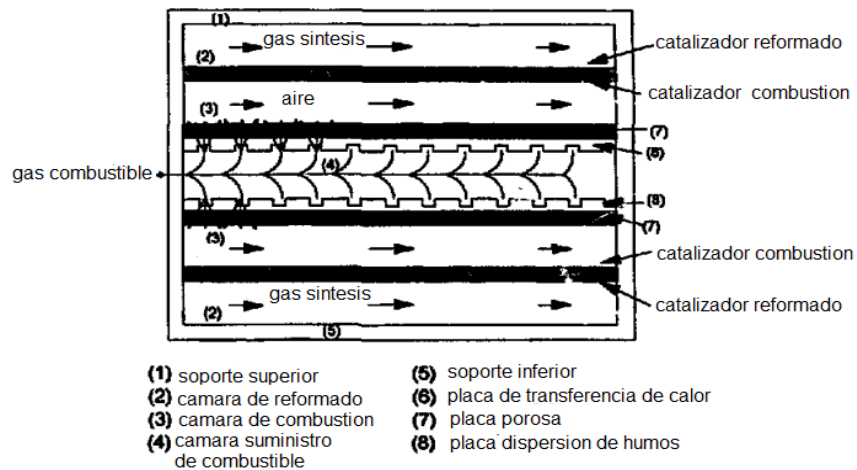


Fig. 21 Reactor de platos o placas. Adaptado de [155]

Una vez superado el problema de la adhesión del catalizador y si se logra un correcto esparcimiento de este se pueden lograr gradientes de temperatura a través de la placa y el gas de síntesis entre 0.5 y 40°C, esta es una mejora significativa al compararlo con los reformadores tradicionales de tubo en donde los gradientes de temperatura radiales son de hasta 250°C [159].

2.1.1.4 REACTOR DE MEMBRANA

Las membranas son obstáculos físicos selectivos que permiten el intercambio específico de elementos en masa como producto de una fuerza impulsora que puede ser el gradiente de presión o concentración, los reactores de membranas se emplean para mejorar la conversión en reacciones de equilibrio limitado, también son utilizados para aumentar la selectividad en sistemas de reacciones múltiples [160]. En los reactores de membrana, los procesos de reformado, el desplazamiento gas-agua y limpieza de CO₂ se efectúan en el mismo reactor. El reactor funciona a presión para desplazar el hidrógeno e incorpora una membrana generalmente de paladio muy selectiva al hidrógeno. A medida que se produce el H₂, el equilibrio se desplaza, lo que permite una temperatura de reacción más baja y materiales de menor costo. En función de: la temperatura, presión y longitud es posible obtener H₂ muy puro [151], [161], [162].

Existen dos tipos de arreglos muy usados en los reactores de membranas que son: el reactor de membrana de lecho empacado inerte (Fig. 22) el reactor de membrana catalítica y (Fig. 23). En el reactor de membrana de lecho empacado inerte, la membrana solo interviene como una barrera semipermeable permitiendo que uno de los productos pueda difundirse obstaculizando la reacción inversa desplazando el equilibrio hacia el lado de los productos. En el reactor de membrana catalítica el catalizador se deposita sobre la membrana misma y solo algunos productos de reacción logran difundirse al lado permeable de la membrana [160].

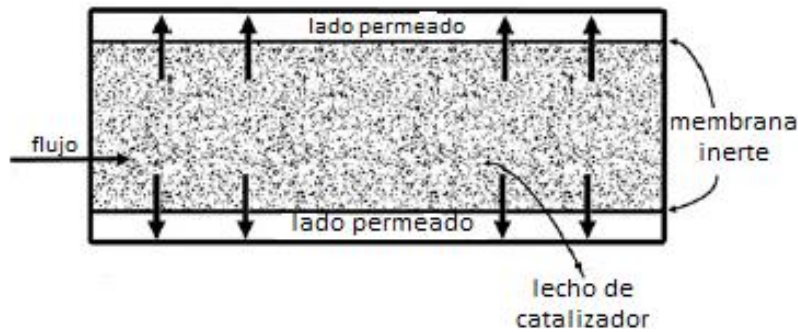


Fig. 22 Reactor SMR de membrana lecho empacitado inerte. Adaptado de [160]

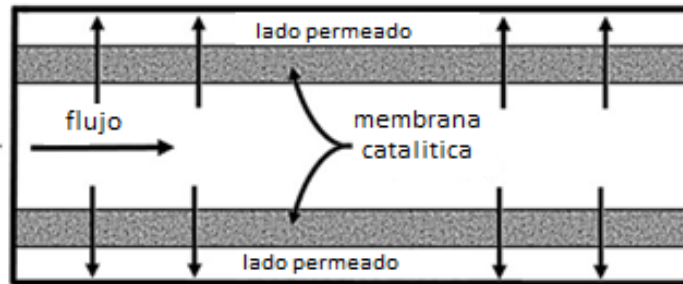


Fig. 23 Reactor SMR de membrana catalítica. Adaptado de [160]

La idea de reactores de membrana se concibió desde 1950; sin embargo, el auge por esta tecnología se dio cuando se adoptaron materiales inorgánicos para las membranas permitiendo su uso procesos industriales que requerían de altas temperaturas. En los últimos treinta años se tiene numerosos estudios abordando diferentes enfoques en áreas distintas. Adicionalmente se desarrollaron distintos tipos de membranas, clasificándolas en: inorgánicas (tamices moleculares o cerámicos micro porosos, aleaciones metálicas o metálicas en fase densa y perovskitas [160]), de zeolita, poliméricas, foto catalíticas, biorreactores de membrana.

Por otra parte, las membranas poseen distintos tipos de funciones una de ellas es la extracción (modalidad extractor) de elementos deseados de una reacción química, mejorando la selectividad de un elemento en particular, muy utilizadas en reacciones de reformado y de desplazamiento de gas-agua. También pueden operar bajo la modalidad de distribuidor que posibilita la adición de un reactivo limitante a lo largo del reactor de forma uniforme previniendo reacciones secundarias y puntos calientes, es muy utilizada en reacciones de oxidación parcial en donde se agrega selectivamente oxígeno para lograr altas conversiones. Las membranas configuradas bajo la modalidad de contactor facilitan el contacto entre el catalizador y los reactivos gracias a la geometría de sus caras mejorando la reacción sin la necesidad de procesos de separación adicionales[163].

Hoy por hoy se pueden observar diferentes configuraciones para reactores de membrana, algunas de estas son: tubo en tubo, carcasa, fibras planas y multi huecas [163]. Este tipo de reactores es ideal para aplicaciones pequeñas, ya que, por su diseño sencillo no requiere de reactores adicionales logrando una reducción sustancial en el costo de instalación. Además, las instalaciones a gran escala son un gran desafío debido a la membrana en sí, puesto que el área disponible de la membrana debe ser proporcional al tamaño de reactor, una membrana de gran área superficial es poco práctica, asimismo las membranas de áreas extensas ofrecen poca resistencia a la temperatura y presión [164].

Se han realizado aplicaciones de reformadores de membrana a pequeña escala ($40\text{Nm}^3/\text{h}$) en Japón para la producción de hidrógeno con una eficiencia entre 70-76% y una pureza del hidrógeno producido del 99.999% [41].

2.1.1.5 REACTOR DE MICRO-CANALES

Los reactores de micro-canales son una de las opciones más prometedoras en la reducción de costos de capital representados en su mayoría por el reformador, al intensificar su funcionamiento y a su vez reduciendo los costos operativos con mejoras significativas en la transferencia de calor y masa [161]. La producción de hidrógeno mediante la técnica de SMR en reactores de micro canal presenta un desafío técnico como una oportunidad [165]. Los reactores de micro canal son cómodamente aplicables a tecnologías nuevas o existentes, pero con grandes retos en el diseño. El funcionamiento de reactor de micro canal es comúnmente autotérmico, esto quiere decir, que tanto las reacciones exotérmicas como endotérmicas se dan en canales alternos paralelos. Este diseño podría ser beneficioso para la producción y desarrollo del proceso, pero con grandes dificultades al momento de su operación debido al aumento localizado de la temperatura y la mala distribución del flujo [166].

La superioridad de los reactores de micro canales radica en el uso de canales de magnitudes muy pequeñas que mejoran las tasas de transferencia de calor y masa acelerando los procesos de 10 a 1000 veces, gracias a las cortas distancias en donde ocurre la transferencia de calor y masa; adicionalmente, las tasas de flujo son inversamente proporcionales a los diámetros de los canales. Por otra parte, las dimensiones más comunes para los canales son 250 micrones de ancho por 5000 micrones de profundidad [153], [165], [167]. Se espera que esta tecnología tenga ventaja en la producción de hidrógeno impulsando el desarrollo de reformadores a pequeña escala [153].

Otra ventaja que hace que esta tecnología sea prometedora es el corto tiempo para mezclar reactivos dado que el tiempo de difusión está condicionado a la sección transversal del canal y un daño en los micro canales no ocasiona graves fallas en el reactor. Este equipo se sirve de las cortas distancias de difusión de los gases de manera que la reacción puede llevarse a cabo en condiciones similares a la estequiométricas incrementando la eficiencia del reactor [168].

Los micro canales pueden ser elaborados en una serie de formas regulares (ejemplo. Patrones ondulados) a medida que estos se prolongan. Por otro lado, los productos para su construcción no se restringen a la cerámica y metales nobles, sino que también pueden estar hechos a base de polímeros y silicio [160]. La Fig. 24 presenta una configuración muy común para reactores de micro canal.

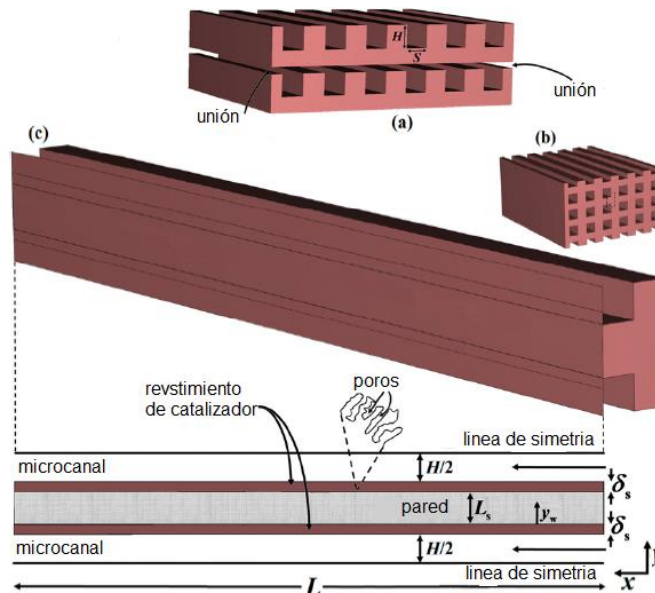


Fig. 24 Esquema interior reactor de micro canal. Adaptado de [160]

Para evitar la formación de zonas calientes es más favorable preparar las paredes con materiales metálicos en lugar de cerámicos al mismo tiempo que se minimiza el riesgo de desactivar el catalizador. A la hora de escoger el material para la elaboración se deben tener en cuenta consideraciones como: conducción de calor del material, resistencia del material a las condiciones de operación que generen polvo metálico. También, se ha investigado la influencia del tamaño del canal y las propiedades del material, sobre el rendimiento y la resistencia del material al polvo metálico. Pero se presentan muy pocos estudios en calcular el volumen del reactor (número de canales), una vez conocido el número de canales se determinara el tamaño del reactor ya que este criterio es muy importante para mejorar el proceso [169].

2.1.2 CATALIZADORES PARA EL PROCESO DE SMR

La composición del catalizador desempeña un papel crucial en la determinación de las condiciones de operación en la reacción de reformado. Los catalizadores más comercializados son a base de Níquel por su favorable relación costo beneficio[160]. Entre la gran variedad de catalizadores usados para SMR el Ni/Al₂O₃ es el más común. No obstante, existen grandes desafíos por solucionar, uno de ellos es la coquización [84]. Los catalizadores pueden dividirse en dos grupos: a) metales no preciosos (típicamente a base de níquel) y b) metales preciosos (grupo VIII B) (típicamente a base de rodio o platino)[170]. El anexo 1 resume los catalizadores más usados para el proceso SMR. De acuerdo con Önsan y Avci [160], la reactividad de los catalizadores es la siguiente: Ru, Rh > Ir > Pd, Ni, Pt > Re > Co.

Los catalizadores para SMR deben responder a ciertas exigencias como: alta actividad, periodos de vida extensos, transferencia de calor razonable, baja caída de presión (relacionado con su forma), estabilidad térmica y buena resistencia mecánica [88]. Por otra parte, su durabilidad se ve influenciada por la composición de gas utilizado en el proceso y el cálculo de su tiempo de vida es complejo y poco preciso. Su desactivación se puede presentar por: sinterización, degradación térmica, envenenamiento y coquización.

Se denomina sinterización a la aglomeración de cristallitos durante la reacción catalítica ocasionando pérdida en la superficie del soporte, este fenómeno se puede presentar a través de dos mecanismos; 1) migración y coalescencia de cristallitos, y 2) migración de átomos. La degradación térmica es el cambio de la fase catalítica a una fase no catalítica. El envenenamiento es el resultado de la quimisorción de especies en espacios catalíticos que bloquean el funcionamiento de este [82]. La coquización es el conjunto de varias formas en la que se deposita el carbono en el reactor, que se forman mediante la disociación de hidrocarburos en la superficie del catalizador. Hasta el momento se tiene el conocimiento que el uso de promotores como: metales alcalinos de tierras raras o nobles pueden ser de ayuda en la reducción de la formación de coque [84].

El Níquel frecuentemente se soporta sobre óxidos como: Al₂O₃, ZrO₂, MgAl₂O₄, CaO(Al₂O₃)_n, MgO y combinaciones entre ellos con el fin de incrementar su dispersión[75]. La influencia del soporte (material sólido de gran área superficial sobre el cual descansa el catalizador) sobre el rendimiento de los catalizadores es muy importante; ya que, puede mejorar la estabilidad y el rendimiento del catalizador. El soporte afecta indirectamente la actividad del catalizador cambiando la dispersión del metal pero el soporte también puede participar directamente en las etapas facilitando la adsorción de los reactivos[88]. Buena parte de los metales nobles (ejemplo Pd, Rh, Ir, Ru y Pt) incluidos los metales de acuñación (Au, Ag y Cu), de tierras raras y alcalinos tiene la posibilidad de actuar como promotores para los catalizadores de Níquel en el proceso SMR. Incorporar Pd a los catalizadores de Ni soportados en zirconio estabilizado con óxido de itrio logra una conversión de metano del 94.6% a 650°C; el Rh e Ir pueden incrementar su actividad como la resistencia a la sinterización para el caso del Ni/Al₂O₃ [84].

Como ya se ha mencionado los metales nobles presentan una mejor actividad catalítica que el Níquel, no obstante, también presentan depositación de carbono siendo objeto de investigaciones para mejorar su rendimiento. Por el momento su número de aplicaciones es limitado consecuencia de los altos costos. Algunos metales de transición (Co, Cu Mo) han presentado conversiones de metano muy buenas, un buen ejemplo es el $\text{MoC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ desarrollo una conversión de CH_4 mayor al 95 % a temperaturas de 700°C ; pese a su buen rendimiento sufre de fácil desactivación ocasionada por altas temperaturas[84].

El catalizador a base de Ru soportado en Al_2O_3 ha sido mejorado ajustando su estructura, provocando un incremento en su transferencia de calor y área superficial. El $\text{Ru/La-Al}_2\text{O}_3$ presenta una conversión del metano de 97.3% a 800°C en un soporte monolítico. El $\text{Ru/Co}_{6-x}\text{Mg}_x\text{Al}_2$ a 700°C logra una conversión completa de CH_4 , no obstante, se debe prestar atención en la concentración de Mg que puede dar origen a la aglomeración de RuO_2 ocasionado pérdida en la superficie del catalizador.

La actuación del catalizador se ve afectada por la forma del catalizador, en efecto, un factor geométrico fundamental que altera la actividad de las partículas de catalizador es la relación entre el área superficial del sólido y el volumen. Para el caso de reformadores industriales, el diseño de los catalizadores debe tener presente los siguientes factores: poca caída de presión, alto radical y buena resistencia. En su etapa de desarrollo los catalizadores para SMR se presentaban en forma de anillo o de roscado, usualmente, a medida que se reduce el tamaño del catalizador, se intensifica su función, aumenta la transferencia de calor; en contraste, mayor es la caída de presión. No fue sino hasta después de la década de los noventa que se prestó atención a su forma (trilobular, margarita, cilindro hueco, cylcut y cilindro de siete orificios, ver Fig. 25) con el fin de aumentar el área superficial y por ende mejorar el proceso. El área superficial de un promotor debe ser de $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ o superior, últimamente, se han elaborado catalizadores de reformados resistentes con mayores áreas superficiales y vacíos[171].

En la revisión acerca de los catalizadores para SMR realizada por Meloni et al [82], determino que la forma del catalizador era muy importante, las menores variaciones en la presión y una dispersión aceptable se lograban con un diseño trilobulado y margarita, a causa de presentar un área superficial baja. Sin embargo, las mayores tasas de conversión de CH_4 se obtienen con diseño cilíndrico de 1 y 7 orificios ya que permitieron un buen paso de los reactivos, además reporto que el modelo en forma de cyclut obtuvo la mejor relación entre conversión de metano y delta de presión. Otro diseño que mostro un buen desempeño (alta conversión de metano y bajas variaciones de presión) el diseño en esfera de 7 huecos.

El propósito de lograr una producción de hidrógeno más descentralizada, a través de estaciones de repostaje, solo es realizable si se genera un esquema de reformado vanguardista, con ciertas propiedades particulares que no están presentes en las plantas de reformado de gran tamaño. Algunas de las propiedades específicas son: capacidad de arranque y apagado diario, acción rápida a las variaciones en la carga, menos espaciosos y buena transferencia de calor; con este fin, el catalizador juega un papel clave[82].

Las plantas de reformado para hidrocarburos requieren grandes inversiones y existe un gran interés en optimizar los procesos de reformado con vapor. La tecnología de reformado a escala industrial es muy madura, se esperan pocas mejoras tecnológicas, aunque mejores catalizadores, mejores materiales para lograr una reducción de la planta y los costos de producción[153].



Fig. 25 Formas catalizadores SMR. Adaptado de [82]

2.2 REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO AGUA-GAS (WATER GAS SHIFT REACTION-WGS)

La reacción WGS fue descubierta por el científico italiano Felice Fontana en el año 1780, pero no fue patentada si no 100 años después (1880) por Mond y Langer como una técnica empleada para conseguir un gas rico en hidrógeno para aplicación de pilas de combustible, la producción del “gas Mond” consistía en la reacción del aire y el vapor a través del carbón. El gas obtenido es una mezcla de CO_2 , CO , H_2 (30-40%), N_2 [172]. La ecu (5) señala que esta reacción es reversible y modernamente exotérmica, el WGS se iniciara cuando el monóxido de carbono (CO) y el vapor de agua logren coexistir en un entorno y superar la barrera energética de la reacción química, una vez el oxígeno contenido en el agua (H_2O) es transferido al CO dará origen al CO_2 y una mayor cantidad de hidrógeno proveniente del agua [173]. Aunque la reacción es exotérmica su constante de equilibrio disminuye al aumentar su temperatura, se favorece termodinámicamente a temperaturas más bajas y cinéticamente a temperaturas altas pero no se ve comprometida por los cambios en la presión [174].

La reacción de WGS es considerada como el primer procedimiento para refinar el gas de síntesis y producir hidrógeno de alta pureza, puesto que, el H_2 obtenido por la técnica del reformado de gas natural puede contener hasta un 12% de monóxido de carbono [175]–[177].

Debido a las restricciones de equilibrio térmico el WGS se desarrolla comúnmente en dos reactores: un reactor de desplazamiento llamado de alta temperatura (HTSR) y un segundo reactor de desplazamiento de baja temperatura (LTSR)[178]. El primer reactor se caracteriza por trabajar a temperaturas elevadas (310-450°C), favoreciendo un acelerado consumo de CO y disminuyendo el volumen del lecho de catalizador.

En el segundo reactor, la reacción se realiza a temperaturas más bajas (200-250°) para lograr conversiones más altas que se limitan por el equilibrio de la reacción (en este reactor la reacción esta

cinéticamente limitada por consiguiente la reacción avanza lentamente[178]). El límite inferior de temperatura para el LTSR es el punto de rocío del agua a las condiciones de trabajo del reactor (190-200°C a 30 bares (3000 kPa)) el agua condensada afecta negativamente el catalizador. Durante el primer paso, la concentración de CO del gas de síntesis puede reducirse de un 3 a 5%, durante el segundo paso la concentración del monóxido de carbono de la corriente de gases puede disminuirse aún más a 0.1-0.3% [179].

Según Pal et al [174]. Para lograr producir hidrógeno a gran escala partiendo del gas de síntesis es importante escoger un catalizador adecuado y durante el desarrollo de su trabajo dividió los catalizadores en cinco categorías: catalizadores de alta temperatura, catalizadores de baja temperatura, catalizadores basados en óxido de Cerio y metales nobles, catalizadores basados en carbono y catalizadores nanoestructurados. El anexo 2 es un consolidado de los grupos de catalizadores encontrados durante su investigación.

2.2.1 CATALIZADORES DE ALTA TEMPERATURA (HTS)

Los catalizadores de alta temperatura pueden operar en un intervalo de temperatura entre 310-450°C y se pueden llamar catalizadores de ferrocromo debido a su composición. Esta reacción se realiza adiabáticamente a escala industrial donde la temperatura aumenta a lo largo del reactor. Para prevenir que la temperatura del lecho de catalizador crezca más y lo deteriore se aconseja mantener en la entrada una temperatura aproximadamente de 350°C, con esta temperatura de entrada se conseguirá una temperatura máxima de 550°C al final del reactor [180].

Gran parte de los catalizadores usados a nivel industrial contienen (80-90% en peso) de óxido de hierro y (8-10% en peso) óxido de cromo[179]. El agregar bajos porcentajes de cromo al hierro mejoran la estabilidad del catalizador y prolongan su vida útil al disminuir la sinterización, aunque no se puede prevenir una desactivación total y el mismo debe ser reemplazado en un periodo de tiempo entre 2 a 5 años [178]. Durante los primeros días de uso se produce una rápida desactivación, pero después de 1500 horas (62.5 días) este se estabiliza [179]. Hasta el momento, el reemplazo del cromo por otro elemento no ha tenido un éxito comercial [180], aunque agregar cromo aumenta el porcentaje de conversión, al tiempo que aumenta su toxicidad dando como resultado un mayor costo de eliminación del catalizador gastado.

La proporción de CO a vapor de agua es un parámetro de gran relevancia en la reacción de HTS. Cuando se opera altas concentraciones de monóxido de carbono se presentan problemas como: la formación de hierro metálico, descomposición de carbono, metanización y reacción de Fischer Tropsch. Se sugiere un tiempo de contacto para los gases de 3-9 segundos para la realización de este proceso [174].

El pretratamiento para el catalizador HTS se lleva a cabo reduciendo parcialmente la hematita (Fe_2O_3) a magnetita utilizando mezclas de gases de proceso y así activar el catalizador. Este proceso de reducción debe controlarse a través de las concentraciones de los gases de alimentación para lograr la una adecuada reducción. La reducción excesiva del catalizador puede estropear los gránulos del catalizador, una forma de controlar este suceso es mediante el factor de reducción (R) ecu (15), el valor de este factor debe ser inferior 1.2. Valores superiores a 1.6 significa que se puede presentar una reducción excesiva [180]. Al agregar una mayor proporción de vapor que la estequiométrica aumentara la conversión de CO al empujar el equilibrio de la reacción hacia los productos [179].

$$R = \frac{[CO] + [H_2]}{[CO_2] + [H_2O]} \quad \text{ecu (15)}$$

2.2.2 CATALIZADORES DE BAJA TEMPERATURA (LTS)

La reacción de desplazamiento de baja temperatura (LTS) se lleva a cabo entre 200-250°C. El catalizador está compuesto por una mezcla de CuO, Zn y Al₂O₃/Cr₂O₃. Las concentraciones de los compuestos del catalizador varían entre: 68 a 73% ZnO, 15 a 20% CuO, 9 a 14% Cr₂O₃, 2 a 5% de Mn, Al y óxidos de magnesio; un 32 a 33% CuO, 34 a 53% ZnO y 15 a 33% Al₂O₃. Cabe resaltar que son: pirofóricos (explotan espontáneamente) en el aire, susceptibles a cambios abruptos en la temperatura; e intolerantes al: azufre, halógenos e hidrocarburos insaturados. Por consiguiente se debe garantizar que en la corriente de gas no estén presentes estos compuestos[174].

El cobre prosee una elevada actividad y selectividad a bajas temperaturas, convirtiéndolo en un catalizador apropiado para el desarrollo del proceso WGS. Un catalizador LTS tiene que ser capaz de lograr una alta conversión para un volumen de catalizador dado a la menor temperatura posible, también debe ser térmicamente estable y funcionar durante el mayor tiempo posible con la mayor conversión de CO. Cabe resaltar que algunas ventajas de los catalizadores LTS son: el poco número reacciones secundarias que se dan a presiones de operación elevada y la vida útil normal de un catalizador de baja temperatura es de 2 a 3 años. En contraste, se sabe que son propensos a la sinterización térmica [172][180]. Los esfuerzos por reducir los costos de la purificación de hidrógeno a través del proceso WGS requieren de catalizadores que operen en un solo paso a temperaturas intermedias [172].

2.2.3 CATALIZADORES DE CERIA Y METALES NOBLES

Los catalizadores para WGS a base de óxido de cerio se han convertido en un foco de atención debido a la alta capacidad de almacenamiento de oxígeno por parte del soporte de cerio que a su vez actúa como un promotor para la reacción de WGS[181]. Esto se debe primordialmente a la aptitud de pasar entre el estado reducido y el oxidado ($Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$), desencadenando una acelerada formación y eliminación de las vacantes de oxígeno [182], facilitando la separación del hidrógeno. Este fenómeno restringe la rapidez de la reacción de WGS, por consiguiente, acrecentar la vacante de oxígeno es un principio fundamental para mejorar el proceso de cambio de gas-agua de los catalizadores apoyados en CeO₂ [183].

Un gran número de investigaciones se han encaminado a estudiar el uso de metales nobles como: Pt, Rh, Pd y Au; que son colocados sobre soportes de: Ceria, Zirconia, Alúmina, Titania, Thoria o Magnesia[180]. La dimensión de las partículas de Ceria puede influir en la cantidad de oxígeno almacenado disponible para la reacción. Los granos pequeños de Ceria acompañados por granos grandes de oro son capaces de lograr una gran conversión, donde las partículas de ceria por si solas no lograrían. Se ha evidenciado que el catalizador puede regenerarse completamente mediante calcinación, retirando el carbono depositado que bloquea los sitios activos. Otro elemento que se puede adicionar al Cerio para prevenir la formación de carbonatos es el circonio, ya que, promueve la unión de enlaces débiles entre los átomos de oxígeno si se compara con la Ceria pura. Como consecuencia se tiene una mayor reducción que juega un papel importante en la formación de productos en el proceso de WGS[178].

El agregar metales de tierras raras, principalmente Lantano (La), a los soportes de Ceria se han estudiado considerablemente, se conoce a los metales de tierras raras por poseer excelentes características catalíticas. Además, cuando se incorpora catalizador de Ceria, llevan a una estabilidad térmica aumentada y una actividad catalítica mejorada [174], [178].

2.2.4 CATALIZADORES DE CARBONO

La mejora en los catalizadores de carbono resulta interesante para la catálisis heterogénea. Una reacción química donde el catalizador está en una fase diferente a la de los reactivos, generalmente, el catalizador es un sólido y los reactivos son líquidos o gases. En contraste con los catalizadores metálicos, los catalizadores de carbón presentan algunas ventajas como: menor costo, estable a elevadas temperaturas y flexibilidad al azufre. Un abundante número de estudios han señalado que estos catalizadores desempeñan un papel importante en la descomposición termo catalítica del gas natural y son tenidos en cuenta como opción de reemplazo a los catalizadores metálicos para la producción de hidrógeno [184], [185].

Se ha investigado el platino soportado en carbono como catalizador para la reacción de WGS a 200-350°C y no se halló actividad. El Pt/Ce soportado en carbón presentó más actividad que el Pt/Ce por sí mismos a altas temperaturas, el catalizador Pt/Ce/C alcanzó una conversión de CO del 90% a 350°C, se pudo observar una leve disminución en la actividad del catalizador en un periodo de tiempo de 120 h [178].

2.2.5 CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS

El estudio de la nano catálisis (uso de nanopartículas para catalizar reacciones) ha tenido un constante crecimiento, se pueden identificar dos tipos de nano catálisis: homogéneo con catálisis en solución coloidal y del tipo heterogéneo en el que las nanopartículas se apoyan sobre el área sólida, catalizando reacciones en fase gaseosa [186].

Los catalizadores nanoestructurados presentan una gran oportunidad para una reciente generación de catalizadores con características mejoradas y flexibles. Además, se ha logrado un avance representativo en el control de las dimensiones y en la percepción de sus características catalíticas dependientes del tamaño. Por otra parte, verificar la apariencia de las nanopartículas es un punto de gran importancia para la reducción deseada del catalizador [187].

Un gran número de catalizadores que se usan recientemente poseen nanopartículas de metales de transición unidos a un soporte en fase sólida, en la mayoría de los casos, se trata de soportes porosos. Estos otorgan una inmensa área específica, proporcionando un considerable número de espacios activos habilitados para encaminar la reacción catalítica. Cuando el compuesto (líquido o gas) reactante circula a través de la base porosa se incorpora a la superficie de las nano partículas reaccionando entre sí y liberando los productos [188].

En la última década, las nanopartículas de metales preciosos basados sobre óxidos reducibles como CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y Fe_2O_3 se han estudiado como catalizadores gracias a su selectividad y estabilidad en el aire [189]. El catalizador Au- CeO_2 para el proceso de WGS se beneficia de la fuerte interacción de la Ceria a nano escala con partículas de oro dispersas, logrando estabilizar las especies activas de oro [190]. La dimensión y la disposición de las partículas de Au son susceptibles a una serie de aspectos que abarcan: el procedimiento de preparación, el estado y la configuración del soporte y el pretratamiento del catalizador. Los catalizadores de oro se distinguen de otros catalizadores similares en su método de elaboración que da el origen a la actividad catalítica. [191].

Se está trabajando arduamente en desarrollar nuevas formas porosas y de gran área en materiales basados en TiO_2 . Se pronostica que los nanotubos de TiO_2 tengan un notable desempeño para ser usados en el desarrollo de catalizadores para WGS, ya que, presentan un alto grado de uniformidad y área de superficie específica [192]. Se ha evidenciado que las nanopartículas de Au soportadas en TiO_2 poseen mayor conversión que los soportados en Al_2O_3 en un entorno oxidativo que se presenta durante la reacción de WGS [193]. Se sabe que el ZrO_2 a nano escala en el catalizador de Au/ ZrO_2 desempeña un extraordinario rendimiento catalítico para la oxidación del CO, señalando la labor catalítica de las nanopartículas se mejora cuando se disminuye el tamaño de la zirconia [194].

2.3 PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE LA UNIDAD DE ADSORCIÓN POR CAMBIOS DE PRESIÓN (PSA - PRESSURE SWING ADSORPTION).

La adsorción es un fenómeno físico espontaneo en el cual las moléculas de un fluido en este caso gas se adhieren a la superficie de un sólido debido a las fuerzas de Van der Waals. Las moléculas del fluido son el adsorbato y el sólido es el adsorbente. Generalmente, este proceso ocurre a bajas temperaturas y altas presiones.

Los adsorbentes presentan estructura porosa con gran área superficial por cantidad de masa [195]. Los átomos presentan distintas afinidades para varios tipos de adsorbentes [41]. Otro principio por el que se lleva a cabo el fenómeno es el gradiente de concentración presente entre el fluido que transita a través del adsorbente y el adsorbente, una vez se logra la mayor concentración en la superficie del material para las condiciones operativas determinadas es preciso dar paso a una regeneración del adsorbente para permitir su posterior uso [196]. Gracias a estos fenómenos se puede separar los gases y purificar hidrógeno de forma eficiente.

Los adsorbentes exhiben una intensa afinidad por las moléculas polares o polarizables, estas partículas son atrapadas por los cationes retenidos en la red cristalina del adsorbente. Los elementos o compuestos con mayor volatilidad y menor polaridad son simbolizados por el hidrógeno y helio de manera que, no son absorbibles. Regularmente, las impurezas con menor fuerza de adsorción atraviesan la columna con mayor velocidad que el resto de partículas no deseadas [195]. La Fig. 26 muestra los gases con menor y mayor potencial de adsorción

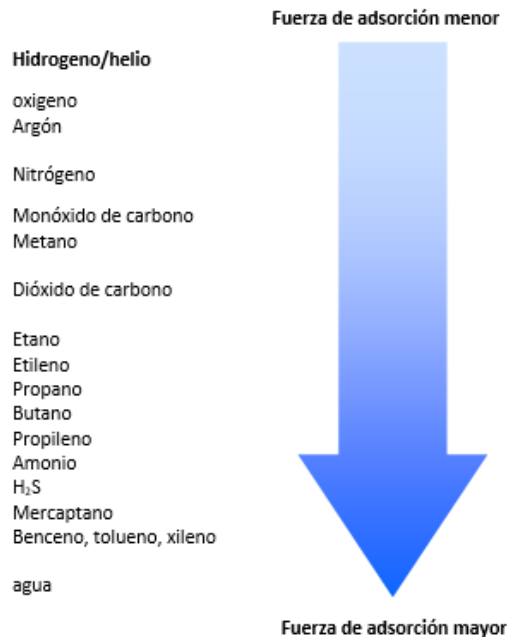


Fig. 26 Relación distintas fuerzas de absorción para diferentes moléculas. Adaptado de [195]

Se denomina desorción al proceso opuesto a la adsorción. La desorción ocurre a presiones más bajas que la adsorción para el caso del PSA, lo que permite al adsorbente liberar las partículas atrapadas en su superficie provocando su regeneración y dar inicio nuevamente a la adsorción[196].

La aplicación del proceso PSA para la purificación de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, fue descrito por primera vez por Skarstrom y Guerrin Dumine conjuntamente en los años sesenta. En su etapa inicial, se pensó que el método representaba un alto costo y consumo de energía. Tiempo después los avances tecnológicos condujeron a mejoras en: la estructura de la torre de adsorción, el planteamiento de los ciclos, los adsorbentes y materiales[197]. Despertaron el interés de esta tecnología por parte

de las industrias del petróleo y gas, debido a que: pueden operar a temperatura ambiente, son eficaces, no necesitan disolventes o reactivos corrosivos y son algo fáciles de operar. A su vez, los procesos basados en la adsorción eliminan problemas, como el alto consumo energético y la corrosión de los equipos de proceso [197], [198].

El procedimiento para la separación de gases se conoce como PSA cuando la adsorción y regeneración del adsorbente se lleva a cabo por variaciones de presión. Cuando la restauración del adsorbente se da por cambios en la temperatura recibe el nombre de adsorción por oscilación de temperatura (TSA) y fue el primer método de adsorción física a escala industrial.

En el TSA la etapa de adsorción se realiza a presión y temperatura ambiente, aunque la desorción se logra mediante calentamiento, para regenerar el adsorbente se hace pasar a través del lecho una corriente de gas caliente. En el caso de adsorbentes usados para la separación de CO₂ se utiliza el nitrógeno que posee baja capacidad calorífica, esto conlleva al uso de un gran volumen de gas para aumentar su temperatura, ocasionando, una menor concentración de adsorbato recuperado. El TSA es un procedimiento que requiere mucha energía debido a las pérdidas de calor que se tienen durante el calentamiento y el enfriamiento de los lechos.

La adsorción por oscilación eléctrica (ESA) es una tecnología novedosa en la que las etapas de adsorción y desorción son asistidas por el paso de la corriente. El calentamiento eléctrico se da cuando se proporciona un voltaje eléctrico a los adsorbentes que son conductores eléctricos. El ESA es empleado para la extracción de compuestos orgánicos volátiles y el CO₂, los adsorbentes adecuados para él ESA son: zeolita, fibras de carbono, grafeno, monolitos de carbono, adsorbentes sólidos impregnados con amina y monolitos de zeolita de carbono. En la adsorción por oscilación de vacío (VPSA), la adsorción se lleva a cabo a presión atmosférica o superior mientras tanto la desorción se logra mediante vacío [41], [197], [199]–[201].

Los dos flujos de gases más comunes para separar por la unidad PSA son: el gas de síntesis proveniente del proceso de SMR luego de haber pasado por los reactores de desplazamiento agua-gas y el gas de escape de refinerías. Las composiciones para cada uno de estos gases son las siguientes: 70-80% de H₂, 15-25% CO₂, 3-6% de CH₄, 1-3% de CO y trazas de N₂, para el caso del gas proveniente de refinería es 65-90% H₂, 3-20% CH₄, 4-8% de C₂H₆, 1-3% C₃H₈ y menos de 0.5% de hidrocarburos C₄₊. La composición de estos gases se verá afectada por muchas variables como: la relación vapor-carbono en la etapa de reformado, la presión y temperatura de funcionamiento, los tipos de catalizadores empleados, etc.[202].

Los procesos de adsorción constan de dos etapas. La factibilidad técnica del proceso está definida por la etapa de adsorción, por el contrario, la viabilidad económica está establecida por el periodo de desorción. No obstante, cuanto más intensa es la adsorción, más complejo es desorber las impurezas del gas, requiriendo de más energía para restaurar el adsorbente. De manera que, las adsorciones fuertemente energéticas frecuentemente no son favorables para estos procesos. Por otra parte, es fundamental en el proceso PSA que el adsorbente seleccionado presente una buena resistencia mecánica y a la desactivación ya que los lechos son sometidos permanentemente a la sucesión de etapas que componen el ciclo [201], [203].

Se reconocen tres mecanismos fundamentales en el desarrollo de la separación del PSA: en donde el equilibrio selectivo, la velocidad selectiva (cinético) y el tamaño de la molécula son primordiales. En los procesos apoyados en el equilibrio selectivo, las partículas adsorbidas con mayor polaridad son adheridas a la superficie del adsorbente permaneciendo en la columna, al tiempo que, las moléculas con menor fuerza de adherencia dejan la columna con un flujo a alta presión. La atracción de un elemento por el adsorbente gobierna la separación, los adsorbentes que interactúan preferentemente con CO₂ y N₂ reciben la denominación de adsorbentes de equilibrio, se tienen como ejemplo: el carbón activado, zeolitas y estructuras organometálicas.

Por otro lado, en la separación respaldada en el equilibrio cinético, los componentes que se difunde con más facilidad quedan atrapados en la columna y los de difusión lenta, abandonan la columna con el flujo saliente a alta presión. Estos adsorbentes se caracterizan por no mostrar una diferencia notable en el potencial de adsorción de los componentes de la mezcla, aunque las tasas de difusión en los poros son distintas [197], [201]. En el método de separación respaldado en el tamaño de la partícula, el mecanismo primordial en la segregación de los constituyentes del gas se basa en el tamaño de la molécula del elemento presente en el gas contra las dimensiones de los poros adsorbentes [59].

El esquema inicial Skarstrom involucraba solo dos columnas conectadas (Fig. 27 a), y se compone de 4 pasos: alimentación (o presurización), adsorción, despresurización y purga [197], [198], [204], [205]. El primer paso es la presurización del lecho 1 con gas de entrada (o gas de alimentación) con la salida sellada a un caudal constante hasta alcanzar la presión p_h .

En el paso dos denominado adsorción, el componente con mayor potencial de adsorción es retenido, que para el caso de los procesos del reformado es el CO_2 y el agua. Esto se lleva a cabo a un caudal constante y a presión p_H . De aquí se obtiene un flujo de gas concentrado en los elementos menos adsorbidos, una fracción de este gas se utiliza para purgar la columna dos.

El tercer paso es la despresurización, que consiste en la reducción de la presión de p_h a P_1 extrayendo gas a presión constante, pero sin un suministro de entrada. La etapa cuatro conocida como purga o regeneración, se toma una parte del gas tratado proveniente del lecho 1 en la etapa de adsorción a una presión de entrada menor o igual P_1 para extraer el gas que aún permanece retenido [201]. La Fig. 27 b muestra el comportamiento de la presión durante los 4 pasos del PSA. La Fig. 28 ilustra de forma sencilla el ciclo PSA propuesto por Skartrom.

El proceso de purificación a través del PSA es la etapa final en gran parte de las instalaciones destinadas a la producción de hidrógeno [206]. Los equipos PSA están formulados para generar gas de H_2 con una pureza entre 98-99.999% o mayor, a pesar de que, su porcentaje de recuperación oscile entre el 70-90% [41], [196], [202]. Las instalaciones actuales de PSA pueden disponer desde dos columnas para la obtención de oxígeno o nitrógeno del aire, hasta arreglos que contiene 16 lechos para la producción de hidrógeno de alta pureza a caudales de producción que pueden alcanzar 100.000 Nm^3/h [207]. En las plantas PSA conformadas de 4 a 6 columnas, la recuperación varía entre 60-75%, así mismo los sistemas de 10 a 12 lechos, el porcentaje de recuperación de hidrógeno puede llegar al 90% [203].

Las unidades PSA operan a presiones entre 20-40 atm (2026.5 a 4053 kPa) durante las etapas de presurización y adsorción, para la etapa de purga (o despresurización) el gas de escape (o gas de cola) se obtiene a presiones entre 1-2 bar (100 a 200 kPa). Adicionalmente la temperatura de funcionamiento oscila entre 21-38°C [202], [203], [208]. No obstante, se deben tener en cuenta los cambios de temperatura al momento del diseño, ya que, la adsorción es un proceso exotérmico, al mismo tiempo que la desorción es endotérmica. El calor liberado en el transcurso de la primera etapa es ocasionado por la pérdida de energía de rotación y vibración de las moléculas retenidas en la superficie del adsorbente, provocando una reducción en la capacidad de adsorción del adsorbente. Por el contrario, la etapa de desorción precisa de energía que conlleva a la disminución de la temperatura [197], [199], [204]. Debido a que la desorción tarda más que la adsorción, se requiere de 4 o más columnas para garantizar una producción continua [204]. Cada una de las columnas opera de manera escalonada, ya que durante todo el tiempo un lecho estará en la etapa de adsorción y los restantes estarán en diferentes etapas de restauración [195].

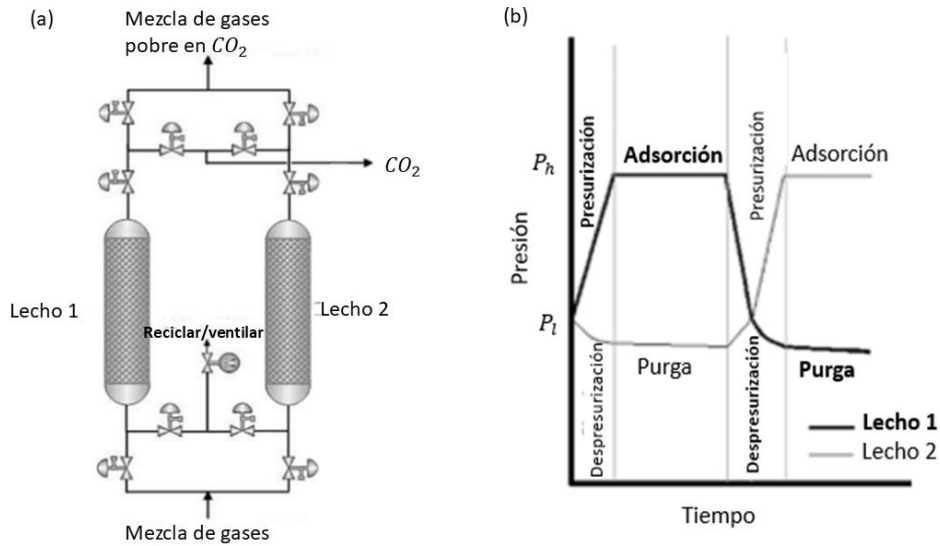


Fig. 27 A) esquema inicial propuesto Skarstrom, B) comportamiento de la presión con el tiempo para cada unidad del equipo PSA. Adaptado de [201].

Es muy frecuente encontrar columnas de adsorción con más de un tipo adsorbente, como capas o como adsorbentes individuales pero en distintas columnas, esto con el propósito de aumentar el grado de adsorción y desorción[202], [208]. Los adsorbentes más utilizados son: gel de sílice, alúmina, carbón activado y zeolita, y presentan distinta fuerza relativa de adsorción para cada componente[41]. El principal uso de las capas estratificadas, es la disminución del tamaño de la columna o de la capa [209].

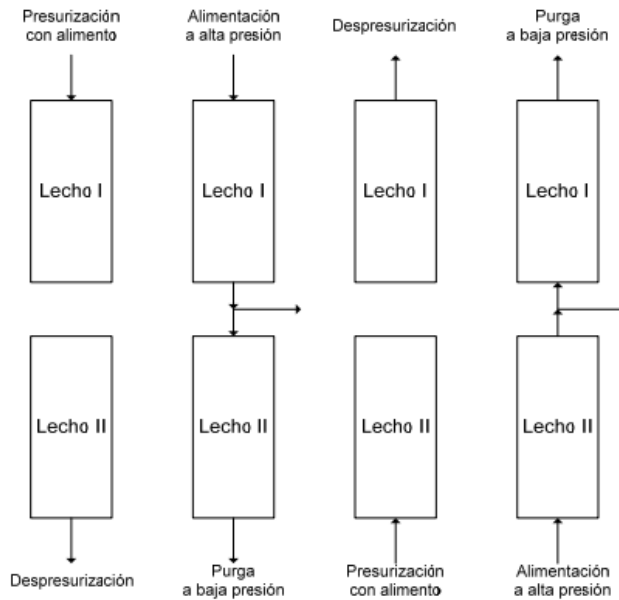


Fig. 28 Etapas funcionamiento unidad PSA para una unidad de 2 torres. Tomado de [210]

Generalmente se utilizan tres capas (pueden ser más dependiendo de las condiciones de operación) y es aconsejable seguir la siguiente disposición: la primer capa denominada lecho protector constituido por gel de sílice o alúmina utilizado para retirar la humedad; una segunda capa conformada de carbón activado tiene la tarea de capturar CH_4 , CO_2 , CO y compuestos de azufre; por último se usa un estrato

de Zeolita para incrementar la retención de CO, N₂ y otros componentes [59], [200], [204]. La razón por la que la zeolita se coloca en la parte superior de la columna en un lecho multicapas es su naturaleza hidrófila, ya que al entrar en contacto con el agua se acortara su área disponible para adsorber. Es muy importante seguir este ordena aunque se tengan varias columnas cada una con distinto adsorbente [197].

Se han diseñado un número creciente de etapas al proceso PSA para lograr un incremento en la pureza de H₂ obtenido y el rescatado con el fin de mejorar su desempeño [208]. Los circuitos más avanzados incorporan interacciones (conexiones) entre lechos por medio de reciclados y purgas (o igualaciones de presión) [198]. El aporte correspondiente a la purga está sujeto a la presión de operación más alta, ya que, el H₂ se obtiene a altas presiones mientras que la purga se realiza a presión atmosférica. El porcentaje real del flujo de producto perdido en la purga se torna despreciable cuando la relación de presión es grande. El buen desempeño de la mayoría de los ciclos sofisticados proviene de la reducción de las perdidas por purga [201], las corrientes de purgas más prolongadas dan como resultado una regeneración eficiente [204].

Un aspecto muy relevante a la hora de identificar las etapas de PSA es el extremo de la columna por donde se alimenta y extraen los gases, y el sentido de la corriente durante las etapas. Si el sentido del flujo es en la misma la dirección al flujo durante la adsorción o presurización se toma como sentido paralelo (isocorriente), y por ende las etapas con sentido opuesto se denominarán contracorriente. Ya que, las reducciones de presión y las purgas pueden llevarse a cabo en paralelo o en contracorriente [203].

El diseño de los equipos y sus parámetros de operación se determinan de forma experimental, esto se realiza solamente para un recipiente, puesto que, los restantes funcionan bajo las mismas condiciones [199]. La altura de las columnas está restringida por la resistencia del adsorbente al aplastamiento, pese a que el diámetro está condicionado a más o menos 4 metros [200]. A medida que aumenta el tamaño de la torre de adsorción, la caída de presión de la columna se incrementa y la distribución del fluido se agudiza [211].

Otros parámetros para tener en cuenta al momento de diseñar una planta PSA son: la presión de alimentación y presión de gas de cola, composición del gas de alimentación y pureza requerida de hidrógeno. El interés de la técnica PSA resulta del hecho de que inclusive las separación es más tediosas se pueden realizar como una secuencia de pasos relativamente simples [195][94].

El alto valor de PSA a menor escala es el principal desafío de estas instalaciones, por ende, el precio de PSA se disminuye en un cincuenta por ciento con una expansión de cuatro veces su tamaño, provocando que los sistemas más pequeños sean poco beneficioso en términos de precio final de producción de H₂. No obstante, el aumento en la demanda de hidrógeno de alta pureza para usos en celdas de combustión ha fomentado el desarrollo de sistemas muy compactos, de bajos caudales y alta pureza. En el mercado se pueden encontrar diseños para producir H₂ puro desde 5 Nm³/h hasta 120.000 Nm³/h [152].

3 CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ (CCS)

La captura y el almacenamiento de carbono consiste en dos procesos bien definidos. La captura consiste en la separación del CO₂ en mezclas gaseosas y el almacenamiento abarca desde el transporte hasta la inyección del CO₂ a gran profundidad (subsuelo o mar) para dejarlo allí por miles de años. El origen de las mezclas que contienen CO₂ puede ser: a) industrial (acería, hornos de cemento y refinerías) y b) afines con la generación de energía (plantas generadoras de energía eléctrica de carbón)[212]–[215].

3.1 CAPTURA DE CO₂

La captura de dióxido de carbono involucra el aislamiento del gas de los sitios donde se emana por la quema de fuentes fósiles antes de su almacenamiento de forma permanente. Afrontar la separación de CO₂ de fuentes móviles y/o extensamente distribuidas como: la calefacción de viviendas, los vehículos y las aeronaves, de momento es inviable pero necesario[212]. Se tiene dos rutas disponibles para CCS: el primer camino consiste en capturar el CO₂ directo de la fuente de forma muy concentrada, el segundo método implica atraparlo directamente de la atmósfera para intensificar los procesos biológicos de captura. El aumento en la concentración de CO₂ en invernaderos de manera controlada entre 800-2000 ppm puede lograr un aumento en la producción agrícola del 15%, a pesar de que, concentraciones demasiado altas pueden provocar daño a las plantas [216] [217], [218].

Las tecnologías de captura de CO₂ son posibles de encontrar en el mercado, pero su precio es demasiado elevado y aportan alrededor del 70-80% del valor de un esquema completo de CCS, donde también se incluye el transporte y almacenamiento de este gas [219]. Últimamente, un gran número de estudios y el desarrollo tecnológico en la captura de CO₂ se enfocan en la extracción de este compuesto proveniente de las plantas de generación de energía eléctrica que operan con carbón [220].

La energía requerida para poner en marcha los sistemas CCS reduce la eficiencia integral de la generación de energía entre 5 y 16 puntos porcentuales, y dependerá de factores como: la tecnología que se utilice y en qué etapa del proceso se lleve a cabo la captura [214]. Esto conlleva a un aumento en el impacto ambiental, a su vez, el requerimiento de combustible y los desechos sólidos generados por la unidad de captura son equiparables a los de una planta sin CCS.

Para que las tecnologías de CCS se desarrollen, es necesario disminuir la energía consumida, esto reducirá el costo operativo en general y los daños ambientales. Hoy en día, las instalaciones industriales como: las fábricas de producción de amoníaco y tratamiento de gas natural retiran el CO₂ de forma continua. No obstante, estas instalaciones están eliminando carbono con el propósito de satisfacer unos requerimientos más no para ser almacenado. Se han instalado varios sistemas de captura de carbono en centrales eléctricas pequeñas, sin embargo, las centrales eléctricas con capacidades de generar cientos de megavatios de electricidad, que son las mayores fuentes de producción de CO₂ no presentan por el momento ninguna aplicación [221].

Las técnicas de captura emergieron en la industria de alimentos y química en la década de 1930. La remoción de CO₂ proveniente del gas natural se estableció en el periodo entre 1950-1960. El CO₂ se ha elaborado y vendido de forma rentable durante buena parte del siglo XX, además ya hay una infraestructura bien elaborada para la producción y almacenamiento de CO₂. Sin embargo, el tamaño limitado de estas instalaciones no logra un aporte significativo en la reducción de este gas de efecto invernadero en el planeta. Según el IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático o Panel Intergubernamental del Cambio Climático) ha pronosticado que los procesos de CCS tienen la capacidad de disminuir entre el 15-55% de las emisiones acumuladas hasta el 2100 [222].

3.1.1 TECNOLOGÍAS PARA LA SEPARACIÓN DE CO₂ EN CORRIENTES DE GAS

En este apartado se hará una breve descripción de las alternativas disponibles para retirar el dióxido de carbono en altas concentraciones, procedente de: gas de síntesis, gas de cola y gas de combustión reformador. Dichas tecnologías se basan en la: absorción, adsorción, membranas y la separación criogénica. La Tabla 4 es un resumen de las tecnologías más desarrolladas para la separación de CO₂.

Tipo de captura	Tecnología de separación	Método	Aplicación
Pre-combustion	Absorción física	Selexol, rectisol	Centrales eléctricas (CCGI)
	Absorción química	solvente a base de Amina	Producción de amoníaco
	Adsorción por membranas orgánicas	membrana porosa	Separación de gases
Post-combustion	Absorción química	Solvente a base de amina	Plantas de energía; siderurgia; industria del cemento; Refinerías de petróleo
		Solventes alcalinos	
		Líquidos iónicos	
	Adsorción por adsorbentes sólidos	Absorbentes sólidos base aminas	-
		Absorbentes sólidos a base de metales alcalinotérreos	-
		Absorbentes sólidos carbonato-metal alcalino	-
		Elementos porosos-polímeros	Plantas de energía
	Separación por membrana	Membranas poliméricas	-
		Membranas inorgánicas	-
		Membranas híbridas	-
	Separación criogénica	Separación criogénica	Plantas de energía
	Adsorción por oscilación de presión/vacío	Zeolitas	Plantas de energía, siderurgia
Carbón activado			
Oxy combustion	Separación de oxígeno del aire.	Proceso de oxicombustible	Centrales eléctricas (CCGI)
		Combustión bucle químico	Producción de amoníaco
		Reformado bucle químico	Separación de gases

Tabla 4. Tecnologías separación de CO₂ más desarrolladas. Adaptado de [223], [224]

3.1.1.1 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN POR ABSORCIÓN

Las tecnologías fundamentadas en la absorción predominan los procesos de separación de CO₂. Se utilizan solventes líquidos selectivos, para retirar más del 90% de dióxido de carbono. El proceso puede ser netamente físico o químico y dependerá de la interacción del gas con el disolvente[225].

En la absorción química el solvente tiende a formar enlaces con el CO₂ debido a que este gas es ácido. Entre los absorbentes más utilizados se encuentran: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y carbonato de potasio [219]. La tecnología de absorción por MEA, se registró en 1930, y es aquel proceso donde el CO₂ se absorbe de los humos de combustión a temperatura cercanas al ambiente, en una solución acuosa de amina con poca volatilidad, esta metodología se desarrolló en principio para extraer gases ácidos de las corrientes de gas natural (endulzamiento de gas) [212], [216]. La absorción química es el procedimiento más apropiado cuando se tienen concentraciones menores al 15%. En la absorción química se originan fuertes enlaces entre el solvente y el CO₂ ecu (16), la ruptura de estos enlaces requiere de mucha energía (calor).



El absorbente químico está diseñado para reaccionar con CO₂. El gas de combustión es enfriado y llevado a una torre de absorción donde entra en contacto a contracorriente del absorbente. El solvente entra por la parte superior de la torre, mientras los humos de combustión ingresan a la columna por la parte inferior. El CO₂ forma enlaces con el absorbente retirándose así de la corriente, al mismo tiempo que el sorbente saturado con CO₂ es extraído por la parte inferior de la torre, esta etapa se lleva a cabo en un rango de temperatura entre 40-60°C [214]. Después el absorbente enriquecido es llevado a una unidad donde se eleva su temperatura para romper los enlaces entre el sorbente y el CO₂ para su regeneración y enviarlo de nuevo a la torre de absorción. Finalmente, el dióxido de carbono se comprime y almacena o vende. [221], [226].

La absorción física se rige por la ley de Henry, para que el proceso se pueda llevar la presión parcial del CO₂ debe ser superior a las 4.9 atm (496.493 kPa) o la concentración en la mezcla sea mayor al 15%. En los procesos de absorción física el enlace entre el solvente y el CO₂ es menos fuerte que en la absorción química ya que el CO₂ solo se disuelve en el disolvente [221], la unión se lleva a cabo a altas presiones y el CO₂ se extrae de nuevo reduciendo la presión [227]. La regeneración del solvente requiere menos energía que los solventes químicos y es la absorción física es ideal para concentraciones superiores. Los solventes más usados en la adsorción física son: compuestos a base de glicol, metanol, carbonato de propileno. En contraste, los glicoles poseen una capacidad de carga baja, provocando la circulación de grandes volúmenes del solvente. En los sistemas de absorción a base de metanol, el proceso Rectisol es muy usado en proyectos de captura de CO₂. La absorción física puede capturar más del 90% del CO₂ de las corrientes gaseosas, pero al alto costo de separación [225].

3.1.1.2 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN POR ADSORCIÓN

Todo lo relacionado con la adsorción de gases fue tratado en el apartado 2.3. Los adsorbentes más utilizados para la separación de CO₂ son: tamices moleculares, carbón activado, zeolitas, óxidos de calcio, hidrotalcitas y circonato de litio [219].

3.1.1.3 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN POR MEMBRANAS

La separación del dióxido de corrientes de gas puede realizarse por membranas. Pueden diseñarse para que solo circule a través de ellas el CO₂ al tiempo que rechaza otros compuestos. La membrana está compuesta por una capa delgada de polímero que brinda selectividad unida a una capa gruesa de polímero o metal que brinda una mayor resistencia mecánica [219].

Las membranas suelen dividirse en dos grandes grupos: poliméricas o inorgánicas. Las membranas poliméricas son eficientes y económicas, pero sufren de degradación gradual a altas temperaturas. Las membranas poliméricas se basan en polímeros como acetato de celulosa, poliimididas, poliamidas y polisulfona. Las membranas inorgánicas son estables a altas temperaturas y ambientes corrosivos,

no obstante, son más costosas que las poliméricas [225]. El rendimiento de una membrana se ve muy comprometido por las condiciones de los gases de combustión, como la baja concentración y presión de CO₂, siendo el principal obstáculo para aplicar esta tecnología.[219]. Esta tecnología tiene potencial en la captura de carbono, en sistemas de captura de pre-combustión hasta la captura de CO₂ en sistemas post-combustión [223].

3.1.1.4 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN CRIOGENICA

La separación criogénica es ampliamente utilizada en proceso de licuefacción y purificación de CO₂. Este proceso se basa en la diferencia de los puntos de ebullición de los componentes en la mezcla gaseosa incluido el CO₂ [225]. Para su separación, el gas de combustión o la corriente de gas que contenga CO₂ debe enfriarse a temperatura entre -100° a -135°C, luego se separa de otros gases y se comprime a una alta presión de 100–200 atm (10132.5 a 20265 kPa). La cantidad de CO₂ recuperada puede alcanzar el 90-95%. Ya que el proceso se lleva a cabo a una temperaturas muy baja y alta presión, hacen que el proceso consuma mucha energía, se requieren entre 600–660 kWh por tonelada de CO₂ recuperada en forma líquida [219].

De momento un gran número de autores afirman que se tienen tres métodos o posibilidades de capturar CO₂ de procesos de generación de energía y calor, los cuales son: Pre-combustión, post-combustión y oxy-combustión[212], [216], [217], [219], [220]. La Fig. 29 presenta los diversos métodos de captura de CO₂ dependiendo del proceso.

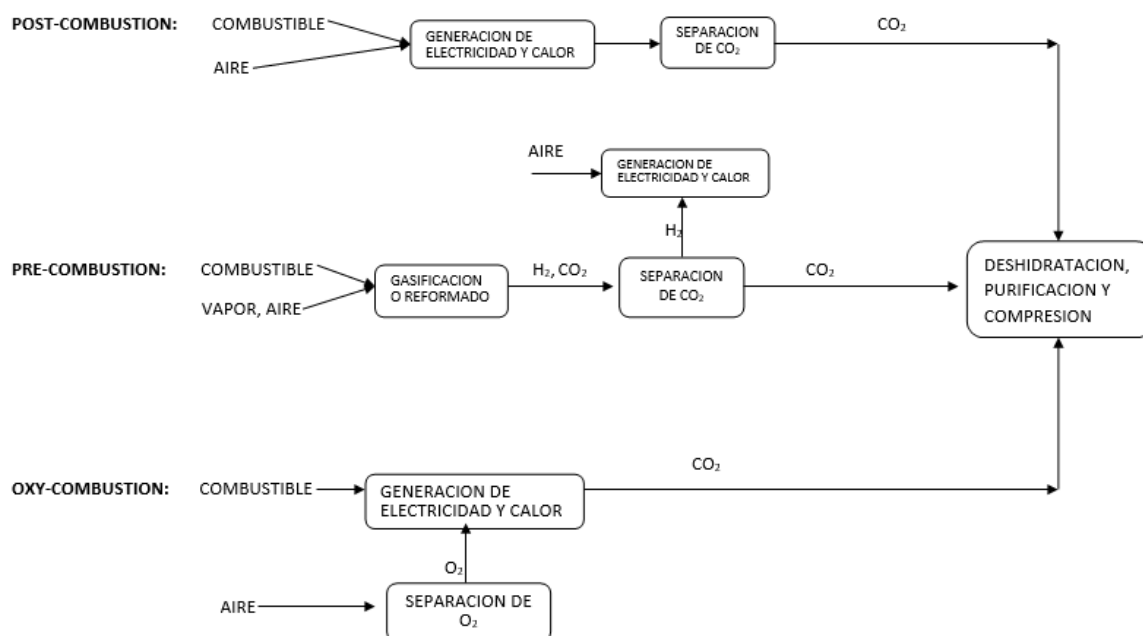


Fig. 29 Métodos para la captura de CO₂. Adaptado de [212]

3.1.2 CAPTURA PRE-COMBUSTION

Como su nombre lo señala, este proceso se desarrolla antes de que se ponga en marcha la reacción de ignición Fig. 30. Por este método se obtiene combustible (hidrógeno) a partir de fuentes fósiles con bajo contenido de carbono [221]. En este método, el carburante frecuentemente: carbón, gas natural, petróleo o biomasa [219], [226], [227], es convertida en una mezcla de gases constituida principalmente por H₂, CO y trazas de CH₄ conocida como gas de síntesis.

El Carbón reacciona primero con oxígeno y vapor de agua para después ser tratado en un reactor de desplazamiento para obtener H_2 y CO_2 [224], [227]. El proceso se lleva a cabo en un gasificador de carbón a condiciones moderadas de oxígeno, para genera gas de síntesis. Después, el gas se somete a una reacción de WGS. Para el caso del gas natural, se realiza el proceso de SMR para obtener gas de síntesis y luego se sigue un tratamiento similar al del carbón [219]. El gas natural es especialmente adecuado para este esquema, ya que, se trasforma con facilidad en gas de síntesis [228]. La conversión tanto de gas como de carbón implica un calentamiento o una oxidación parcial del combustible [214].

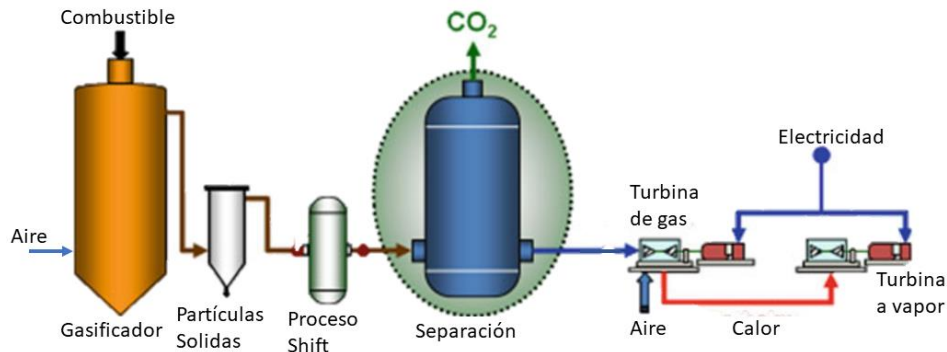


Fig. 30 Proceso gasificación del carbón. Adaptado de [216]

La separación previa a la combustión podría brindar precios más bajos y mejor eficiencia debido a las elevadas concentraciones con las que se obtiene el CO_2 . Recientemente, se han desarrollado proyectos con el fin de adquirir conocimientos acerca de la generación de energía en centrales eléctricas de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC). Los costos de separación pueden variar entre \$20-29 USD (tonelada de CO_2) dependiendo del proceso de obtención y separación de CO_2 , con una eficiencia aproximada al 80% aunque es necesario más investigaciones para lograr valores más acertados[217], [219].

La separación del CO_2 en los procesos de gasificación y SMR usados en la obtención de hidrógeno, se pueden ejecutar en la corriente del gas de escape (singas) del gasificador o reformador, o en el flujo de gases de proceso de hidrógeno. Para el caso de SMR, el CO_2 se extrae de los gases de combustión producto de la quema de materia prima requerida para sostener la reacción. Aun así, la baja concentración de dióxido de carbono en los gases de combustión dificulta el proceso de separación y lo vuelven costoso. En la gasificación, el dióxido de carbón frecuentemente se atrapa de la corriente de proceso que contiene impurezas como CH_4 , CO , H_2O y N_2 [218].

3.1.3 CAPTURA OXY-COMBUSTIÓN

La captura de CO_2 a través de la técnica oxi-combustión (combustión sin nitrógeno), consiste en una reacción de combustión entre un carburante con oxígeno muy puro en lugar de aire, en una cámara de reacción, ocasionando una reducción considerable en la cantidad de nitrógeno en los gases de combustión. Esto da paso a concentraciones de CO_2 entre 70-90% o superiores para la quema de carbón, el resto será vapor de agua que se puede separar por condensación, evitando la separación del nitrógeno con CO_2 , una vez separado el dióxido de carbono se comprime y almacena. [214], [217], [226].

Este Proceso requiere de una unidad de separación de aire (ASU), que extrae oxígeno del aire a través de plantas de separación criogénica o de membranas. La separación criogénica es un método de alta demanda energética y es allí donde se presenta la mayor pérdida de energía del proceso, pese a que la energía requerida por la unidad está directamente relacionada con la pureza del gas [219], [224].

Por otra parte, hay que señalar que se recircula CO_2 con el objetivo de controlar las altas temperaturas en el horno y para contrarrestar el flujo volumétrico de nitrógeno ausente a fin de asegurar condiciones parecidas a la combustión con aire [212], [216], [220], [226]. Esto ocasiona dificultades en la combustión de los quemadores debido a que dióxido de carbono gaseoso tiene mayor capacidad calorífica que el nitrógeno; además, el quemador debe operar con una relación estequiometría oxígeno-combustible mayor a la del aire para generar una llama estable cuando se enciende con una mezcla de O_2/CO_2 [229], [230]

Su desarrollo tecnológico se enfoca en el comportamiento de la combustión, la transferencia de calor dentro del horno, las dificultades asociadas a las elevadas temperatura que pueden causar daños a los equipos, estabilidad de los quemadores [220]. Las investigaciones tienen esta dirección debido a la diferencia de densidad y capacidad térmica entre los gases de oxicomustión y combustión que ocasionan distintas condiciones de operación [226]. Asimismo, se están llevando estudios para disminuir el consumo de energía por parte de la unidad ASU, a pesar de que, no se esperen resultados en un corto plazo, más aún cuando se tratan de proyectos de captura de carbono a gran escala [220].

3.1.4 CAPTURA POST-COMBUSTION

Esta técnica separa el CO_2 de los gases procedentes de una combustión Fig. 31. Dependiendo del combustible empleado, la concentración de CO_2 en los humos de combustión puede variar de un 4-8% para corrientes originadas en centrales eléctricas a gas natural y del 12-15% para flujos producidos por centrales eléctricas de carbón [214], [223], [227]. La captura después de la combustión exhibe una ventaja sobre las otras dos metodologías de captura (pre-combustion y oxi-combustión), puesto que, tiene la facilidad de adaptarse a centrales generadoras eléctricas a base de carbón y gas natural ya existentes. Esto se debe a que su instalación se realiza aguas abajo del proceso de transformación de energía. Como consecuencia, se realizan muy pocas modificaciones a las instalaciones ya existentes necesitando solo el espacio para su montaje [216], [217], [221], [226]. Otro beneficio que brinda es la flexibilidad, dado que la estación de energía puede trabajar inclusive si la planta de captura se encuentra fuera de funcionamiento, por el contrario, las otras dos opciones están muy ligadas a la planta de energía por tal razón, si la captura falla, toda la planta deberá apagarse [212].

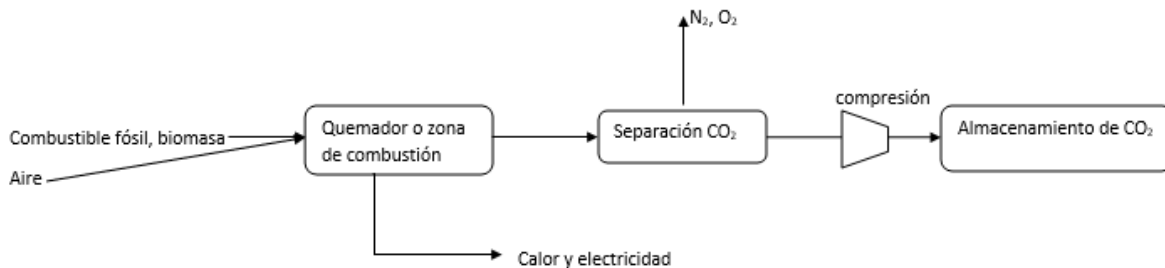


Fig. 31 Esquema captura de CO_2 método de postcombustión. Adaptado de [214], [231]

Básicamente, el CO_2 se puede extraer de la mezcla de gases a través de cualquiera de las siguientes técnicas: absorción (química o física), adsorción (sólida), membranas y destilación criogénica. La tecnología de captura más utilizada, estudiada y desarrollada a gran escala es la absorción química con aminas en especial MEA (monoetanolamina), las otras tecnologías todavía se encuentran en etapa de desarrollo [214], [226]. La tecnología de membranas cada vez se aplica más en proyectos que manejan altos flujos y contenidos de CO_2 en sitios de difícil acceso [224].

En sistemas de captura post-combustion, la tecnología de absorción química más aceptada es una solución acuosa 30% en peso de MEA, siendo capaz de eliminar aproximadamente el 90% del CO_2 existente en los humos de combustión con una pureza superior al 99% [221], [226].

La metodología de captura post-combustion ha sido puesta a prueba a pequeña escala siendo capaz de recuperar hasta 880 toneladas/día de CO₂ [219]. La segregación de CO₂ del gas de combustión es una labor compleja, se tiene altos volúmenes de gas pero con poca concentración de CO₂ y bajas presiones, ocasionando que los equipos requeridos sean diseñados para manejar altos volúmenes aumentando el costo de instalación [226]. Además, el proceso ha presentado modificaciones para evitar el deterioro del solvente y la corrosión de los equipos, esto se consiguió, con bajas concentraciones de aminas, resultando en equipos de gran tamaño y elevando los costos de regeneración del solvente [212]. Asimismo, la captura de CO₂ con aminas tiene poca experiencia para aplicaciones a gran escala [221].

Se prevé que el costo de generación de energía en plantas de gas y carbón se incremente un 32 y 65% respectivamente, por tal motivo, es fundamental reducir los costos sin sacrificar la eficiencia del sistema [219], [232]. Con el desarrollo que se tiene hasta el momento de esta tecnología se tiene un costo por tonelada de CO₂ de 40 dólares con una reducción en la eficiencia para la planta de generación de energía del 25%, esto hace necesario el uso de incentivos para reducir las emisiones de CO₂ y así introducir proyectos de captura a gran escala [217].

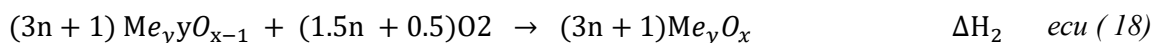
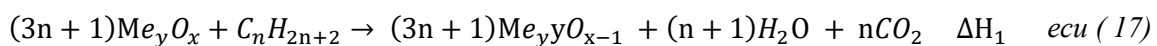
El desarrollo de los procesos de captura post-combustión incorporan nuevos absorbentes químicos como las aminas estéricamente impedidas que requieren menos energía para la regeneración (otros ejemplos son: amoníaco, ácidos iónicos, carbonato de potasio acuoso, membranas) [227].

A continuación, se mencionará técnicas de capturas de CO₂ poco citadas en vista de que son recientes y todavía se encuentra en una etapa muy prematura de desarrollo.

3.1.5 CAPTURA DE CO₂ POR COMBUSTIÓN QUÍMICA EN BUCLE (CLC)

La captura de CO₂ por bucle químico es considerado como una variante a la oxicomustión [227], y una alternativa prometedora y eficiente en términos de energía para la retención de CO₂ con bajo costo [231], [233]. El CLC fue formulado en 1983 como una alternativa a la combustión tradicional, pero fue mucho después que se encontraron beneficios asociados a la captura de CO₂ [234]. Esta tecnología se apoya en el uso de un óxido metálico y un inerte que interviene como soporte para mejorarla resistencia mecánica, su finalidad es actuar como un vehículo para el oxígeno sólido en lugar de aire para la reacción de combustión [226], [231].

La mayoría de los diseños propuestos para esta metodología están constituidos por dos reactores de lecho fluidizados conectados entre sí. Uno de ellos es el reactor de combustión (o reducción) y el otro es el reactor de aire (u oxidación). El reactor de combustión es del tipo lecho fluidizado burbujeante, mientras que el reactor de aire es de lecho fluidizado circulante [226]. La Fig. 32 es un esquema de una unidad de captura CLC para la generación de energía y calor. En el reactor de combustión un óxido metálico (Me_yO_x) reacciona con el combustible (C_nH_{2n+2}), ecu (17), provocando una corriente rica en CO₂ y agua, simultáneamente también se logra una reducción del metal a (Me) o a una de sus formas reducidas (Me_yO_{x-1}). Una vez reducido el metal es llevado al reactor aire donde reacciona con el oxígeno proveniente del aire, ecu (18), para producir óxido de metal a alta temperatura que estará listo para ser reutilizado [226], [231], [234].



La reacción de reducción podrá ser endotérmica o exotérmica y dependerá del material utilizado, entretanto, la reacción de oxidación para todos los casos será exotérmica [235]. El calor de todo el sistema, en otras palabras, la suma de las entalpías de reacción para cada uno de los reactores (ΔH_1 y ΔH_2), es proporcional al calor producido por la combustión convencional (con aire). Como no se

presenta pérdida de energía durante la separación de CO₂ no se formula sanciones sobre los costos por este concepto y es el método más eficiente energéticamente en comparación con otros métodos de captura [231]. La temperatura y presión de operación de los reactor pueden oscilar entre 800 a 1200°C y de 1-69 atm (101.325 a 6991.43 kPa), en función del tipo y tamaño del transportador de oxígeno utilizado [234]. Algunos metales comunes empleados como medio de oxígeno incluyen: hierro, níquel, cobalto, cobre, manganeso y cadmio (metales de transición) que pueden tener tamaños desde 70 μm hasta 2 mm [231], [234]. Mientras el combustible más utilizado es el gas natural.

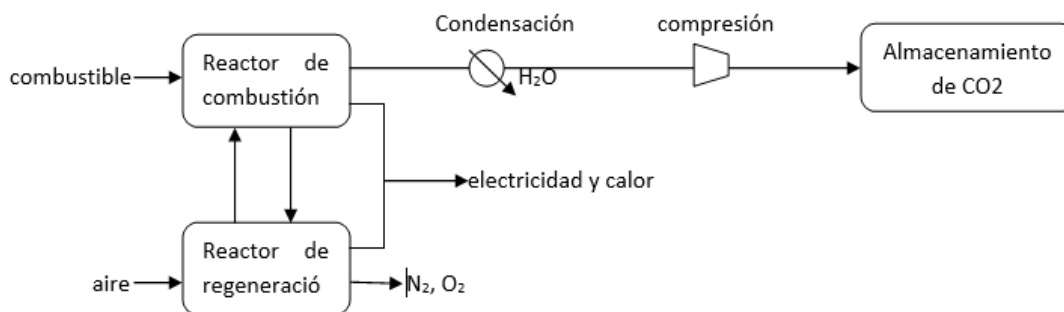


Fig. 32 Esquema captura de CO₂ método de bucle químico. Adaptado de [231]

En comparación con las tres tecnologías ya mencionadas, la metodología de CLC es la más atrasada en términos de desarrollo comercial. Para que la captura por combustión química en bucle sea un camino viable para mitigar las emisiones de CO₂ se deben encarar una serie de problemas como: el funcionamiento a gran escala, la conversión o remodelación de las instalaciones ya existentes, la manipulación del lecho fluidizado, la presión en los dos reactores, la desactivación de MeO y la formación de sulfuros metálicos. Algunas ventajas de esta tecnología son: No hay pérdida de energía durante la separación de CO₂, el proceso puede acomodarse a cualquier forma de combustible (es decir, sólido, líquido o gas). [234].

Los estudios para el mejoramiento de la tecnología CLC suelen dividirse en tres categorías: los transportadores de oxígeno, los reactores y los combustibles. El transportador de oxígeno es el centro de desarrollo para esta tecnología, el rendimiento de la reacción, la reciclabilidad y la resistencia mecánica, son fundamentales para el funcionamiento continuo a periodos de tiempo prolongados para un sistema de reactor de bucle químico. Desde hace poco tiempo, se han hecho numerosos intentos para utilizar transportadores de oxígeno a base de hierro de bajo costo para que reaccione con combustibles sólidos, aun así, la baja reactividad de los vehículos de oxígeno a base de hierro debe resolverse a través de modificaciones en el catalizador. El CLC de combustibles gaseosos como el gas natural asegura una alta eficiencia de reacción para procesos de bucle químico. Por otra parte, para el caso de la quema de combustibles sólidos, la gasificación es un proceso que restringe la velocidad de la reacción de un reactor de combustión disminuyendo la eficiencia general del proceso [235].

El concepto se está probando y desarrollando, se esperan prontas demostraciones a escala de pilotos, en caso de tener éxito, se podría aumentar la eficiencia de las plantas de IGCC entre un 2-3% [227]. Mediante esta estrategia es posible conseguir una corriente de gas mayor al 99% de CO₂ [234].

3.1.6 CAPTURA DE CO₂ POR NANOTECNOLOGÍA

Con el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología en años recientes, se han abierto un sinfín de oportunidades para la captura eficiente de CO₂ [236]. La nanotecnología se define como la fabricación intencional de la materia a nano escala de 1 a 100 nm. Exhibe varias ventajas importantes como: propiedades fisicoquímicas específicas y una alta relación de área de superficie activa a volumen

[232]. Dichas propiedades lo vuelven atractivo para la purificación y captura de gases, la separación de gases con nanopartículas podría ser considerado un área interesante, por esta razón, la interacción gas-sólido es ahora un punto clave de la investigación en nanotecnología [237].

Los nanomateriales se dividen en cuatro categorías: nanocompuestos y materiales de estructura: nanoporosa, nanocristalina y nanohueca [232]. La utilización de nanocompuestos multicomponentes a base de polímeros proporciona un método económico y energéticamente eficiente para retener y almacenar CO₂ como un mineral de carbonato respetuoso con el medio ambiente. Dichos nanocompuestos se sintetizan dispersando uniformemente varios nanopulvos de óxido metálico en soluciones de polímero orgánico.

Las membranas nanocompuestas aprovechan las ventajas de los polímeros y componentes inorgánicos. La fase inorgánica asegura una alta selectividad, así como estabilidad mecánica y térmica, mientras que el polímero proporciona flexibilidad y procesabilidad. La investigación y desarrollo tiene como principio desarrollar membranas nanoporosas para separar el CO₂ a alta temperatura ($T > 700\text{K}$) de los humos de la combustión u otros gases de proceso. Se pueden alcanzar altas tasas de recuperación de CO₂ para nanomembranas cuidadosamente fabricadas con un espesor y porosidad bien definida. Para que la separación sea efectiva, la membrana debe estar compuesta de nanopartículas iónicas o poliméricas que gozan de una afinidad por el CO₂, al mismo tiempo que rechaza los gases no deseados como: el oxígeno, el metano, monóxido de carbono y nitrógeno. La fuerza utilizada para la separación se puede proveer en forma de un diferencial electroquímico, de temperatura o de presión. Para mejorar la difusión de CO₂ a través de la membrana se transforman los hidróxidos y óxidos básicos en partículas a nano escala logrando una mayor reactividad con el CO₂, en este sentido, los nano cristales de óxido de magnesio exhiben gran potencial.

Los materiales de configuración nanohueca son elementos de estructura hueca sintetizados en el rango de nanómetros, este diseño proporciona muchas propiedades a los compuestos químicos. Los nanotubos de carbono (CNT) son las piezas de estructura nano hueca más conocida, con tamaños que van de 1 a 10 nm de diámetro y de 100 a 500 nm de longitud, ya se han aplicado a la captura de CO₂ [238],[239].

3.1.7 CAPTURA DE CO₂ POR MICROALGAS

Las microalgas son microorganismos fotosintéticos que están presentes tanto en agua de mar como agua dulce [240]. Se pueden agrupar como eucariotas o cianobacterias procariotas (algas verdeazuladas), con más de 25.000 especies plenamente identificadas, estos microorganismos llevan a cabo el proceso de fotosíntesis, un mecanismo natural muy reconocido para reducir las concentraciones de CO₂ en la atmósfera. Estos microorganismos se distinguen por sus tiempos cortos de reproducción y crecimiento exponencial en condiciones ambientales favorables [241].

La captura de CO₂ por medio de las microalgas generalmente se desarrolla en dos etapas. La primera fase es conocida por su dependencia de la radiación solar. Su finalidad es suministrar el agente reductor químico nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADPH₂) y la energía proporcionada por el adenosín trifosfato (ATP), requeridos para la fijación de carbón inorgánico. En este ciclo, se toman dos electrones de la molécula de agua liberando O₂, que se transporta a través de la cadena de transporte de electrones para dar paso a NADPH₂. Simultáneamente, los protones son llevados al espacio intratilacoidal, provocando un gradiente de PH, esta diferencia promueve la síntesis de ATP que es catalizado por ATPasa en una reacción llamada fosforilación.

La segunda etapa son las reacciones independientes de la luz (u oscuras). Estas reacciones incluyen la fijación del carbono y la fotorrespiración. Este ciclo inicia con la captura de CO₂ por la enzima ribulosa-1,5-bisfosfato (RuBP) que es catalizada por la enzima ribulosa-1,5-bisfosfato

carboxilasa/oxigenasa (RuBisCO) para finalmente definir el porcentaje de fijación del CO₂. El siguiente paso es el ciclo Calvin-Benson, en esta etapa necesitan 3 moléculas de ATP y 2 de NADPH₂ para reducir una molécula de CO₂ [241]–[243].

Se han evidenciado que las microalgas son de 10 a 50 veces más eficientes para la fijación de CO₂ que las plantas terrestres, además se ha evidenciado que gases como el azufre y los óxidos de nitrógeno son de valor nutricional para las microalgas. Se sabe que las microalgas no necesariamente necesitan CO₂ puro para su metabolismo, por lo que las emisiones de CO₂ provenientes de procesos industriales y de generación de energía se pueden tomar directamente sin usar una unidad para extraer el CO₂. Se ha podido constatar que la presencia de SO₂ tiene impacto negativo sobre el crecimiento de las microalgas, en concentraciones mayores a 100 ppm su cultivo se torna tedioso. En concentraciones bajas el óxido de nitrógeno se transforma NO₂⁻ que funciona como nutriente, pese a que concentraciones mayores a 300 ppm inhiben el crecimiento de microalgas [243].

Estos microorganismos también se caracterizan por su rápido crecimiento y alta producción de biomasa, se sabe de especies que duplican su concentración celular en unas pocas horas. Por todo lo mencionada las microalgas son un excelente método para la reducción del CO₂ en el ambiente, ya que se pueden capturar 1.83 kg de CO₂ por 1 kg de microalgas cultivadas.

Hoy por hoy, los cultivos de microalgas se planifican cerca de los emisores de CO₂, como las centrales eléctricas y refinerías de petróleo, pese a que sus emisiones contienen compuestos que afectan de manera adversa a las microalgas, como el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, que reducen el pH del cultivo, frenando su crecimiento. El crecimiento de las microalgas puede verse afectado por otros factores como: la temperatura y la intensidad de la luz. La eficiencia fotosintética y la solubilidad del CO₂ se reduce con el aumento de la temperatura, adicionalmente, el flujo de luz y la intensidad de la luz son factores clave durante el crecimiento [240].

La biomasa proveniente de las microalgas se puede usar en una variedad de aplicaciones que van desde la bioenergía hasta la producción farmacéutica, algunos tipos de algas se usan en la nutrición humana y animal. Las microalgas pueden albergar grandes cantidades de lípidos que pueden emplearse para producir biodiesel que cumpla con la normatividad de la mayoría de los países desarrollados. Una vez, extraídos sus ácidos grasos, los restos de biomasa se pueden utilizar para producir bio petróleo, etanol y metano.

Las microalgas se pueden cultivar en el laboratorio o a la intemperie, en sistemas cerrados o abiertos. Los sistemas abiertos para el cultivo de microalgas son económicos, pero son más susceptibles a factores externos y contaminantes que limitan la viabilidad del crecimiento a largo plazo. Por otra parte, los sistemas de producción cerrados son más caros, pero se tiene un control preciso en los parámetros de cultivo [241].

Las técnicas de cultivo se pueden seleccionar en función de: la fuente de nutrientes, el producto deseado y el costo de inversión. No obstante, para que la producción sea económicamente viable se requiere de cultivos a gran escala. Un sistema ideal para el cultivo de microalgas debe tener las siguientes características: luz adecuada, transporte eficiente de material a través de la barrera líquido-gas, operación simple, contaminación mínima, bajo costo de construcción y producción. Por consiguiente, la ubicación de la granja es un factor integral, debido a, las condiciones climáticas durante todo el año en donde se instale. La eficiencia de captura de CO₂ en sistemas abiertos es de alrededor del 50% mientras que la eficiencia en sistemas cerrados es del 90% lo que demuestra que este método tiene alta eficiencia [243].

Los sistemas de cultivos abierto se clasifican en aguas naturales (lagos y estanques) y tanques artificiales. El cultivo a gran escala de microalgas en sistemas al aire libre se ha usado alrededor del mundo para la producción de biomasa, suelen realizarse en estanques circulares grandes (ver Fig. 33)

y estanques canalizados (Ver Fig. 34). Los sistemas abiertos son más simples, baratos, fáciles de construir y operar que los sistemas cerrados, cabe señalar también, que los tanques abiertos se pueden ampliar con facilidad, aumentando su superficie (área), mas no la profundidad.

Los depósitos deben ser poco profundos para proporcionar suficiente luz a las microalgas, debido a que la luz solar solo puede penetrar una profundidad limitada. Por otro lado, tanto la temperatura como la iluminación no se pueden controlar debido a la falta de un sistema de control. Las principales barreras de los sistemas a la intemperie son: uso deficiente de la luz, la baja transferencia de masa relacionada a mecanismos de agitación ineficiente, perdidas por evaporación de agua y el requisito de grandes extensiones de terreno. El mal clima es otro factor adverso que impide el crecimiento de las microalgas.



Fig. 33 Estanque canalizado producción de microalgas. Tomado de [242]



Fig. 34 Estanque circular producción de microalgas. tomado de [242].

Los sistemas cerrados o fotobiorreactores (ver Fig. 35) consiste en un recipiente iluminado, aísla al cultivo y proporciona un ambiente controlado, sin interacción entre el sistema de cultivo y el exterior. Los fotobiorreactores son flexibles y versátiles con sistemas de control instalados para monitorear y controlar factores como: temperatura, pH, intensidad de luz, nutrientes y concentración de CO_2 . Los sistemas sellados disminuyen el riesgo por contaminación, reduce las pérdidas de CO_2 , evita la reducción de agua por evaporación, exhibe mayor rendimiento en la productividad de biomasa pero a costos muy altos[242].



Fig. 35 Fotobiorreactor tubular para la captura de CO₂. Tomado de [242]

3.1.8 CAPTURA DEL CO₂ EN EL PROCESO DE REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR

Para el caso en particular del SMR se han señalado tres flujos que albergan CO₂: 1) Gas de síntesis desplazado aguas arriba de la unidad de purificación de hidrógeno, 2) Gas de cola de PSA procedente de la purificación de hidrógeno, 3) Gas de combustión del sistema del horno del reformador de vapor. La ubicación de cada corriente se presenta en la Fig. 36.

Las tres corrientes tienen el potencial para eliminar el CO₂ y cada una presenta diferentes condiciones de presión, concentración y temperatura. El gas de síntesis desplazado presenta baja concentración de CO₂, pero elevada presión. El gas de cola procedente de la unidad PSA posee alta concentración de dióxido de carbono en cambio su presión es baja. El gas de combustión tiene baja presión y concentración de CO₂. En contraste el flujo 3 cuenta con la capacidad de abarcar todo el flujo masico de CO₂ producido, convirtiéndolo de gran interés medioambiental.

Es muy común usar procesos basados en absorción y adsorción para retirar el CO₂ precedente de las plantas SMR. La tecnología fundamentada en la absorción hace referencia al uso de aminas en especial la monoetanolamina (MEA). La metodología basada en la adsorción hace referencia a las técnicas que emplean unidades de PSA. La tecnología MEA es muy reconocida en la captura de CO₂, pese a esto, esta unidad presenta desafíos operacionales ya mencionados ocasionando que la instalación sea poco favorable. La presencia de contaminantes como O₂ y NO_x favorecen el deterioro del solvente añadiendo más costos al funcionamiento.

En conclusión, las condiciones del flujo 1 posibilita el uso de MEA y PSA, al mismo tiempo que solo los sistemas PSA son ajustables a la corriente 2 como producto de las altas concentraciones de CO₂ y los sistemas apoyados en aminas son preferidos al flujo 3. [244].

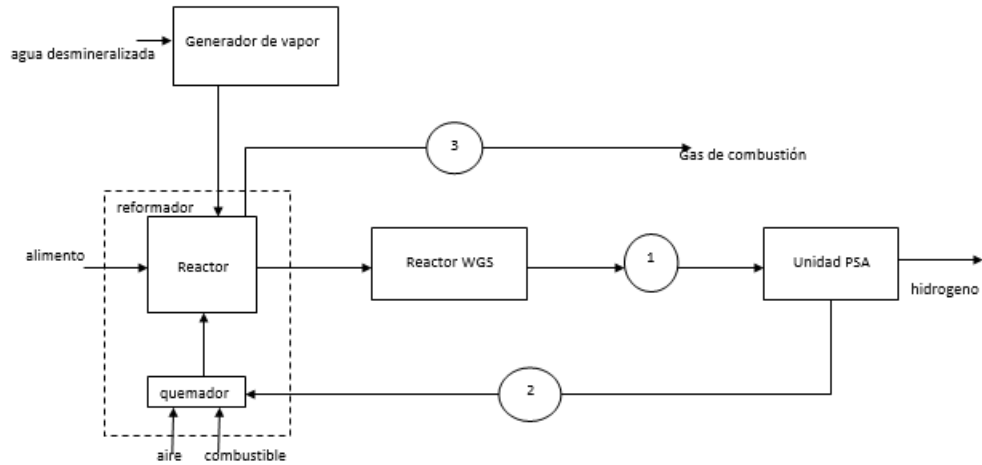


Fig. 36 Sitios de captura CO₂ para el método de SMR. Adaptado de [244].

3.2 ALMACENAMIENTO DE CO₂

Reservorio de carbono es el termino acordado para el almacenamiento de carbono. Hace referencia a una serie de mecanismos que tiene la capacidad de liberarlo o acumularlo, pueden ser artificial o natural. La acumulación de carbono también hace referencia a la acumulación de dióxido de carbono para disminuir sus emisiones a la atmosfera y debe cumplir con las siguientes condiciones: el impacto a los ecosistemas debe ser el menor, el almacenamiento tiene que ser verificable, seguro y por el mayor tiempo posible [221].

El carbono es un componente imprescindible en la construcción de la vida, la totalidad de los seres vivos en el planeta se basan en el carbono. Básicamente vivimos en una realidad ligada al carbono, como organismos constituidos en carbono. En su mayoría el carbono del mundo yace retenido en rocas sedimentarias, la atmosfera y los océanos, este viaja en medio de estos sitios en distintas cantidades y periodos de tiempo, a su vez generando el ciclo global del carbono ver Fig. 37 [245].

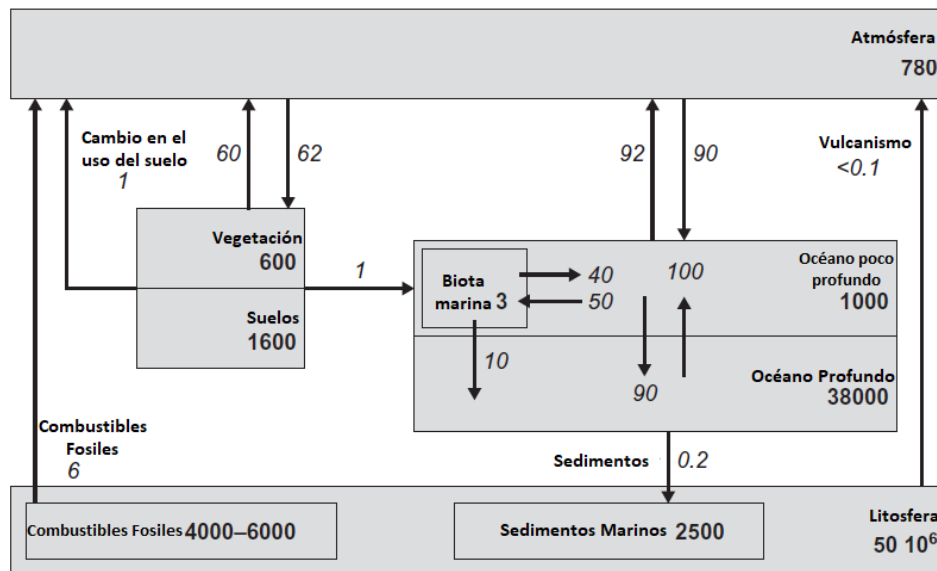


Fig. 37 Ciclo global del carbono. Adaptado de [223].

3.2.1 ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO₂

El almacenamiento geológico de carbono en el subsuelo es una opción para retener el CO₂ de forma segura y es hasta el momento un método que se ha podido desarrollar a escala comercial, siendo la inyección de este gas utilizado para la recuperación mejorada de petróleo (EOR) la más conocida y estudiada, aunque se estima que las mayores sitios de almacenamiento sean las formaciones salinas [222], [223], [245].

El CO₂ se inyecta en formaciones geológicas que por lo general se encuentran a más de 800 metros de profundidad donde se tienen las condiciones de presión y temperatura para ser almacenado en estado líquido (en un intervalo de densidades entre 500-700 kg/m³) permitiendo incrementar y asegurar su almacenamiento [216], [246]. Los reservorios deben de presentar las siguientes características: buena porosidad y permeabilidad que facilita la inyección de grandes cantidades de gas, presentar capas de roca impermeables y un entorno geológico estable. Si un yacimiento cumple con casi todos los requisitos mencionados puede ser considerado como apto para el almacenamiento de CO₂ [216], [219], [247]. En la gran mayoría de los casos las formaciones que cumple con estas características son: yacimientos de petróleo o gas agotados, acuíferos salinos y betas de profundas de carbón [219], [224], [248].

Una vez inyectado el CO₂ en la roca este queda retenido allí por mecanismos químicos, físicos e hidrodinámicos. El atrapamiento físico ocurre en una formación o estrato geológico que actúa como sello impidiendo la migración o el avance de gas a la superficie. Se presenta durante la inyección y pocos años después de finalizarla o debido a la saturación residual de gas a causa de la presión capilar del agua.

El aprisionamiento químico (o geoquímico) se presenta cuando el CO₂ reacciona con la salmuera presente en el yacimiento (retención por solubilidad). Tan pronto el agua se satura de CO₂ tiene la capacidad para reaccionar con la matriz de la roca y precipitarse en carbonatos estables ocasionando cambios en la permeabilidad y porosidad de la roca. La retención hidrodinámica hace referencia al flujo ascendente del dióxido de carbono a un ritmo demasiado bajo provocando que este quede capturado en capas intermedias de roca [216], [227], [247]. Además se están estudiando otros métodos de almacenamiento como la absorción en mantos de carbón y en trampas de sal [224].

Los acuíferos salados son los que poseen el mayor potencial para el almacenamiento geológico del CO₂ con una capacidad de retención entre 400-10.000 GT en comparación con los yacimientos de petróleo y gas agotados cuyo potencial de custodia varía entre 900-975 GT y las minas o lechos de carbón no explotables con 415 GT [214], [219].

Un gran porcentaje de formaciones constituidas por rocas sedimentarias del subsuelo en lugar de tener en su interior petróleo o gas contienen agua muy salada que no es apta para el consumo humano y no representa algún valor comercial, se pueden encontrar tanto en tierra como en el mar. Sin embargo, se conoce muy poco acerca de su mecanismo de almacenamiento de CO₂ comparado con los yacimientos de petróleo, en caso de no presentarse ningún proyecto EOR puede considerarse esta opción segura de almacenamiento [219], [223].

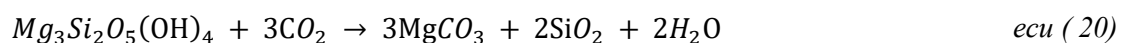
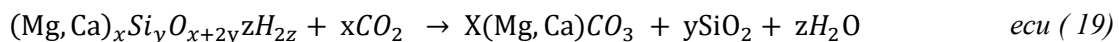
En el caso de la inyección de CO₂ en pozos de petróleo o gas, se realiza con la intención de incrementar la presión y suministrar la fuerza motriz para producir hidrocarburos [219], al tiempo que, se reduce su viscosidad y densidad, esto mejora la fluidez y el levantamiento del petróleo con el beneficio extra de almacenar este gas en el reservorio (alrededor del 60% del gas inyectado puede quedar atrapado en la formación). Esta práctica incrementa la producción de petróleo entre 10-20% y extiende la vida del pozo en promedio 15 años, la tasa de recuperación general es de 2.5 barriles/tCO₂, el petróleo producido de este modo es neutro en carbono, los costos de retención de carbono por esta metodología oscila \$0.5–8.3 usd/tCO₂ [247], [249].

La acumulación de dióxido de carbono en lechos de carbón se usa para extraer el metano que está encerrado en los poros de las vetas de carbón, el carbón tiene mejor afinidad por el CO₂ que para el CH₄ y N₂, esta capacidad se ve afectada por la presencia de agua en el interior de la veta de carbón. Por otra parte, al aumentar la presión del CO₂ incrementa la capacidad de adsorción por parte del carbón. Gracias a la inyección de este gas se puede incrementar la producción de metano en un 16% respecto a su producción original [219], [249].

Se está trabajando en incrementar el abanico de opciones para resguardar el CO₂ en el subsuelo y en minerales. El almacenamiento en basaltos y carbonatos (carbonatación - almacenamiento en minerales) son estas alternativas. Los basaltos se pueden encontrar alrededor de la tierra en grandes proporciones, se distinguen por su baja permeabilidad y porosidad. Se basa en reacciones geoquímicas entre el CO₂ y el basalto para formar minerales como la calcita o la magnesita a pesar de que se necesiten más investigaciones sobre este fenómeno. Adicionalmente se requieren pruebas a gran escala para poder reconocer su verdadero potencial de retención [219], [227], [246].

La carbonatación mineral es la reacción de CO₂ con minerales que poseen óxidos metálicos para generar carbonatos insolubles, ver reacciones (*ecu (19), ecu (20), ecu (21)*). Dicho fenómeno también se presenta en el medio ambiente y se lleva a cabo en escala de tiempos geológicos (miles de años). Los compuestos más idóneos suelen ser: rocas de silicato, minerales de serpentina, olivino y en menor medida de residuos alcalinos como las cenizas volantes de la producción de acero. Para el caso del silicato el proceso puede darse de dos formas: ex-situ (en una planta de procesamiento) o in-situ (inyectando dióxido de carbono directamente en formaciones geológicas ricas en silicatos), cabe resaltar que la fracción de CO₂ utilizado en ambos procesos es similar.

Para que la reacción pueda darse es necesario suministrar entre 64-94 kJ/molCO₂ a condiciones estándar. Pese al requerimiento energético de esta reacción se ha despertado un interés particular debido a que: los silicatos son abundantes, fáciles de conseguir en el ambiente y el carbono se almacena en forma sólida y estable [250]. Ahora bien, el proceso requiere de una gran cantidad de mineral, se necesitan: entre 1.6 y 3.7 toneladas de silicato para retener 1 tonelada de CO₂ y generar entre 2.6 y 4.7 toneladas de carbonatos. Con un costos por tonelada de dióxido de carbono capturada entre 50 y 100 usd por tonelada de gas capturado [227].



Según las evidencias científicas el CO₂ almacenado en el subsuelo puede quedar retenido allí aproximadamente 1000 años si se escoge bien un sistema, se monitorea y se toman las precauciones pertinentes para cada caso en particular. Los riesgos tanto para la salud humana como para el medio ambiente son similares a las actividades desarrolladas por el sector de los hidrocarburos [217].

3.2.2 ALMACENAMIENTO OCEÁNICO DE CO₂

Tres cuartas partes del planeta están constituidas por agua de los océanos y presentan el mayor potencial de almacenamiento de CO₂. Se estima que ya albergan entre 38.000 y 40.000 giga toneladas (Gt) de CO₂ y retienen carbono a un ritmo de 1.7 giga toneladas por años, esto se debe a que el CO₂ es particularmente soluble en el agua [212], [219], [223]. Se ha podido determinar que en los últimos 200 ha retenido un estimado 500 Gt de un aproximado de 1300 Gt de origen humano [250].

La disposición del CO₂ en el océano abarca una serie de actividades que van desde: la captura y el transporte. El transporte se realiza desde: estaciones costeras, barcos, plataformas fijas o

transportables, a través de tuberías ancladas o libres hasta el fondo del océano a profundidades mayores a los 1500 metros Fig. 38[214], [227].

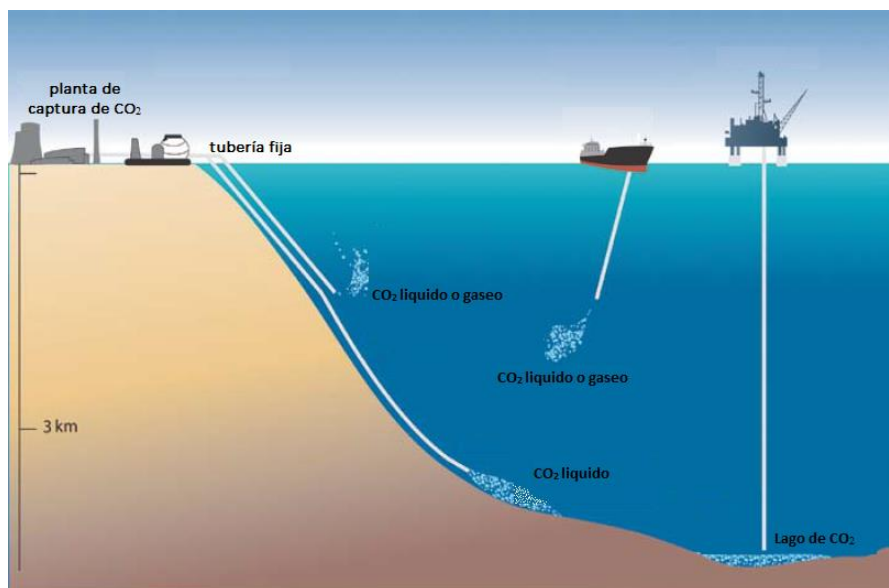


Fig. 38 Deposición del CO₂ en el océano. Adaptado de [217]

El comportamiento del CO₂ depositado en el mar dependerá básicamente de dos factores: la presión y la temperatura, ambos dependientes de la profundidad [223]. El dióxido de carbono se puede suministrar a los océanos de forma gaseosa, líquida o sólida. Para profundidades menores a 500 metros el CO₂ inyectado se encontrará como gas y ascenderá rápidamente hasta llegar de nuevo al aire, suele suceder en cuestión de semanas o meses. Inyectar este compuesto a estas condiciones no es muy recomendable, ya que lo que se busca es retener carbono el mayor tiempo posible.

Para profundidades entre los 500 y 2500 metros se inyecta este gas como fluido supercrítico (estado líquido). Este circulará a través de la columna de agua buscando llegar a la superficie dado que la densidad del CO₂ es menor que la del agua en ese rango de profundidad. El fluido ascenderá hasta que alcance su presión de burbuja, eventualmente se convertirá de nuevo en gas y llegará a la superficie.

El carbono inyectado a profundidades mayores a los 3000 metros de profundidad se comporta como un líquido más denso que el agua, formando lagunas en el suelo oceánico, gracias a que aun en estado líquido el dióxido de carbono es más comprensible que el agua. Con el propósito de incrementar la seguridad de la retención se prefieren lugares donde la topografía del suelo oceánico pueda proporcionar una contención lateral. En la Fig. 39, se aprecia de manera sencilla el comportamiento del CO₂ a medida que aumenta la profundidad del océano. Por otra parte depositar carbonatos se puede incrementar el almacenamiento y el tiempo de retención del dióxido de carbono y además se puede mitigar el cambio de acidez de los océanos [221], [223], [250].

El dióxido de carbono presente en el aire interactúa con el que se encuentra en el océano a través dos etapas: una fisicoquímica y la otra biológica (ver Fig. 40), e inducen el flujo de este compuesto desde y hacia el océano. Se denomina bomba de solubilidad o bomba física al fenómeno fisicoquímico que permite el transporte de CO₂ del aire a las profundidades de los océanos con la participación de la bomba biológica. Parte fundamental de la bomba de solubilidad es la habilidad del CO₂ para mezclarse con las aguas superficiales (zona fótica o capa mixta) gracias a la intervención del viento y las olas.

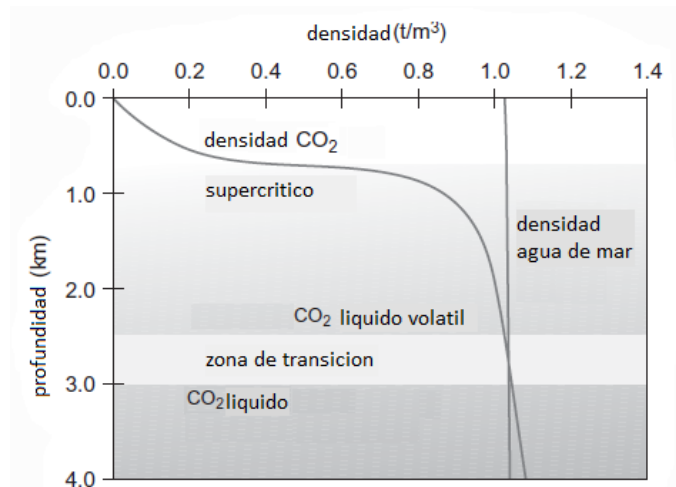
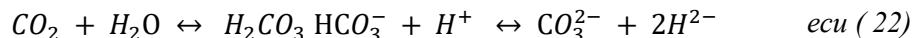


Fig. 39 Densidad del CO₂ vs profundidad oceánica. Adaptado de [223]

Este fenómeno ha llevado a que el pH del océano sea 0.1 más ácido en aguas poco profundas, **donde** rápidamente (aproximadamente 1 año) logra equilibrar su concentración con respecto al aire (ley de Henry) sin provocar cambios representativos de acidez en las profundidades[250]. Otro fenómeno que interviene en la bomba de solubilidad es el afloramiento de aguas profunda provenientes de la corriente termohalina global (circulación generada por diferencias en la densidad de los océanos debido a cambios en la temperatura o salinidad) facilitando el ascenso de agua profunda que está a bajas temperaturas y posee poca saturación de CO₂[223].

La dilución del CO₂ en el océano dependerá de factores como: la presión, la salinidad, la acidez y la temperatura estrechamente relacionados con la solubilidad. Una vez disuelto el dióxido de carbono generara ácido carbónico (H₂CO₃) [212], que posteriormente se desintegrara en bicarbonato (HCO₃⁻) y por último en iones de carbonato (CO₃²⁻) ecu (22). Se conoce como carbono inorgánico disuelto (DIC) a cada una de las formas de carbón ya mencionadas incluido el CO₂ acuoso. La concentración DIC en aguas poco profundas es: 91 % de bicarbonato y 8% de iones de carbonato, siendo el 1% restante CO₂ libre disuelto más ácido carbónico. La concentración del DIC en las aguas superficiales oscila de 1850 μ mol-C por kg hasta 2200 μ mol-C por kg.



El segundo mecanismo que actúa para que se pueda llevar a cabo la bomba de solubilidad es el vuelco meridional que permite el afloramiento de aguas profundas en el océano Atlántico. Parte de la corriente oceánica del golfo (golfo de México) se encamina hacia latitudes árticas ocasionando un repentino enfriamiento que ocasiona un incremento en la disolución del CO₂ dependiente de la temperatura, al tiempo que se incrementa su salinidad y por consiguiente su densidad. La suma de todos estos factores provoca que el agua se precipite en los mares nórdicos. Esta agua se dirige de regreso hacia la cuenca oceánica abisal del Atlántico en el sur, durante este tránsito las grandes mareas de agua llevan tanto energía (calor) como materia (sólidos, sustancias disueltas, gases). A grandes rasgos en la circulación termohalina global las aguas profundas del Atlántico se dirigen al oeste del océano antártico, seguidamente, se ramifican para emerger en los océanos Índico y Pacífico al igual que en el océano Austral. El conjunto de hechos mencionados hacen que las aguas profundas a condiciones de 2°C y presiones >10 Mpa sean perfectas para retener CO₂[223].

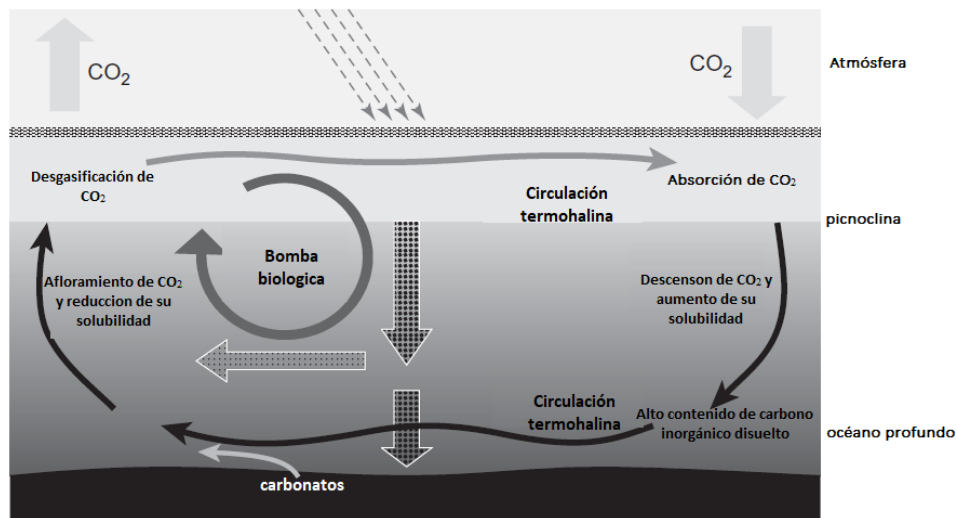
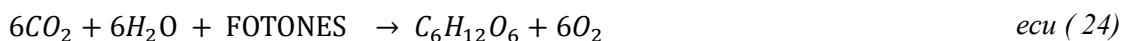


Fig. 40 Ciclo oceánico del carbono. Adaptado de [223]

Este mecanismo de flujo se lleva a cabo en una escala de tiempo milenaria (1400-1600 años) [212], pero estudios más recientes llegaron a la conclusión que el tiempo de circulación para el océano Atlántico era de 250 años y 550 años para el pacífico. Tan pronto las aguas profundas emergen, el CO₂ es liberado a la atmósfera en la interfaz agua-aire puesto que la presión parcial del dióxido de carbono es mayor en el océano que en la atmósfera. El incremento en la concentración del CO₂ en la atmósfera de 280 ppm en el período preindustrial a las 380 ppm actuales, ha ocasionado un aumento de la DIC promedio de las aguas superficiales hasta los 2080 μ mol-C por kg. Pese a lo mencionado, no se ha detectado un aumento en la cantidad de dióxido de carbono que pueden retener las aguas superficiales al tiempo que aumenta la concentración de este gas en el aire. Esto es una consecuencia del CO₂ acuoso que tiende a formar iones de bicarbonato (derivados del ácido carbónico) ecu (23), esta reacción se caracteriza por consumir de carbonato disminuyendo los impactos de las ácidos en el océanos en una reacción llamada amortiguación de carbonato, convirtiendo el ácido carbónico en iones de bicarbonato alcalino[223], [250].



Se conoce como bomba biológica o bomba de carbono marino al esquema biológico que participa en el transporte de carbono orgánico e inorgánico desde el aire y las aguas superficiales, a aguas más profundas. Inicia a partir de la fotosíntesis en las algas ecu (24), que transforma el carbono inorgánico (CO₂) en carbono orgánico (azúcares), en aguas donde los rayos del sol logran penetrarla. Cuando el cloroplasto presente en las algas o bacterias fotosintéticas absorbe un fotón de luz por cada molécula de clorofila (ciclo de Calvin) para producir azúcares requeridos para sintetizar compuestos dentro del organismo y así asistir su metabolismo.



El CO₂ es adsorbido de forma acuosa en aguas poco profundas para el caso de las algas y el fitoplancton. Adicionalmente, se necesita de nutrientes como: nitrato, fosfato y ácido silícico; que emergen de aguas profundas (corriente termohalina). Igualmente, se requiere de micronutrientes como el hierro que es proporcionado como polvo transportado por el viento procedente desde ecosistemas áridos a barloventos (ladera de montañas que reciben mucho viento o dirección de viento

que va en contra a los dominantes), este sistema de producción de carbono orgánico es el fundamento de la cadena alimenticia en los océanos.

El fitoplancton es digerido continuamente por animales marinos pequeños y grandes, que al realizar sus procesos metabólicos liberan carbono orgánico en forma de gránulos fecales, resultando en la formación de carbonato, requerido por organismos marinos calcificadores como es el caso de los foraminíferos y moluscos de natación libre, para producir caparazones de carbonato tomando agua de mar superficial, puesto que, está sobresaturadas con iones de carbonato. El fitoplancton que no es digerido muere con restos de otro tipo de biomasa que se remineraliza en carbono inorgánico, nitrato y amoníaco por participación bacteriana, aportando al DIC total y relacionando la bomba biológica con la bomba de solubilidad. Estos productos son llevados a aguas más profundas donde son fuente de nutrientes para el suelo y seres que habitan allí. Gracias a este proceso se precipitan al fondo oceánico aproximadamente 0.2 Gt/año de carbono, este fenómeno también contribuye al aumento del DIC en aguas profundas [221], [223].

Por otra parte, numerosos análisis pronostican que los océanos asimilaban gran cantidad del CO₂ antropogénico por varios siglos, al tiempo que el CO₂ se disuelve en la superficie del océano y posteriormente se mezcla con aguas más profundas. Aunque, el porcentaje de CO₂ que se retiene en el océano permanecerá allí por cientos de años dependerá del equilibrio químico entre la atmósfera y el océano, esto quiere decir que una fracción del CO₂ que se encuentre presente o se almacene en los océanos al transcurrir el tiempo (milenios) terminará en el aire hasta alcanzar el equilibrio en ambos entornos, de momento no se conoce de casos de fugas repentinas de este gas por parte del océano.

Las fugas del CO₂ se dan de forma controlada y naturalmente en el océano. Además, no implican la pérdida de todo el material almacenado, en escenarios donde la atmósfera contenga entre 280 ppm y 1000 ppm se resguardara entre el 85% y 66% del carbono inyectado hasta alcanzar el equilibrio [250].

Suministrar grandes cantidades de CO₂ directamente y de forma acelerada a los océanos provocara cambios drásticos de saturación de oxígeno y primordialmente de pH cerca al área en donde se esté realizando dicha actividad, ocasionando una reducción abrupta de la biodiversidad en los ecosistemas marinos. Este fenómeno se vería potencializado por el aumento de la temperatura del océano como consecuencia del cambio climático. En los organismos se ha podido evidenciar bajos niveles de calcificación (a los organismos les cuesta más trabajo producir conchas y los arrecifes de coral se pueden diluir [223]). La reproducción y el crecimiento en algunas especies se ven drásticamente afectadas aun con pocas concentraciones de CO₂, estos efectos en el corto plazo se presentan cerca de los puntos de inyección. Hoy por hoy no se ha establecido como las especies se acoplaran a niveles altos y constantes de CO₂, hasta ahora no se ha podido determinar los efectos ya mencionados en organismos de aguas más profundas a largo plazo [219], [250].

3.2.3 ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN ECOSISTEMAS TERRESTRES

Los distintos ecosistemas terrestres desempeñan un papel crucial en el ciclo global del carbono, sirviendo como sumidero y fuente de este compuesto, en una relación delicadamente equilibrada. Se ha determinado que ya albergan 2200 Gt de carbono distribuidos así: 600 Gt en biomasa y 1600 Gt en suelos. En promedio se captan de la atmósfera 2.8 Gt por año mediante la fotosíntesis en la respiración vegetal y microbiana [223]. El almacenamiento terrestre de carbono también está relacionado con el intercambio de CO₂ atmosférico a depósitos de carbono pedológico (carbono en el suelo) y biótico (ha referencia al carbono en forma de compuestos poliméricos duros “madera”) [221].

El CO₂ viajaba entre los distintos ecosistemas sin la participación de los humanos, no obstante, se ha adicionado dióxido de carbono de forma vertiginosa a partir del inicio de la revolución industrial en

1750 incrementado la producción de GEI, provocando una aceleración del cambio climático [245]. Por otra parte, los cambios en el uso del suelo desde el año 1850 han ocasionado la producción de 150 Gt de carbono que son equiparables con las 275 Gt de carbono generados por la generación de cemento y la quema de combustibles fósiles a partir de la mitad del siglo XIX, señalando la importancia que juegan los ecosistemas terrestres en la reducción de la concentración del CO₂ atmosférico [223]. Es necesario replantear las prácticas en el uso del suelo, mitigar la descomposición de la materia orgánica puede fomentar la absorción de carbono, así mismo el cultivo de grandes arboles podría incrementar el potencial del secuestro biológico [221].

Los distintos ecosistemas reaccionan a los cambios en el clima a nivel local, regional y global en una gama de escalas de tiempo mediante de ciclos repetitivos. A su vez, no ha sido posible cuantificar de forma exacta el impacto del cambio climático a nivel global, en realidad, determinar si el ciclo general del carbono es positivo o negativo es complejo, esto debido a la complejidad y poca comprensión de los procesos en particular los que se llevan a cabo en el interior de los suelos [223].

Una de las rutas factibles para mejorar el secuestro de carbono es la forestación (*volver a generar cubierta forestal en donde originalmente hubo bosque*[251]), así mismo la recuperación de ecosistemas tropicales. Al volver a su estado natural los distintos tipos de ambientes se puede incrementar el secuestro del carbono [221].

4 ESTUDIO DE MERCADO

Para el año 2020 se consumieron aproximadamente 87 millones de toneladas métricas de hidrógeno ver Fig. 41, equivalentes a 258 millones de toneladas equivalentes de petróleo. Se empleó un 2% de la totalidad de energía primaria consumida por todas las sociedades para su producción. Las industrias no fósiles destinan el 6% de su consumo energético a la obtención de este elemento[252]. Para el año 2021 se generaron 94 Mt de H₂ y se arrojaron a la atmósfera 900 Mt CO₂ asociadas a la producción de este elemento [253]. Un aumento en la producción de aproximadamente el 7.5% comparada con el año anterior.

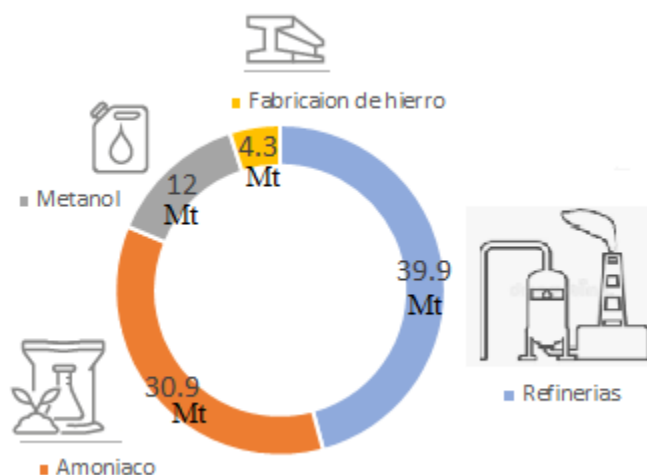


Fig. 41 Consumo mundial de hidrógeno para el año 2020. Adaptado de [252].

El hidrógeno es utilizado en una gran variedad de procesos a gran y pequeña escala en un número considerable de aplicaciones. Los usos industriales más notorios abarcan: la industria petroquímica y química, metalúrgica; el transporte vehicular, ferroviario, aéreo y marítimo; la generación de energía eléctrica; la generación combinada de calor y electricidad para procesos industriales y edificios. Por otro lado, se puede poner en reacción con el dióxido de carbono para formar hidrocarburos sintéticos que pueden ser usados en centrales eléctricas y vehículos sin la necesidad de cambio en su estructura que generen sobre costos, como desventaja se tiene que al quemarse con el aire tiende a generar NO_x [1], [254].

Hoy por hoy, el hidrógeno es usado como insumo por parte de las industrias petroquímica y química tanto en mezclas como en su forma pura, esto se debe a que el hidrógeno es parte de la estructura molecular en la mayoría de las sustancias química de uso industrial. Su consumo a nivel mundial se distribuye de la siguiente manera: 33% en proceso de refinado de petróleo, 27 % en la obtención de amoniaco para fertilizantes, 11% en la producción de metanol, 3% en la reducción directa del mineral de hierro y el 26% de la producción restante se utiliza para la producción de: propileno, etileno, benceno, tolueno, mezcla de xilenos y plásticos [83]. Por el momento no hay un consenso en el consumo futuro de hidrógeno. No obstante, se estima que la demanda mundial de hidrógeno se incrementará de 4-5% de forma constante por lo menos 5 años seguidos. Esto se debe principalmente a las altas exigencia en la calidad de los combustibles (en términos mercaptanos), dado que el hidrógeno es utilizado para extraer contaminantes como el azufre y para transformar el petróleo pesado en fracciones más ligeras que tiene valor comercial. Se espera que Asia lidere la demanda con China a la cabeza gracias al aumento de sus economías domésticas, seguido por Oriente Medio y estados Unidos [1], [34], [254].

El hidrógeno como combustible en vehículos pequeños y mediano puede emplearse de dos formas. La primera alternativa es mezclarlo con los combustibles gaseosos ya disponibles en motores de combustión interna, para mejorar su eficiencia y mitigar la generación de CO₂; este concepto se encuentran en etapa de investigación debido a los desafíos de la combustión, el transporte y almacenamiento seguro de este combustible[254], [255].

En la revisión realizada por Genovese et. Al [256] encontró una serie de estudios experimentales encaminados a tratar la combustión de hidrógeno y metano a diferentes concentraciones en motores de chispa. Se modificó a gas natural un motor GMC 454 en V de 8 cilindros y 4.1 litros de cilindraje, se llevaron a cabo mediciones en el motor a 3800 rpm con mezclas de 10 y 20% de hidrógeno en gas natural. Los resultados señalaron que el motor era capaz de funcionar a medida que el factor lambda era más pobre, esto sucede al incrementar el contenido de hidrógeno, los valores de lambda aumentaron de 1,35 a 1,55 y 1,7 respectivamente. No obstante, se observó una reducción en la potencia del motor con un valor lambda más alto, el rendimiento del motor aumentó con un 10% de H₂ y no se detectaron cambios con un 20% de H₂. las emisiones resultaron en un incremento de NO_x y en una reducción de HC (hidrocarburos no quemados)

Un motor Volkswagen de gasolina de cuatro cilindros y 1 L de cilindraje fue modificado a GNC (gas natural comprimido) con EGR (válvula de recirculación de gases de escape), se observó aumento en el rendimiento del motor con un 10% de H₂ y disminución con un 15% de H₂ comparado con el GNC, la válvula EGR contribuyó a la reducción de NO_x y HC en comparación con el del gas natural puro. Se realizaron una serie de pruebas a un motor Ford de cuatro cilindros encendido por chispa, 1.8 L de cilindraje, con mezclas del 10%, 20% y 30% en fracción de H₂ en gas natural y se comparó con el combustible puro; el tiempo de encendido reportado fue el mismo para todas las mezclas y las revoluciones del motor fueron de 2000 rpm; las pruebas mostraron un descenso en las emisiones de CO, HC y CO₂ con el aumento del porcentaje de H₂, al tiempo que aumentaron las emisiones de NO_x.

La segunda forma en la que el hidrógeno puede emplearse en vehículos es mediante medios electroquímicos en una pila de combustible de membrana de electrolito de polímero instalada en los vehículos, que transforman el hidrógeno junto con el oxígeno en energía eléctrica que a su vez alimenta los motores eléctricos de los automóviles, generando como subproducto agua en forma de vapor que se puede emitir sin ningún problema a la atmosfera. Este último mecanismos de transformación de hidrógeno en energía es hasta el momento uno de los más eficientes y cuenta con los estudios suficientes para empezar su producción en masa. A día de hoy fábricas de automóviles con una fuerte presencia en el mercado como: Hyundai, Honda, Toyota, BMW, Mercedes-Benz, Lexus y otras con menor presencia en el mercado como Tata motors, ya cuentan con la tecnología para ensamblar estos vehículos con el principal problema de la falta de estaciones de recarga de hidrógeno[83], [254]. Una vez inicie la producción en serie de estos vehículos se espera que las aplicaciones a pequeña escala para producir hidrógeno de alta pureza y bajo coste jueguen un papel clave hacia la descarbonización[255].

El sector del transporte marítimo distribuye el 90% del comercio mundial siendo la tercera parte productos energéticos y son los responsables del 2.1% de las emisiones totales de CO₂, se ha pensado en el hidrógeno como una alternativa para descarbonizar este sector, no obstante, todas las investigaciones se encuentran en una etapa inicial; para este tipo de aplicación es muy complicado utilizar H₂ en forma pura, su uso se ha pensado en forma de combustibles a base de hidrógeno como amoniaco o metanol, puesto que, se requieren muy pocos cambios en los diseños de los buques ya existentes, su fácil acceso y bajo costo. El sector ferroviario también suma esfuerzos para descarbonizarse, países como: Alemania, Austria, Reino Unido y Francia ya cuentan con al menos un

tren que funciona con pila de combustible de hidrógeno y tienen la meta de ampliar su flota, los trenes de hidrógeno podrían ser una buena opción de transporte de mercancía por largas distancias.

No es muy común utilizar hidrógeno como combustible en las centrales eléctricas, aun así, existen centrales eléctricas de ciclo combinado alimentadas por H_2 que funciona en Italia y Japón. Ya se ha demostrado que una turbina de gas de 40 Mw puede funcionar con una concentración de 95% de hidrógeno, esto se logró en Corea del Sur; se estima que para el año 2030 se pueda contar con turbinas para la generación eléctrica que operen únicamente con hidrógeno. El amoniaco es un combustible que puede usarse en las turbinas a gas, en Japón se demostró su funcionamiento en una turbina de 300 Kw, cabe resaltar que, no se ha investigado a profundidad las emisiones de NO_x y la estabilidad de la llama. El uso de pilas de combustible presenta una oportunidad para la generación de energía, este sistema tiene una eficiencia del 60%, superior al de las centrales de gas de ciclo combinado, su rendimiento se debe en gran medida a que no posee partes móviles.

Hasta el momento la aplicación del hidrógeno en el área del transporte aéreo no es factible porque se necesita de muchos cambios en el diseño, ahora bien, los combustibles sintéticos a base de hidrógeno son una muy buena alternativa para este sector, ya que se acopla muy bien con la tecnología ya disponible. La calefacción residencial y comercial en gran parte del mundo se realiza quemando gas natural, la mezcla de gas natural con 20% hidrógeno en la red de gas natural no tendrá cambios notorios en su infraestructura logrando disminuir las emisiones de CO_2 . Si se combina un 3% en volumen de hidrógeno en la demanda mundial actual de gas natural, el consumo de hidrógeno incrementaría 12Mt H_2 /año, lo que supondría un aumento del 17% de la capacidad de producción actual, el hidrógeno puro para este fin solo puede ser utilizado por una pila de combustible o en calderas de hidrógeno que deben ser instaladas en los inmuebles. La generación y almacenamiento de energía prometen ser fuente de oportunidades para el hidrógeno ya se cómo combustibles a base de hidrógeno (por su fácil almacenamiento) o en su forma pura[83].

Varias investigaciones señalan que el hidrógeno puede ser transportado en gasoductos ya existentes en concentraciones entre 5-10% inclusive hasta un 20% (casos particulares) en volumen, sin ocasionar daños significativos a la red y a los equipos de los usuarios [257]–[259]. Esta práctica ya se realiza en países como: Australia, Reino Unido, Alemania; siendo Francia la región que más inyecta H_2 a la red de gas con un 20% en volumen [260]. En América del sur, Uruguay ya cuenta con un proyecto adjudicado para la inyección de un 10% en volumen de H_2 en la red de gas [261].

La agencia internacional de energía en un escenario de políticas establecidas y encaminadas a la descarbonización prevé que la demanda mundial de hidrógeno para el 2030 sea de 115 Mt, gran parte de este incremento será ocasionado por consumidores no industriales para nuevos usos. En un escenario de mayor reducción en las emisiones de dióxido de carbono se espera un mercado de 130 Mt de H_2 , en donde la industria de los automóviles consumirá un 25% del total producido[253].

Como producto del acuerdo de París al menos 30 países incluido Colombia tienen metas claras para reducir sus emisiones totales de CO_2 y lograr la carbono neutralidad, en donde el hidrógeno será crucial para lograr este objetivo. Dicho objetivo se logrará con una asignación importante de recursos por parte de los gobiernos y privados, dentro de este listado China destaca pues tiene una ciudad dedicada únicamente a la investigación e implementación de proyectos relacionados con hidrógeno. La Unión Europea en el año 2020 estableció el ambicioso objetivo de producir la totalidad del hidrógeno a partir de energías renovables para el 2050. Dentro de los grandes mercados del hidrógeno destacan los siguientes países: China, Japón, India, Corea del Sur, Alemania, Francia, Reino Unido, Dinamarca y Suiza; al tiempo que los mercados en desarrollo del hidrógeno se ven representados en países como: Arabia Saudita, Brasil, Sudáfrica y Argentina. Se pronostica que el mercado de la

manufactura del hidrógeno se expanda de 135.500 millones de dólares en 2018 a 199.100 millones de dólares en 2023[83].

4.1 DEMANDA DE HIDROGENO A NIVEL NACIONAL

El territorio nacional tiene la fortuna de contar con la capacidad y diversidad de recursos naturales que puedan satisfacer la creciente demanda energética, lo que permite construir las bases para un mercado sólido para la generación de hidrógeno de bajas emisiones. Colombia dispone de reservas considerables de carbón, gas natural y petróleo que permiten la producción de hidrógeno; se calcula que las reservas de gas natural de país suman alrededor de 2.82 Tpc representadas en los campos ubicados en las regiones de: los llanos orientales, valle inferior del Magdalena y la Guajira [262]; adicionalmente, el país posee las reservas de carbón más representativas de Latinoamérica sus reservas son de alrededor de 4.500 millones de toneladas localizadas en los departamento de Cesar y la Guajira. Teniendo en cuenta la riqueza de estos recursos Colombia puede lograr su autosuficiencia en hidrógeno, pero debe tener un desarrollo equilibrado entre tecnologías de producción de H₂ con las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ para cumplir con la meta propuesta del gobierno de lograr reducir en un 51 % las emisiones de gases de efecto invernadero al 2030[263]. Otro aspecto a tener en cuenta es que el método de producción de hidrógeno mediante la técnica del reformado de metano de vapor domine la producción de hidrógeno por varias décadas ya que las refinerías son altamente dependientes de esta tecnología [34].

En Colombia se estima que la demanda anual de hidrógeno en los últimos años ha sido de 150.000 toneladas, producidas casi en su totalidad por la técnica de reformado de gas natural sin captura de CO₂ y es utilizado mayoritariamente por las refinerías. Otros mercados del H₂ son: la utilización en la elaboración de fertilizantes, además de ser utilizado en menor proporción en la producción de vidrio flotado o el procesado de grasas y aceites para la alimentación, en los que se utiliza generalmente hidrógeno verde o amarillo.

En el corto horizonte el país espera sustituir 120.000 de las 150.000 toneladas de hidrógeno gris con hidrógeno verde o azul para satisfacer su demanda interna. Para las décadas de 2040 y 2050 se espera posicionar el país en nuevos usos del hidrógeno de bajas emisiones calculando una demanda interna de alrededor de 1'850.000 toneladas para 2050. El sector transporte encabezará la nueva demanda de hidrógeno, consumiendo el 64% de la demanda total, es decir, 1'180.000 toneladas de hidrógeno. Este incremento será ocasionado casi en su totalidad por demanda en el transporte por carretera y en menor medida por el transporte aéreo y marítimo. En el sector industrial, las refinerías y la producción de amoníaco continuaran siendo los mayores consumidores de este gas.

Según la ruta del hidrógeno en Colombia, la penetración del mercado de este gas para la descarbonización se realizará en 3 fases. En la primera etapa se remplazará el hidrógeno gris consumido por las refinerías con hidrógeno azul, se comenzará a incursionar e incentivar su uso en el sector del transporte pesado, con una demanda calculada de 400 toneladas para el año 2026. En la segunda fase se tiene contemplado alcanzar nuevos sectores capaces de fomentar el desarrollo de la industria nacional uno de ellos es la producción de abonos nitrogenados, se espera una reducción en el costo del hidrógeno verde que marcará el inicio a los vehículos ligeros a hidrógeno. En la última etapa se espera satisfacer casi la totalidad del mercado con hidrógeno verde que será más competitivo, se prevé descarbonizar sectores de difícil descarbonización como lo son el transporte aéreo y marítimo. Además se plantea la entrada del hidrógeno en la generación eléctrica como mecanismo de almacenamiento estacional [264].

Al año 2022 el país solo cuenta con 2 vehículos y 1 bus 100% a hidrógeno, un Toyota Mirai propiedad de Ecopetrol, un Hyundai I nexo propiedad del startup Hevolution y un bus propiedad de Transmilenio [265]–[267]. Cada uno de los vehículos en su versión básica tienen un costo de 49,500 USD y 60,135 USD. Para el caso del bus, este fue ensamblado en Colombia cuenta con una autonomía de 450 Km con una recarga de 30 kg de H₂ y su máxima velocidad es de 90 Km/Hr con capacidad de 50 pasajeros. Se planea que para 2035 por el país circulen 3.500 vehículos a hidrógeno[268], en el corto plazo Transmilenio planea incrementar su flota en 13 buses más.

Por el momento Colombia no cuenta con una infraestructura desarrollada para la producción y el transporte de grandes volúmenes de H₂ fuera de las refinerías, aun así, cuenta con una ruta trazada para desarrollar al país en torno a este gas. Una opción interesante que puede dar paso a proyectos de producción de volúmenes considerable de hidrógeno es su inyección en los gasoductos ya existentes. El país cuenta ya con una infraestructura desarrollada para el transporte de gas natural (aproximadamente de 7500 km de gasoductos [269]), por tal razón los autores sugieren que otra opción para que el proyecto se pueda mantener económicamente es inyectar este gas a los gasoductos, esto mientras se da el desarrollo de las economías del hidrógeno.

Socorro M [270]. Investigó el comportamiento de la mezcla del hidrógeno con metano en diferentes proporciones y concluyo que la mezcla ideal debería contener un 7% en volumen de H₂ en gas natural para el caso particular de Colombia; al inyectar los gases en esta proporción se cumplirá con los parámetros de la CREG para tal fin, adicionalmente, se puede usar como gas residencial e industrial sin ningún problema de seguridad o de integridad en los equipos. Concentraciones mayores al rango ocasionaran daño en los equipos de monitoreo, tubería y válvulas. Cabe resaltar que no es aconsejable que el gas natural comprimido (GNC) contenga más del 2 % en volumen de hidrógeno, concentraciones mayores ponen en riesgo el almacenamiento de estos gases en los cilindros vehiculares y afecta la medición de los flujos de gas [258].

A continuación, se determinará dos escenarios para la demanda del hidrogeno en la ciudad de Neiva. Un contexto donde este gas sea comercializado a vehículos de hidrogeno, el otro escenario de venta será su inyección al gasoducto para satisfacer la demanda de gas natural de los hogares de la ciudad.

• DEMANDA DE HIDROGENO TRANSPORTE PÚBLICO DE NEIVA (TAXIS)

Se espera que a nivel local (Neiva) inicialmente el hidrógeno satisfaga la demanda del sector transporte particular y público (taxis) en el segmento de vehículos tipo sedan y SUV. Según datos de la secretaria de movilidad de Neiva, la ciudad cuenta con un parque automotor de automóviles de 28958 para el año 2022; estas cifras indican los vehículos matriculados en la ciudad mas no los que están en circulación entre servicio público y particular. Según esta dependencia la ciudad cuenta con 2144 vehículos de servicio público tipo taxi con tarjeta de operación vigente al año 2022 [271]; este gremio en un futuro cercano podría ser de los primeros en convertirse totalmente a hidrógeno al igual que los buses.

Característica	Hyundai Nexo (solo en Califo-USA)	Toyota Mirai (solo en Califo-USA)	Mazda 3 Grand Turing Lx
Precio	60,135-63,585 usd	49,500-66,000 usd	22,550 usd
Tipo de vehículo	SUV de tamaño mediano	Sedan	Sedan
Tipo de combustible	Hidrógeno	Hidrógeno	Gasolina corriente
Autonomía	Hasta 380 millas (612 km) básico	Hasta 402 millas (647 km) básico	709 Km

Potencia	161 hp	182 hp	186 hp
Par máximo	291 lb-ft	300 lb-ft	185.8 lb-ft
Transmisión	Automática de una velocidad	Automática de una velocidad	Automática 6 velocidades
Aceleración (0-60 mph)	8.4 segundos	9.2 segundos	-
Tracción	Delantera	trasera	Delantera
Número de pasajeros	5	5	5
Capacidad de maletero	838 litros	271 litros	444 litros
Capacidad de almacenamiento de combustible (kg/L)	6.33 kg/156.6 L	5.6 kg/142.2L	51 L
Tiempo de repostaje	Aproximadamente 5 minutos (700 bar)	Aproximadamente 5 minutos (700 bar)	5 minutos
Peso vacío kg	1809.83	1930.03	1391

Tabla 5 Comparación vehículos a hidrógeno vs vehículo a gasolina

Los vehículos de mayor penetración en el mercado del hidrógeno al año 2022 son el Toyota Mirai (sedan) y Hyundai I nexa (SUV). La Tabla 5 compara algunas de sus características con las de un vehículo a combustión a gasolina de similares características. Para objeto del cálculo de posibles demandas futuras de H₂ en el transporte de pasajeros en la ciudad se harán en base al suministro que necesite el Toyota Mirai (1 carga completa) debido a: su precio, autonomía y potencia de motor.

La demanda inicial estimada de hidrógeno es de 12006.4 kgH₂/mes (1079.13 Nm³H₂/mes). Si se toma en cuenta la distancia (120 km diarios) recorrida por un vehículo tipo taxi en la ciudad y la autonomía reportada por el fabricante, la demanda de hidrógeno será de 64714.5 kgH₂/mes (5816.5 Nm³H₂/mes). Cabe resaltar que al año 2022 la ciudad no cuenta con ningún tipo de proyecto o mercado establecido para el hidrógeno.

• DEMANDA DE HIDROGENO EN MEZCLA CON GAS NATURAL PARA HOGARES Y ESTACIONES DE SERVICIO DE NEIVA

Paradójicamente, el uso del hidrógeno como fuente de energía en gasoductos regionales no es nuevo, ya que, su uso se remota desde buena parte del siglo XIX y principios del siglo XX en Europa y Estados Unidos como gas de hulla, que era utilizado en aparatos y lámparas públicas. El gas de hulla es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono; el porcentaje de hidrógeno en el gas de hulla puede de hasta el 50% o incluso el 80% y depende en buena parte del método de obtención. Hoy en día, el gas de hulla se sigue utilizando como gas de uso residencial en parte de China y el Sudeste Asiático. Pese a esto los dispositivos para realizar reacciones de combustión se han modificado para cumplir las normativas más vigentes.

A día de hoy, gran parte del gas de los gasoductos se consume en dispositivos de combustión, para generar electricidad en centrales eléctricas, para suministra calor en aplicaciones industriales, comerciales y residenciales. Debido a sus propiedades de combustión significativamente diferentes comparadas con el gas natural (rango de inflamabilidad, velocidad de llama), no resulta conveniente reemplazar abruptamente el gas natural por hidrógeno. Se debe evaluar la intercambiabilidad del combustible en distintas aplicaciones para comprobar la aceptación de los dispositivos de combustión existentes al hidrógeno [272].

La influencia del hidrógeno en la integridad de una tubería o componente metálico depende de una serie de factores que pueden agruparse en dos grupos, los relacionados con el propio material metálico y los relacionados con la forma en que se opera la tubería. Los primeros incluyen la resistencia, la química (corrosión o fragilización), las impurezas, la microestructura, el estado de la superficie y el procesamiento del acero; el segundo grupo incluyen el clima, la temperatura, la presión, el modo de carga (incluida la carga cíclica y su frecuencia), la concentración de hidrógeno y la pureza del gas, además de los daños ocasionados por excavaciones[273].

Las moléculas del hidrógeno al ser más pequeñas y móviles que las del metano pueden permear con mayor facilidad las paredes y juntas de la tubería, las fugas de hidrógeno son entre 1,3-2,8 veces mayores a las del metano y 4 veces superiores a las de aire. La probabilidad que se presenten fugas aumenta al incrementar la concentración del hidrogeno en la mezcla de gas, cuando una mezcla gas contiene un 20% de hidrógeno la probabilidad de que se dé una fuga es el doble comparada con el gas natural puro [274].

La fragilización por hidrógeno del acero puede generarse incluso a bajas concentraciones de hidrógeno, las mezclas con hasta un 30% de hidrógeno deberían de poder transportarse con seguridad en las tuberías de aceros utilizadas en las redes de distribución. Compuestos como el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono promueven la fragilización por hidrógeno, por lo que deben minimizarse al máximo. Las bajas presiones de operación utilizadas en las redes de distribución limitan la fragilización por hidrógeno. El mayor problema de cualquier tubería de acero que trabaje en un entorno con hidrógeno es la fatiga, es importante reducir los ciclos de presión en cualquier tubería de acero que contenga hidrógeno para limitar el crecimiento de grietas por fatiga[273]. Cuando en una tubería X80 la presión de operación varía entre 1.2 MPa a 12 MPa al menos tres veces al mes, con una adición del 20% de hidrogeno en metano, se reduce el tiempo de vida de la tubería hasta un 94%, este fenómeno es mayor cuando la proporción de hidrógeno aumenta [274].

No hay problemas representativos con el acero, cobre, polietileno y las juntas utilizadas en las redes de distribución para las mezclas de hasta un 30% de hidrógeno en el gas natural[273]. La conclusión general en varias investigaciones es que el metano mezclado con hidrógeno puede transportarse de forma segura en las redes de distribución en concentraciones de hasta un 25% de hidrógeno, debido a que los antiguo sistemas de “gas urbano” contenían niveles de hidrógeno de hasta el 50% y trabajaban sin problemas. Con respecto al contenido de hidrógeno, se puede considerar que el límite de hidrógeno del 25% es conservador y se pueden permitir niveles de hasta el 30% sin problemas representativos [273].

En el estudio experimental realizado por Yan Zhao et al [272]. Se llevaron a cabo pruebas distintas en un quemador de estufa residencial. En la primera prueba determino que entre el 5% al 15% de adición de H₂ en gas natural no se observa ningún efecto significativo sobre la ignición, en cambio, a partir del 20% de adición de hidrógeno se produce un retroceso de llama intermitente. En el segundo ensayo busco evaluar la estructura de la llama a niveles de hidrógeno entre el 5-80% en volumen, para lograrlo primero encendió el quemador únicamente con gas natural, una vez se estableció la llama comenzó adicionar el hidrógeno al metano, las bajas concentraciones de hidrógeno no influyen mucho en el aspecto de la llama, además se observa una cola rojiza de la llama cuando el porcentaje de hidrógeno es superior al 60%, los efectos del retroceso en la llaman se hicieron más notorios cuando la concentración del H₂ era superior al 70%. En la tercera prueba se evaluaron condiciones reales de calentamiento en una estufa (con ollas o sartenes), se observó una interacción entre la punta de la llama y la superficie inferior de la olla, al calentar la olla se

produce un retroceso de llama al 55% de adición de hidrógeno, y el quemador se destruyó en medio minuto.

Pese a todo lo ya mencionada se debe tener un aspecto adicional a la hora de inyectar hidrogeno a los gasoductos y son los usuarios en cilindros, cabe la posibilidad que la red de distribución de gas local este interconectada con estaciones de gas natural comprimido. Según la norma UN/ECE No 110, El hidrógeno estará limitado al 2% en volumen cuando los cilindros sean de acero con una resistencia a la tracción máxima de 950 MPa [275].

A continuación, se realizará un cálculo estimativo del H₂ (2% en volumen), que podría llegar a ser inyectado en la red de gas natural que suministra el servicio al sector residencial.

Para realizar un cálculo estimativo del consumo de gas natural diario en Neiva se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos:

- Población para el año 2022 de 370318 habitantes [276].
- Personas por hogar promedio: 3.1 [276].
- Consumo de gas natural por estrato m³/mes[277]
 - Estrato 5 y 6: 20
 - Estrato 4: 14
 - Estratos 1 y 2: 13

Calculo número de viviendas

Donde: $Nu_{vivienda}$: número de viviendas; P_o : población Neiva; Per_{hog} : personas promedio

$$Nu_{viviendas} = P_o / Per_{hog} \quad ecu (25)$$

$$Nu_{viviendas} = \frac{370318}{3.1} = 119457$$

Calculo gas total consumido en Neiva por viviendas

Donde: Cg_{Neiva} : consumo total de gas natural por viviendas en Neiva; $Cg_{promedio}$: consumo de gas promedio por familias en Colombia

$$Cg_{Neiva} = Cg_{promedio} * Nu_{viviendas} \quad ecu (26)$$

$$Cg_{Neiva} = 0.522 \frac{m^3}{dia} * 119457 = 62356.77 \frac{m^3}{dia}$$

En un escenario en el que se inyecte 2 % en volumen del consumo diario de gas natural con hidrógeno se agregaran 1247 Nm³/día de hidrógeno a la red.

5 ANÁLISIS TÉCNICO

5.1 LOCALIZACIÓN ÓPTIMA DE LA PLANTA

El presente estudio tiene como finalidad que la planta de producción de Hidrógeno se sitúe en un campo productor de hidrocarburos del departamento del Huila. Se seleccionó el campo San Francisco (Neiva), porque produce 48764.12 m³/día gas, asociado a la producción de petróleo. Esto permitirá ahorrar dinero en el transporte del gas y en el tratamiento del residuo (dióxido de carbono). El CO₂ podrá utilizarse en proyectos de recobro mejorado o para ser almacenado en una formación rocosa que presente cualidades de reservorio de carbono.

Este campo se encuentra a 30.6 km de la universidad Surcolombiana. Para llegar a la locación se debe tomar la ruta 45 en dirección al municipio de Aipe y recorrer 16.9 km hasta llegar a la estación Dina de Ecopetrol, luego girar a la izquierda y continuar el recorrido sin tomar ninguna desviación hasta llegar al campo San Francisco. El tiempo estimado para llegar es de aproximadamente 34 minutos. La Fig. 42 muestra el recorrido que se debe llevar para llegar a la ubicación del proyecto.

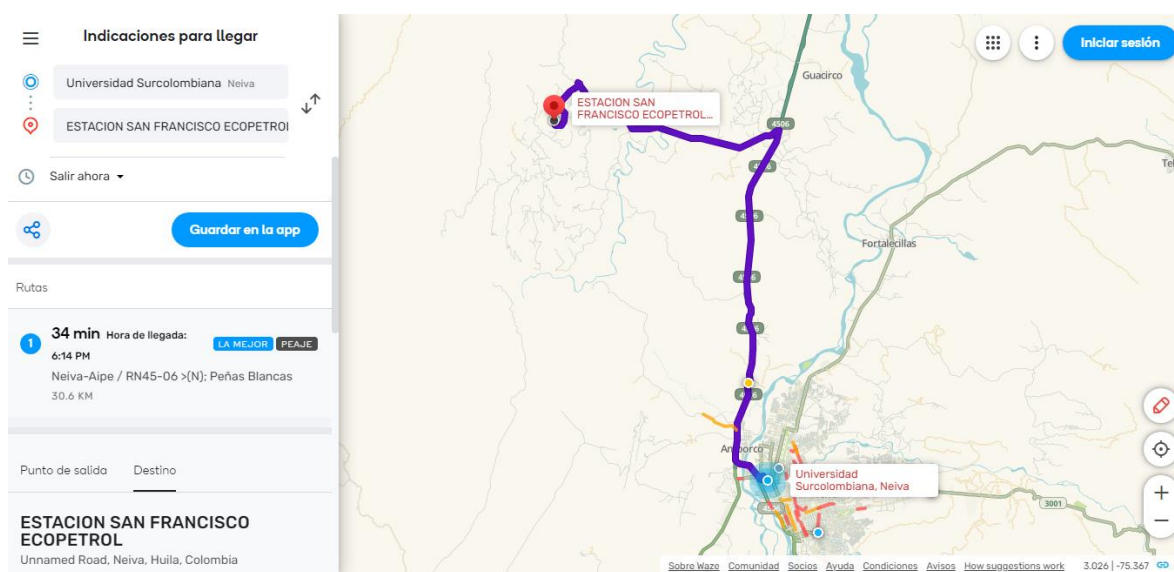


Fig. 42 Ruta para llegar al campo San Francisco desde la universidad Surcolombiana. Tomado de Waze

El departamento del huila cuenta con 8 municipios productores de hidrocarburos, donde sus principales operadoras son (Ecopetrol S.A, Hocol S.A, Emerald Energy PLC Sucursal Colombia), estas empresas se encuentran operando en distintos lugares del departamento, la Tabla 6 muestra la producción de gas para cada campo. Los sitios con mayor producción de gas natural y cercanía a una ciudad son la mejor opción para implementar una planta de producción de hidrógeno.

Municipio	Operadora	Campo	Producción ft ³ /año	Producción m ³ /año	Producción ft ³ /día	Producción m ³ /día
AIPE	ECOPETROL S.A.	ARRAYÁN	28,708,210	812,924.64	78,652.63	2,227.19
AIPE	ECOPETROL S.A.	BALCÓN	124,077,850	3,513,487.66	339,939.32	9,625.99
AIPE	ECOPETROL S.A.	BRISAS	11,724,310	331,994.94	32,121.40	909.58
NEIVA	ECOPETROL S.A.	CEBÚ	12,082,910	342,149.35	33,103.86	937.40

AIPE	ECOPETROL S.A.	DINA CRETÁCEOS	103,395,690	2,927,835.07	283,275.86	8,021.47
AIPE	ECOPETROL S.A.	DINA NORTE	71,936,170	2,037,002.14	197,085.40	5,580.83
AIPE	ECOPETROL S.A.	DINA TERCARIOS	411,439,040	11,650,637.01	1,127,230.25	31,919.55
NEIVA	ECOPETROL S.A.	ESPINO	1,930,980	54,679.17	5,290.36	149.81
GARZON	EMERALD ENERGY PLC SUCURSAL COLOMBIA	GIGANTE	192,310,850	5,445,627.88	526,879.04	14,919.53
PAICOL	HOCOL S.A.	LA CAÑADA NORTE	976,803,120	27,659,938.59	2,676,172.93	75,780.65
TESALIA	HOCOL S.A.	LA HOCHA	187,083,690	5,297,611.43	512,558.05	14,514.00
VILLAVIEJA	ECOPETROL S.A.	LOMA LARGA	26,518,070	750,906.88	72,652.25	2,057.28
PALERMO	ECOPETROL S.A.	PALERMO	8,628,570	244,333.49	23,639.92	669.41
NEIVA	ECOPETROL S.A.	PALOGRADE	45,014,660	1,274,671.12	123,327.84	3,492.25
NEIVA	ECOPETROL S.A.	PALOGRADE HONDA	19,886,710	563,127.99	54,484.14	1,542.82
NEIVA	ECOPETROL S.A.	PIJAO POTRERILLO	7,456,940	211,156.68	20,429.97	578.51
NEIVA	ECOPETROL S.A.	RIO CEIBAS	416,922,430	11,805,909.07	1,142,253.23	32,344.96
NEIVA	ECOPETROL S.A.	SAN FRANCISCO	628,563,360	17,798,902.95	1,722,091.40	48,764.12
PALERMO	ECOPETROL S.A.	SAN FRANCISCO	338,588,250	9,587,735.76	927,639.04	26,267.77
PALERMO	ECOPETROL S.A.	SANTA CLARA	107,753,120	3,051,223.55	295,214.03	8,359.52
NEIVA	ECOPETROL S.A.	TELLO	360,691,860	10,213,639.26	988,196.88	27,982.57
AIPE	ECOPETROL S.A.	TEMPRANILLO	90,964,970	2,575,836.86	249,219.10	7,057.09
AIPE	ECOPETROL S.A.	TEMPRANILLO NORTE	71,518,890	2,025,186.10	195,942.16	5,548.46
AIPE	ECOPETROL S.A.	TENAY	234,988,330	6,654,117.54	643,803.64	18,230.46
YAGUARA	ECOPETROL S.A.	YAGUARA	288,234,890	8,161,889.73	789,684.63	22,361.34

Tabla 6. Balance de producción de gas por campo, producción fiscalizada. Adaptado de AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS (ANH). enero - diciembre de 2021.

5.2 ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO ÓPTIMO DEL PROYECTO

En la búsqueda realizada por los autores alrededor de 15 empresas realizan plantas dedicadas a la producción de hidrogeno a partir de la técnica de reformado de metano con vapor. Las capacidades para generar este gas varían desde 4 Nm³/hr hasta los 20000 Nm³/hr. Se pueden adaptar para procesar gas natural o gas directamente del pozo, los tipos de equipos que se utilizan al igual que sus catalizadores dependen de la empresa que diseña la unidad. El único equipo que no cambia mucho en diseño es en la unidad PSA.

Esta planta tiene la capacidad de procesar 1618 Nm³/Hr del gas producido por el campo San Francisco sin haber recibido ningún tratamiento previo, para producir 3315 Nm³/Hr de hidrogeno con una pureza de 99.999% en volumen. El gas debe ser suministrado a una presión de 19 bar (1900 kPa) y se debe contar con una serie de suministros para que la planta pueda mantener su producción diaria, ver Tabla 7. Cuenta con dos unidades para extraer los gases ácidos presentes en el gas de producción, un reactor de tubo largo convencional cuya fuente de calor está ubicada en la parte superior del horno, dos intercambiadores de calor para enfriar el gas de proceso antes y después del proceso WGS, una unidad PSA constituida por 4 lechos y una caldera para evaporar el agua requerida para llevar a cabo las reacciones que generan hidrógeno. La reacción de desplazamiento gas-agua se realiza en un solo paso a temperaturas intermedia. El fabricante se abstiene de revelar los catalizadores utilizados por cada uno de los equipos, la Fig. 43 ilustra el proceso que lleva la planta para generar hidrógeno.

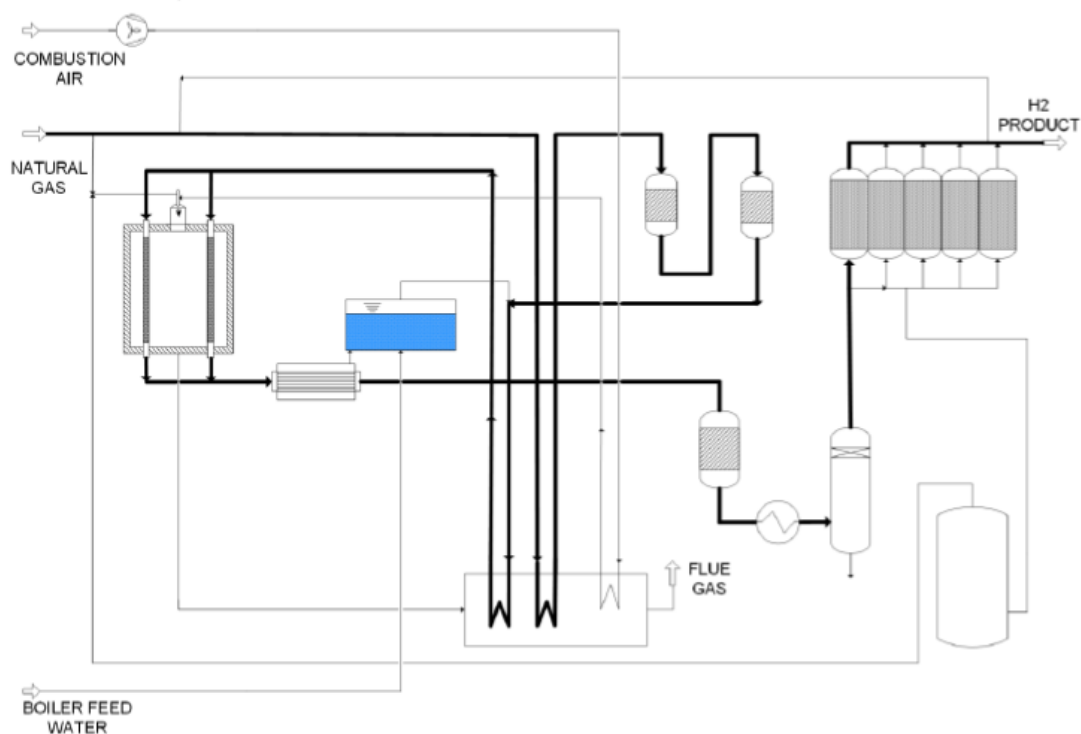


Fig. 43 Esquema planta de reformado de Metano

La planta ocupa un área de 600 metros cuadrados y una altura de 20 metros. Se debe adecuar el terreno para su instalación, posteriormente construir una placa de cemento que soporte una presión de 2.5 toneladas/metro² (24.52 kPa), es allí donde se ensambla y ubica la planta. Según el fabricante pueden pasar alrededor de 18 meses desde su construcción hasta la puesta en marcha, este tiempo no incluye el periodo que tardan en llegar los equipos a su lugar de instalación.

Insumo	Cantidad
Gas de producción (combustible y materia prima)	1618 Nm ³ /hr
Agua desmineralizada	2.1 m ³ /hr
Agua de enfriamiento	240 m ³ /hr
Energía eléctrica	200 kw/hr
Aire (instrumentación)	25 Nm ³ /hr
Nitrógeno (parar/arrancar)	670 Nm ³ /hr

Tabla 7. Insumos requeridos por el equipo SMR.

Básicamente los autores escogieron esta ubicación porque es el único campo del que se consiguió la composición química de gas y su producción, estos dos factores son claves al momento de diseñar la planta y establecer su precio final. La distancia no será un factor que afecte al proyecto, pese a que este campo está más retirado a la ciudad de Neiva comparado con campo Tello, se cuenta con vías de acceso en buen estado para llegar a su ubicación y como ya se dijo está a tan solo 34 minutos del casco urbano de Neiva.

5.3 ANÁLISIS DE LA DISPONIBILIDAD DE LOS SUMINISTROS E INSUMOS.

Para que el proceso de producción de hidrógeno se lleve a cabo deben utilizarse una variedad de suministros que son requeridos para obtener el producto final. Se presentan a continuación los principales insumos.

- **Gas de producción.**

El gas natural es la fuente principal para la producción de hidrógeno. Este fluido es utilizado como materia prima y como combustible para el reactor. El gas debe ser sometido a un proceso de tratamiento que involucra eliminar ciertas impurezas como el H₂S para evitar un envenenamiento de los catalizadores durante las reacciones químicas. Un estimativo de las especificaciones del gas para el campo San Francisco batería satélite se reportan en la Tabla 8. .

COMPOSICION	VOL %
DIOXIDO DE CARBONO	18.151
METANO	74.088
ETANO	3.137
PROPANO	1.283
I-BUTANO	0.646
N-BUTANO	0.705
I-PENTANO	0.407
N-PENTANO	0.246
OXIGENO	0.002
NITROGENO	1.277
N-HEXANO	0.057

Tabla 8. Composición Gas Batería Satélite Campo San Francisco. Autores, Dairo Alexis Rodríguez, Sebastián Castro Chávez (2017).” Diagnóstico y optimización de los sistemas de tratamiento de gas de los campos San Francisco y Balcón (coordinación San Francisco)

- **Agua desmineralizada**

El agua desmineralizada es utilizada con el propósito de generar el vapor requerido en las unidades de desulfuración, reformado y el proceso wáter-gas shift (WGS)[78]. El procedimiento de desmineralización consiste en retirar las sales y los minerales presentes en el agua. Los métodos utilizados requieren unidades de pretratamiento y desalación. El proceso de reformado requiere agua de alta calidad (conductividad <0.2 μS/cm) [278], [279]. La zona donde se realizará el proyecto es de difícil acceso a agua, en caso de no contar con el agua suficiente para el proceso puede ser traída de los municipios de Aipe o Neiva; un vehículo doble troque es más que suficiente para llevar el líquido necesario en las reacciones.

- **Agua de refrigeración**

El sistema de refrigeración implementado en la planta de SMR, es un sistema de refrigeración con agua para enfriar los gases que salen del proceso SMR y WGS. El sistema de refrigeración

implementado en la planta SMR, utiliza agua a una temperatura máxima de entrada de 30 °C; no obstante, puede ser remplazada por unidades de refrigeración con aire. Su función principal es enfriar el gas de síntesis generado en el proceso SMR debido a que la reacción WGS es exotérmica y se debe asegurar una temperatura que permita la mayor conversión de CO. Adicionalmente, el gas debe ser enfriado de nuevo a temperaturas cercanas al ambiente antes de su paso por la unidad PSA, esto se hace con el propósito de precipitar la mayor cantidad de agua de la corriente de gas. La presencia de agua en la unidad de separación genera daños a los catalizadores.

- **Corriente eléctrica**

La energía eléctrica es de suma importancia para poner en marcha la planta. Ya que, ciertos equipos como: compresores, bombas, motores, entre otros; requieren de electricidad para su funcionamiento. Para cubrir la necesidad eléctrica de la operación del proyecto, esta puede ser suministrada por una empresa de servicio público o ser producida por una unidad generadora de electricidad.

- **Catalizadores**

Los catalizadores son elementos que permite que la reacción se origine más rápidamente y a condiciones de más moderadas. Estos elementos se implementan en el reformador, las unidades wáter-gas shift y PSA. Los catalizadores a utilizar van a depender principalmente del fabricante de la unidad SMR, aunque los más utilizados son los catalizadores a base de níquel y cobre. Se deben tener presentes tres factores cuando se utiliza un catalizador en un reactor industrial (baja caída de presión, alta resistencia).

6 ESTUDIO ECONÓMICO Y FINANCIERO

Para poder calcular el costo unitario del hidrógeno y determinar la viabilidad del proyecto de producción se deben agrupar los gastos en dos grupos: gastos de capital (capex) y gastos operativos (Opex). Los gastos por concepto de capex hacen referencia al costo de los equipos que son necesarios para llevar a cabo el proceso, así como los costos de transporte e instalación de los equipos en el lugar donde se planea instalarlos; los gastos opex están relacionados con los pagos a proveedores, mano de obra, mantenimiento, seguros y arriendo[280], [281].

6.1 GASTOS DE CAPITAL (CAPEX)

La forma más exacta de conocer el valor para plantas completas y/o equipos individuales es suministrada mediante una cotización actualizada del precio de un proveedor[282]. El fabricante reporta un costo aproximado \$7.500.000 € unos \$7,750,000 usd para el año 2022.

Los costos que se presenta el vendedor incluyen: estructuras de acero (plataformas, escaleras), toda la tubería de interconexión, aislamiento interno de los equipos, cableado, equipo e instrumentación para el control, motores para equipos rotativos (compresores), primer llenado de catalizadores y absorbentes y sistema de control automatizado PLC/DCS ABB AC 900F.

Por otra parte, el proveedor en su reporte no asume el costo de la unidad para desmineralizar el agua y un equipo para el reducir la temperatura del agua utilizada por los intercambiadores de calor, los dos dispositivos tienen un costo de alrededor de 20,000 dólares además aconseja que el quipo utilizado para tartar el agua funcione bajo el principio de osmosis inversa.

Otros costos que se deben asumir el comprador son los siguientes: costos de instalación y puesta en marcha (según el proveedor oscila entre un 20-25% del valor básico de la planta para Europa). Para lograr obtener un valor estimado del costo de instalación es necesario utilizar un factor de instalación *ecu* (27), este factor corrige los precios de construcción de plantas químicas que se proporcionan sobre la base de la Costa del Golfo de EE. UU. (USGC) o el Noroeste de Europa (NWE), debido a que allí históricamente se encuentran los principales centros de la industria química; esta constante tiene inmerso factores como: Infraestructura local de fabricación y construcción, disponibilidad y costo de mano de obra local, costos de envío o transporte de equipos al sitio, derechos de importación u otros aranceles locales y tipos de cambio de divisas [283]. Para esta aproximación de costos se utiliza el factor del país México (1.03) para el año 2003 por compartir aguas del mar Caribe con Colombia, es necesario actualizar este valor y para hacerlo se multiplica el factor por el cociente entre el valor de dólar frente al peso colombiano para el año 2003 con el valor del dólar frente al peso colombiano para el año 2022, al realizar este procedimiento se obtiene un factor de instalación de 1.41.

$$\text{Costo intalacion}_{\text{Colombia}} = \text{Costo planta}_{\text{Noroeste de Europa}} * \text{Factor}_{\text{instalación}} \quad \text{ecu} (27)$$

Finalmente se debe agregar un costo destinado a la adquisición de un terreno para la ubicación del proyecto, al ser un proyecto dependiente de la producción de gas (metano) se hace necesario que el mismo se desarrolle dentro de un campo de producción de hidrocarburos, esto con el fin de aprovechar su red de gasoductos principalmente. Según el análisis del mercado de tierras rurales del año 2019 el precio promedio de la tierra rural en el municipio de Aipe es de 40'000.000 COP (9090 USD) por hectárea [284], es muy común en Colombia que el precio de los predios incrementen su valor al estar cerca de proyectos petroleros, los autores consideran que un incremento del 30% del valor inicial es suficiente para abarcar la inflación y el avalúo comercial, para un precio final de 52'000.000 COP (11818.2 USD). El costo de instalación final será de \$ 11,143,768.20USD para el año 2022.

6.2 GASTOS OPERATIVOS (OPEX)

Como ya se mencionó los gastos opex hacen referencia a los costos que se deben asumir para que la planta de inicio y mantenga su producción, que a su vez se define como la sumatoria de los costos fijos y variables *ecu (28)*. Los costos fijos hacen referencia al pago de licencias, pólizas, arriendos, servicio de internet, vigilancia, secretarías, depreciación, etc., que no afectan de manera directa la producción. Los costos variables hacen alusión a los costos de pago a proveedores y trabajadores que se vean involucrados en el proceso de producción [285]. Para convertir los gastos operativos se estableció que 1 USD equivalen a 4400 COP

$$OPEX_{total} = \sum \text{costos fijos} + \sum \text{costos variables} \quad \text{ecu (28)}$$

- **Costo aseguramiento del equipo**

Por lo general este tipo de instalaciones al tener un alto costo hace necesario un aseguramiento parcial o total en caso tal de suceder: una catástrofe natural, un atentado terrorista, mala operación del equipo, una mala instalación, o cualquier tipo de incidente, se cuente con él para realizar su reposición y reducir lo más posible los impactos al proyecto.

En un reporte del diario la república para el mes de abril del año 2017 afirma que para las empresas su valor oscila \$300.000 y \$500.000 COP anuales por cada \$100 millones COP inscritos en el contrato[286]. Para este caso teniendo en cuenta la complejidad del equipo y su funcionamiento los autores suponen un precio de \$700,000 COP anuales por cada \$100 COP millones inscritos en el contrato.

$$Valor_{seguro} = \$ 5,233.43 \quad USD/mes$$

- **Costo del suministro de agua**

El suministro del agua necesario para todo el proceso (reacción de reformado y de desplazamiento agua-gas), será proporcionado por las ceibas empresas públicas de Neiva E.S.P, el costo del abastecimiento deberá ser pagado mes a mes. A continuación, se mostrará como esta compañía liquida el costo total del servicio, para un usuario de clase comercial.

El número de metros cúbicos consumidos se calcula por diferencia estricta en el contador mes a mes, este elemento debe ser adquirido por el usuario. Además, el valor total se obtiene de la suma de tres conceptos (acueducto, alcantarillado y otros costos), cada uno de ellos con diferentes tarifas para cada mes. El valor de todos los suministros se convirtió a USD.

Donde: C_f : cargo fijo; C_b : consumo básico; C_{pl} : consumo complementario;

$T_{uso-acu}$: tasa de uso acueduto; C_{fal} : cargo fijo alcantarillado;

C_{bal} : consumo básico alcantarillado; C_{plal} : consumo complementario alcantarillado;

T_{uso-al} : tasa uso alcantarillado

$$C_f = 8,385.8_{(valor\ unitario)} + 8,385.8_{(valor\ aportes)} = \$ 16,771.6$$

$$C_b = (\text{consumo } m^3 * 0.70) * 1,409.4_{(valor\ unitario)} + 13,530.6_{(valor\ aporte)}$$

$$C_{pl} = (\text{consumo } m^3 * 0.30) * 1,409.4_{(valor\ unitario)} + 5,919.6_{(valor\ aporte)}$$

$$T_{uso} = (\text{consumo } m^3 * 3.9_{(valor\ unitario)}) + 53.6_{(valor\ aporte)}$$

$$C_{fal} = 9,739.8_{(valor\ unitario)} + 9,739.8_{(valor\ aportes)} = 19,479.6$$

$$C_{bal} = (consumo\ m^3 * 0.70) * 1,060.5_{(valor\ unitario)} + 10,180.6_{(valor\ aporte)}$$

$$C_{plal} = (consumo\ m^3 * 0.30) * 1,060.5_{(valor\ aporte)} + 4,454_{(valor\ aporte)}$$

$$T_{uso-al} = (consumo\ m^3 * 96_{(valor\ unitario)}) + 1,324.3_{(valor\ aporte)}$$

Otros cobros

$$Cu_{con} = cuota\ convenio = \$ 31,780$$

$$Rec_{acu} = recargo\ acueducto = \$ 4,640.01$$

$$Rec_{alc} = recargo\ alcantarillado = \$ 4,333.81$$

$$Ajte_{fact} = ajuste\ de\ factura = \$ - 2.49$$

$$Costo_{agua} = C_f + C_b + T_{uso-acu} + C_{fal} + C_{bal} + C_{plal} + T_{uso-al} + Cu_{con} + Rec_{acu} + Rec_{alc} + Ajte_{fact}$$

Para el cálculo del consumo de cada uno de los suministros se asume que la planta opera de forma ininterrumpida por 10 horas diarias por 30 días.

$$Valor_{suministro\ de\ agua} = \$ 393.49 \quad USD/mes$$

• Costo suministro eléctrico

La entrega del fluido eléctrico necesario para el total de los equipos de la planta de reformado será realizado por la empresa electrificadora del huila S.A. E.S.P. (electro Huila), el valor del consumo será cancelado mes a mes. A continuación, se mostrará como esta empresa liquida el costo total del servicio, para un usuario de clase comercial.

El consumo total de kW/h se determina por estricta diferencia de consumo con el mes anterior en el contador, este debe ser adquirido por el usuario. El valor total por cancelar del suministro será la suma de: conceptos de Electro Huila más el cobro al alumbrado público y servicio de aseo cada uno de ellos con diferentes tarifas para cada mes.

Donde: Co_{per} : consumo periodo (contribucion incluida); Al : alumbrado publico

$$S_{aseo} = Servicio\ de\ aseo\ no\ residencial = \$18,173$$

$$Con_{no-res} = contribucion\ no\ residencial = \$16,356$$

$$Rec_{aseo} = recargo\ aseo = \$777$$

$$Ajt_{dec} = auste\ decena = \$4$$

$$Al = (Kw_{mes}) * 881.85602 * 0.11166$$

$$Co_{per} = (Kw_{mes}) * 881.85602 - 4,520$$

$$Costo_{electricidad} = Co_{per} + Al + S_{aseo} + Con_{no-res} + Rec_{aseo} + Ajt_{dec}$$

$$Valor_{suministro\ electrico} = \$ 37,537.81 \quad USD/mes$$

Al consumo eléctrico de la planta (100 kh/hr) debe agregársele el consumo de las unidades de tratamiento de agua (desmineralizador) y la unidad para tratar el agua de refrigeración (chiller), la de manda eléctrica para los equipos es de 4.5 kw/hr y 466 kw/hr siendo el chiller el de mayor demanda.

- **Costo suministro de gas**

El gas natural es un insumo fundamental, es usado tanto como combustible para dar energía (calor) a la reacción de reformado y como materia prima para la producción de hidrógeno, este compuesto será comprado directamente al proveedor que en sus costos de producción asume la tarifa de transporte a un costo de \$ 694.892 cop/m³.

$$\text{Costo}_{\text{gas natural}} = \text{consumo } m^3 * 694.892$$

$$\text{Valor}_{\text{suministro de gas}} = \$ 91,991.07 \quad \text{USD/mes}$$

Otro costo adicional que debe ser tenido en cuenta al momento de calcular el valor final del m³ del hidrógeno es el cargo por la depreciación que sufre el equipo, ya sea por su uso u obsolescencia[287], para que una vez alcanzado el tiempo de vida útil se tenga el dinero suficiente para cambiar la planta y no afectar la rentabilidad del proyecto; una serie de autores afirman que este tipo de proyectos tiene un tiempo de vida de 25 años [288]–[291], para determinar la depreciación de la planta se usó el método lineal y se asumió un valor residual del 5% de su valor inicial. También es necesario adicionar costos de mantenimiento de los equipos y cambio de los catalizadores, según el proveedor deben hacerse cada 3 años y cuyo precio es el 4% (paquete completo que incluye reparaciones y catalizadores) del valor base de la planta.

Donde: D: depreciación anual; C_i: precio inicial de la planta; V_r: valor residual; n: tiempo de vida del equipo

$$D = \frac{C_i - V_r}{n} \quad \text{ecu (29)}$$

$$\text{Depreciación} = \$ 25,000.83 \quad \text{USD/mes}$$

Para calcular el costo de las reparaciones y cambios de catalizadores se tomó el 4% del precio inicial del equipo, estas deben realizarse cada 3 años.

$$\text{Valor}_{\text{reparaciones}} = \$ 8,772.22 \quad \text{USD/mes}$$

El ultimo costo adicional que debe tenerse en cuenta a la hora de estimar el precio del m³ hidrógeno es el precio de mano de obra directa e indirecta, aunque el fabricante de los equipos en su informe aclara que la planta es automatizada, no obstante, para este estudio se establece que se necesitan: 2 ingenieros, 3 técnicos y 1 ingeniero especializado en la producción. Los salarios para cada tipo de empleado establecidos por la ley colombiana se aprecian en el anexo 3 e incluyen las responsabilidades adicionales que deben ser asumidas por parte del empleador [292]–[294]. La suma del costo por mano de obra es \$ 5,316.21 USD/mes

Para obtener el costo de producción de hidrógeno se suma la totalidad de los costos de producción mensuales, dividido la producción mensual de hidrógeno.

Donde: C_{pro} : costo de producción de hidrógeno;
 V_{insu} : valor de insumos; $V_{man-obra}$: valor mano de obra; V_{repa} : valor reparación
 V_{depre} : valor depreciación; Pr_{H_2} : producción de H_2 ; V_{seg} : valor seguro

$$C_{pro} = \left(\frac{V_{insu} + V_{man-obra} + V_{repa} + V_{depre} + V_{seg}}{Pr_{H_2}} \right)_{mensual} \quad ecu (30)$$

$$Costo_{produccion H_2} = \$ 0.1752 \quad USD / Nm^3 H_2$$

Al realizar la búsqueda de las utilidades de las compañías que distribuyen y vende gasolina y gas natural en el país, se encontró un informe publicado por el diario la republica que señalando que la utilidad por cada galón vendido es de 6% [295]. Para este estudio se tomó un porcentaje equivalente 8.875% que corresponde al IPC (índice de precios al consumidor) para el sector de transporte para el año 2022 [296].

Donde: P_v : precio de venta; C_u : costo unitario de producción

$$P_v = \frac{C_u}{(1 - \text{margen}\%)} \quad ecu (31)$$

Al precio final de venta debe cargarse un valor adicional de impuestos al carbono, dado que, el hidrógeno que se pretende producir será gris (sin captura de CO_2), según la resolución número 000019 del 29 de enero de 2022 es de \$ 36 cop por m^3 , que es el impuesto que se cobra al gas natural.

$$Precio_{venta H_2} = \$ 0.2004548 \quad USD / Nm^3 H_2$$

6.3 PUNTO DE EQUILIBRIO

Según *Gabriel Baca Urbina* el punto de equilibrio es el nivel de producción en que los ingresos por ventas son exactamente iguales a la suma de los costos fijos y variables *ecu (32)* [297].

Donde: P_e : punto de equilibrio; C_f : costos fijos; C_u : costo unitario de producción; P_v : precio de venta

$$P_e = \frac{C_f}{P_v - C_u} \quad ecu (32)$$

$$Putno_{equilibrio} = 554766.19 \quad Nm^3 H_2 / mes$$

El punto de equilibrio es de especial utilidad ya que permite calcular con facilidad las condiciones mínimas de producción a las que debe funcionar la planta para no caer en pérdidas, no obstante, el punto de equilibrio no debe tomarse como una meta de ventas dado que una vez superado este umbral es donde se podrá apreciar el beneficio; además, no debe considerarse como una herramienta de evaluación financiera y tiende a cambiar cuando hay alteraciones en los costos operativos[297].

6.4 VALOR PRESENTE NETO (VPN)

El VPN es una estrategia para corroborar la selección y evaluación de un proyecto de inversión desde la perspectiva financiera [298]. Este indicador permite realizar una comparación entre la totalidad de los gastos que se realizaron y todas las ganancias obtenidas durante la duración del proyecto [299]. Desde el punto de vista económico, se traduce en llevar cantidades futuras de dinero a su valor presente. Cuando se trasladan cantidades de dinero del presente al futuro, se dice que se utiliza una tasa de interés, pero cuando se desplaza el dinero del futuro al presente, como el caso de VPN, se habla de una tasa de descuento dado que a los flujos de efectivo ya convertidos al valor presente se los llama flujos descontados [287][300].

Este método se basa en establecer la equivalencia en el tiempo cero (inicio del proyecto) del flujo de dinero futuro que generara un proyecto y compara este valor con el desembolso inicial. cuando esta equivalencia supere el desembolso inicial se recomienda aceptar el proyecto, en el momento en que VPN sea positivo indica que la rentabilidad del proyecto es mayor al rendimiento mínimo requerido por la empresa [301]. Y se expresa matemáticamente en la siguiente ecuación:

Donde:

FNE = flujo neto de efectivo del año n , que corresponde a la ganancia neta después de impuestos en el año n .

P= inversión inicial (año cero)

i = tasa de referencia que corresponde a TMAR

$$VPN = -P + \frac{FNE_1}{(1+i)^1} + \frac{FNE_2}{(1+i)^2} + \frac{FNE_3}{(1+i)^3} + \dots + \frac{FNE_n}{(1+i)^n} \quad \text{ecu (33)}$$

A la vez, se define TMAR como la rentabilidad mínima que esperan recibir el o los inversionistas del proyecto, esta debe ser mayor a la ofrecida por los bancos y la inflación, para que las personas tengan un incentivo por invertir y no mantener sus dineros en entidades bancarias [297], [299], y se define matemáticamente como:

$$TMAR = i + f + i.f \quad \text{ecu (34)}$$

Donde:

i : premio al riesgo (incluido la tasa de inflación)

f : inflación

Baca Urbina recomienda las siguientes tasas de premio al riesgo: bajo riesgo 1 al 10%, riesgo medio del 11 al 20% y alto riesgo mayor al 20% sin límites. Para este proyecto se tomó una tasa al riesgo del 15% reportado por un proyecto de generación hidrógeno por la técnica de reformado [302], la inflación promedio de los últimos 5 años del 3.96%, calculada a partir de los datos reportados por el banco de la república [303]. El valor de TMAR calculado es de 19.55%.

Al poner en práctica dicho parámetro se pueden obtener tres escenarios; que el valor del VPN sea igual a cero, señalando que el proyecto aporta exactamente lo que el inversionista pide al tiempo que logra pagar el capital que se invirtió, el inversionista es quien toma la decisión de invertir o no y debe basarse en otros parámetros más detallados; si VPN fuese mayor a cero significa que el proyecto genera más ganancia que la exigida y logra cubrir el total de la inversión inicial, cuanto más alejado se encuentre este número de cero se verá reflejado en mayores rentabilidades; en caso de que el valor de VPN sea menor a cero el proyecto deberá rechazarse, puede entenderse como el valor que falta para que el inversionista pueda recuperar su capital[300], [304], [305].

6.5 TASA INTERNA DE RETORNO (TIR)

La TIR es uno de los métodos para evaluar el valor del dinero en el tiempo y está vinculado con el VPN, en esencia busca la tasa de interés (o descuento) a la cual los flujos propuestos son iguales a los costos del proyecto[298]. También puede entenderse como la máxima tasa que un inversionista estaría dispuesto a pagar sin perder dinero [306].

Baca Urbina [287], define TIR de las siguientes formas: *como la tasa de descuento que hace que el VPN sea cero ecu (35), que también puede ser calculada de forma gráfica; la tasa de descuento que hace que la suma de los flujos descontados sea igual a la inversión inicial; TIR es la tasa de interés que iguala el valor futuro de la inversión con la suma de los valores futuros equivalentes a las ganancias, comparando el dinero al final del periodo de análisis.*

$$VPN = 0 = -P + \frac{FNE_1}{(1+i)^1} + \frac{FNE_2}{(1+i)^2} + \frac{FNE_3}{(1+i)^3} + \dots + \frac{FNE_n}{(1+i)^n} \quad \text{ecu (35)}$$

Cabe señalar que si se cumple la condición de que VPN sea mayor o igual a cero se debe tener en cuenta los siguientes planteamientos a la hora de analizar la TIR para la toma de decisiones: Si $TIR \geq TMAR$ se aconseja aceptar la inversión y en el caso de $TIR < TMAR$ es preciso rechazar la inversión.

Bajo los criterios que los autores tomaron en cuenta para determinar el precio final de venta de Nm^3H_2 el proyecto de ser RECHAZADO, ya que una vez finalizado el ciclo de vida del proyecto se cuenta con una deuda de -\$ 10,112,585.50 USD y la TIR es negativa indicando que la rentabilidad del proyecto no logra superar la inflación y el interés esperado por los inversionistas. En el anexo 4 las Tabla 16 y Tabla 17 muestran el flujo de caja para el año uno y el comportamiento del VPN a lo largo del proyecto.

A continuación, se desarrolla un análisis de sensibilidad encaminado determinar la rentabilidad del proyecto en diferentes escenarios de: producción, precio de venta y tasa de cambio de la moneda colombiana frente al dólar americano.

• **ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD**

En el caso de aumentar la producción, mantener el precio de venta calculado por los autores \$ 0.2005 usd/ Nm³H₂ (\$ 2.2303 usd/kg) y un precio del dólar (usd) en 4400 pesos colombianos (cop) (ver Tabla 9), se puede inferir que al final del tiempo de vida del proyecto no se obtendrá ningún tipo de ganancia bajo ningún régimen de producción. Pese a esto, se logra identificar que los incrementos en la producción aun con el bajo precio propuesto afectan de manera significativa las utilidades del proyecto. Se identifico que aproximadamente el 71 % de los costos de producción se ven reflejados en el suministro del gas (50.44%) y electricidad (20.58) provocando que el precio se afecte de manera positiva o negativa según el precio de estos insumos (ver Fig. 44).

Producción/ costos	994500 Nm ³ H ₂ (10 hr*30 días)	1292850 Nm ³ /H ₂ (13 hr*30 días)	1591200 Nm ³ /H ₂ (16 hr*30 días)	1889550 Nm ³ /H ₂ (19 hr*30 días)	2187900 Nm ³ /H ₂ (22 hr*30 días)	2386800 Nm ³ /H ₂ (24 hr*30 días)
Agua usd/mes	\$ 393.49	\$ 503.88	\$ 614.26	\$ 724.65	\$ 835.03	\$ 908.62
Energía usd/mes	\$ 37,537.81	\$ 48,797.06	\$ 60,056.30	\$ 71,315.55	\$ 82,574.79	\$ 90,080.96
Gas usd/mes	\$ 91,991.07	\$ 119,588.39	\$ 147,185.71	\$ 174,783.03	\$ 202,380.35	\$ 220,778.56
Costos fijos usd/mes	\$ 44,322.70	\$ 44,322.70	\$ 44,322.70	\$ 44,322.70	\$ 44,322.70	\$ 44,322.70
Mano de obra usd/mes	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 10,632.42	\$ 10,632.42	\$ 10,632.42	\$ 10,632.42
Precio de producción usd/ Nm ³ H ₂	\$ 0.1752	\$ 0.1649	\$ 0.1618	\$ 0.1569	\$ 0.1533	\$ 0.1514
Precio de venta usd/ Nm ³ H ₂	\$ 0.2005	\$ 0.2005	\$ 0.2005	\$ 0.2005	\$ 0.2005	\$ 0.2005
VPN usd	-\$ 10,112,585.50	-\$ 8,792,255.75	-\$ 7,862,613.07	-\$ 6,542,283.31	-\$ 5,221,953.55	-\$ 4,341,733.72

Tabla 9. Rentabilidad del proyecto cuando se modifica la producción manteniendo constante el precio de venta del hidrógeno peso colombiano a dólar americano de 1 a 4400.

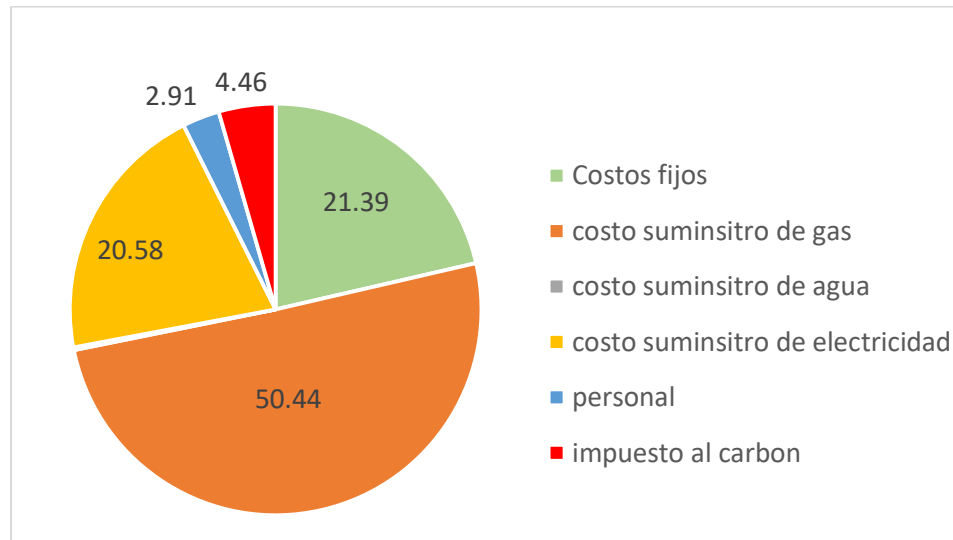


Fig. 44 Porcentajes costos de producción hidrógeno. Elaboración propia

El precio de producción del hidrogeno verde al año 2022 a nivel mundial oscila entre los 3.4-9 usd/kgH₂ e inclusive hasta los 11 usd/kgH₂, depende en gran medida del tamaño del proyecto y las condiciones ambientales en donde se instalará [307]–[310]. Se espera que para el año 2030 el precio sea entre 2-6 usd/kgH₂ en gran parte debido a las economías de escalas de proyectos renovables, en el 2050 se estima que le precio este entre 1.5-5 usd/kgH₂ y para algunas regiones en particular el precio de producción será menor a 1usd/kgH₂ [311]. Un proyecto de generación de hidrógeno por electrolisis alimentado por una instalación fotovoltaica de 1 MW logro generar hidrógeno a 3.32 usd/kgH₂ [312]. Para garantizar que este proyecto sea económicamente viable con la demanda de hidrógeno que se calculó debe venderse a 4 usd/kgH₂, para que una vez terminado el su ciclo de vida generar una utilidad aproximada de \$ 1,512,657.74 usd, si se quiere comercializar hidrogeno a un precio más competitivo puede venderse inclusive a 3 usd/kgH₂, pero se debe garantizar que la plata funcione a su máxima capacidad al menos 19 horas al día (ver Tabla 10). También se puede determinar que variaciones del precio del dólar de \$4000 a \$4400 y \$4400 a \$5000 cop genera una reducción o incremento de las utilidades del proyecto alrededor del 1%, cuando el proyecto está en su máxima producción (24 horas al día al máximo de su capacidad) el porcentaje utilidad varia aproximadamente un 7% y el precio de venta podría variar entre 8-10%; esto sucede cuando el precio de venta es calculado mediante la metodología propuesta por los autores. En el anexo 3 las Tabla 18 y Tabla 19 muestran el comportamiento de las utilidades del proyecto a cuando el dólar está a 4000 y 5000 pesos colombianos.

	Precio de venta \$ 2.230 usd/kg H ₂ \$0.2005 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 2.5 usd/kg H ₂ \$0.2247 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 3 usd/kg H ₂ \$ 0.2696 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 3.5 usd/kg H ₂ \$ 0.3146 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 4 usd/kg H ₂ \$ 0.3595 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 4.5 usd/kg H ₂ \$ 0.4045 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 5 usd/kg H ₂ \$ 0.449398 usd/Nm ³ H ₂
994500 Nm ³ H ₂ (10 hr*30 días)	-\$ 10,112,585.50	-\$ 8,340,688.76	-\$ 5,056,239.92	-\$ 1,771,791.09	\$ 1,512,657.74	\$ 4,797,106.58	\$ 8,081,555.41
1292850 Nm ³ /H ₂ (13 hr*30 días)	-\$ 8,792,255.75	-\$ 6,488,789.98	-\$ 2,219,006.49	\$ 2,050,776.99	\$ 6,320,560.47	\$ 10,590,343.96	\$ 14,860,127.44
1591200 Nm ³ /H ₂ (16 hr*30 días)	-\$ 7,862,613.07	-\$ 5,027,578.27	\$ 227,539.86	\$ 5,482,658.00	\$ 10,737,776.13	\$ 15,992,894.26	\$ 21,248,012.40
1889550 Nm ³ /H ₂ (19 hr*30 días)	-\$ 6,542,283.31	-\$ 3,175,679.49	\$ 3,064,773.29	\$ 9,305,226.08	\$ 15,545,678.86	\$ 21,786,131.64	\$ 28,026,584.43
2187900 Nm ³ /H ₂ (22 hr*30 días)	-\$ 5,221,953.55	-\$ 1,323,780.71	\$ 5,902,006.72	\$ 13,127,794.16	\$ 20,353,581.59	\$ 27,579,369.02	\$ 34,805,156.46
2386800 Nm ³ /H ₂ (24 hr*30 días)	-\$ 4,341,733.72	-\$ 89,181.52	\$ 7,793,495.68	\$ 15,676,172.88	\$ 23,558,850.08	\$ 31,441,527.28	\$ 39,324,204.48

Tabla 10. Comportamiento utilidad del proyecto cuando se modifica la producción y el precio de venta del hidrogeno con relación dólar americano a peso colombiano de 1 a 4400.

7 CONCLUSIONES

Se logro determinar que el hidrógeno se puede producir tanto de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón) como de recursos renovables como el caso del agua (proceso de electrolisis entre otros) y la biomasa. No obstante, todos los procesos requieren de cantidades importantes de energías, unos métodos exigen más demanda energética que otros. Durante el desarrollo de la investigación se encontró una serie de técnicas basadas en el reformado de metano con vapor encaminadas a reducir la demanda energética y facilitar la captura de dióxido de carbono durante el proceso.

Se identificaron cada uno de los procedimientos y equipos necesarios para la producción de este elemento (H_2) por el método de reformado de metano con vapor de agua. Se pudo apreciar que este proceso produce cantidades considerables de CO_2 consecuencia de las altas temperaturas necesarias para el proceso, y que puede ser extraído en diferentes etapas. Se evidenció que las mejoras en los catalizadores y en los equipos se encaminaba en lograr plantas más compactas y eficientes buscando una producción más descentralizada y menos contaminantes.

Al año 2022 aproximadamente el 95% de las producciones de hidrógeno a nivel mundial tienen inmerso una huella de carbono, siendo necesario investigar en los métodos captura y almacenamiento de este gas para lograr que su producción sea amigable con el medio ambiente. Se identificaron algunos ambientes donde se puede almacenar dióxido de carbono de forma segura, confiable y prolongada en el tiempo. Se logro reconocer cada uno de los métodos y las etapas donde es posible capturar CO_2 durante la producción de hidrógeno por el método reformado de metano con vapor.

Un aspecto técnico relevante que se detecto es la cantidad de agua para refrigeración que usa esta planta en particular. El agua utilizada para tal fin es aproximadamente 115 veces más que la necesaria en las reacciones, la energía eléctrica requerida por la unidad que ajusta su temperatura es muy alta, siendo un factor determinante a la hora de establecer el precio de producción del hidrógeno. Se logró determinar que el costo de producción es fuertemente afectado por el precio del gas natural y la energía eléctrica.

Se pudo establecer que este tipo de proyectos son viables técnicamente, se obtuvo un precio de producción de H_2 aproximadamente de 1.95 USD/kg H_2 en una planta que procesa menos de un millón de pies cúbicos de gas natural por día, alejado de una refinería. Rompiendo el paradigma para este tipo de proyectos que los ligaba a manejar grandes volúmenes de procesamiento de metano y que debían ubicarse cerca de las refinerías para producir hidrógeno a precios competitivos, esto demuestra el avance de esta tecnología en la producción descentralizada de H_2 . La no rentabilidad del proyecto es ocasionada por la utilidad en la venta de cada Nm^3 propuesta los autores, estos determinaron el precio de venta basándose en el índice del precio al consumidor para el sector de transporte en Colombia (2.23 USD/kg H_2) y no tuvieron en cuenta el rango del precio con el que se comercializa a nivel mundial. El análisis de sensibilidad permitió identificar que si el kilogramo de hidrogeno se vende por encima de los 4 USD hace que el proyecto sea atractivo bajo cualquier rango de producción y variaciones del dólar americano frente al peso colombiano entre 4000 y 5000 cop.

8 RECOMENDACIONES

- Investigar que avances se han venido presentando en la técnica y los equipos utilizados para el proceso de reformado de metano con vapor. Se aconseja que la investigación se centre en: equipos más compactos donde se lleve a cabo la reacción en un solo equipo
- Profundizar en métodos más amigables con el medio ambiente para capturar y almacenar el CO₂ una opción que los autores consideran prometedora en base a su investigación es la captura con microalgas.
- Para que el proyecto no se vea tan afectado por los precios en el gas natural, la energía eléctrica y la variación del precio entre el dólar frente al peso colombiano es aconsejable vender el hidrógeno a un precio entre 4-5 USD/kg de H₂. Dentro de este rango de precio también se podría pensar en la opción de implementar una unidad de captura de dióxido de carbono para el proyecto, esto no provocara que el proyecto no sea rentable, ya que en la literatura revisada por los autores la adición de la unidad de captura incrementara el costo del proyecto alrededor de un 30%; y según la literatura revisada no se pretende reemplazar el hidrogeno bajo en carbono de fuentes fósiles por lo menos hasta el 2050.
- Desarrollar este tipo de estudios entre la academia y las empresas u organizaciones interesadas en este tipo de proyectos, apalancar este tipo de investigaciones permite obtener datos técnicos más fiables.
- Evaluar que alternativas se tienen para reducir la demanda eléctrica en el equipo que ajusta la temperatura del agua utilizada como refrigerante en la planta de reformado.
- A partir de este estudio desarrollar estudios de prefactibilidad técnica y financiera para la captura CO₂ para esta planta.

9 BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Sazali, “Emerging technologies by hydrogen: A review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, núm. 38, pp. 18753–18771, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.021.
- [2] M. Edwing, B. Israel, T. Jutt, H. Talebian, y L. Stepanik, “Hydrogen on the path to net-zero emissions. Costs and climate benefits”, *Pembin. Inst.*, núm. July, 2020, [En línea]. Disponible en: <https://www.pembina.org/pub/hydrogen-primer>.
- [3] M. Yu, K. Wang, y H. Vredenburg, “Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, núm. 41, pp. 21261–21273, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.016.
- [4] C. Ehlig-Economides y D. G. Hatzignatiou, “Blue hydrogen economy - A new look at an old idea”, *Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, vol. 2021-Septe, núm. Whitehouse 2003, 2021, doi: 10.2118/206282-MS.
- [5] J. R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, y M. Torrell, *Hidrógeno, Vector energético de una economía descarbonizada*. 2020.
- [6] J. Feder, “What Color Is Your Hydrogen?”, *J. Pet. Technol.*, vol. 73, núm. 05, pp. 32–35, may 2021, doi: 10.2118/0521-0032-JPT.
- [7] A. I. Osman *et al.*, *Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review*, núm. 0123456789. Springer International Publishing, 2021.
- [8] M. Pitcher, M. van 't Hoff, y N. Basmajian, “Innovative Solutions to Decarbonize Hydrogen Production”, dic. 2021, doi: 10.2118/207755-MS.
- [9] A. Ajanovic, M. Sayer, y R. Haas, “ScienceDirect The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen”, *Int. J. Hydrogen Energy*, núm. xxxx, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.094.
- [10] J. M. M. Arcos y D. M. F. Santos, “The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production”, *Gases*, vol. 3, núm. 1, pp. 25–46, feb. 2023, doi: 10.3390/gases3010002.
- [11] H. Enayatizade, M. Chahartaghi, S. M. Hashemian, A. Arjomand, y M. H. Ahmadi, “Techno-economic evaluation of a new CCHP system with a hydrogen production unit”, núm. March, pp. 170–186, 2019, doi: 10.1093/ijlct/ctz017.
- [12] L. G. JODRA, “El hidrógeno, combustible del futuro”, vol. 99, pp. 49–67, 2005.
- [13] Z. labidine Messaoudani, F. Rigas, M. D. Binti Hamid, y C. R. Che Hassan, “Hazards, safety and knowledge gaps on hydrogen transmission via natural gas grid: A critical review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, núm. 39, pp. 17511–17525, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.171.
- [14] M. Nasir Uddin, W. M. A. W. Daud, y H. F. Abbas, “Potential hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis: Insights into the process variables”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 204–224, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.031.
- [15] L. E. Klebanoff, J. W. Pratt, y C. B. LaFleur, “Comparison of the safety-related physical and combustion properties of liquid hydrogen and liquid natural gas in the context of the SF-BREEZE high-speed fuel-cell ferry”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, núm. 1, pp. 757–774, ene. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.024.

- [16] S. Verhelst y T. Wallner, “Hydrogen-fueled internal combustion engines”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, núm. 6, pp. 490–527, 2009, doi: 10.1016/j.pecs.2009.08.001.
- [17] S. Singh *et al.*, “Hydrogen : A sustainable fuel for future of the transport sector”, vol. 51, pp. 623–633, 2015.
- [18] R. Gupta, *HYDROGEN FUEL Production, Transport, and Storage*. .
- [19] M. Fichtner y F. Idrissova, “Fundamental properties of hydrogen”, *Hydrog. Econ. Oppor. Challenges*, vol. 9780521882, pp. 271–276, 2009, doi: 10.1017/CBO9780511635359.010.
- [20] F. Tabkhi, C. Azzaro-Pantel, L. Pibouleau, y S. Domenech, “A mathematical framework for modelling and evaluating natural gas pipeline networks under hydrogen injection”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, núm. 21, pp. 6222–6231, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.103.
- [21] F. Dawood, M. Anda, y G. M. Shafiullah, “Hydrogen production for energy : An overview”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, núm. 7, pp. 3847–3869, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [22] Q. Wang, “Hydrogen production”, *Handb. Clim. Chang. Mitig.*, vol. 2, pp. 1091–1130, 2012, doi: 10.1007/978-1-4419-7991-9_29.
- [23] Iván Cid Jiménez y Miguel Ángel Torres Portero, “HIDRÓGENO: VECTOR ENERGÉTICO EN EL SIGLO XXI”, [En línea]. Disponible en: https://zaguan.unizar.es/record/5452/files/TAZ-PFC-2010-395_ANE.pdf.
- [24] M. Karimi, X. Wang, J. Hamilton, M. Negnevitsky, y S. Lyden, “Status, challenges and opportunities of dual fuel hybrid approaches-a review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, núm. 70, pp. 34924–34957, oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.008.
- [25] F. Yang *et al.*, “Review on hydrogen safety issues: Incident statistics, hydrogen diffusion, and detonation process”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, núm. 61, pp. 31467–31488, sep. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.005.
- [26] J.-W. Grimaldo-Guerrero, J. D. la H. Barcelo, D. Rivera-Pacheco, L. Ramos-Barrera, y U. Martinez-Palacio, “A Review of History, Production and Storage of Hydrogen”, *J. Eng. Sci. Technol. Rev.*, vol. 14, núm. 5, pp. 121–134, 2021, doi: 10.25103/jestr.145.14.
- [27] P. Nikolaidis y A. Poullikkas, “A comparative overview of hydrogen production processes”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 597–611, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [28] OECD, “OECD Green Growth Studies . Energy Estudios de la OCDE sobre Crecimiento Verde . Energía”, p. 105, 2012.
- [29] Ministerio de Minas y Energía, “Transición energética: un legado para el presente y el futuro de Colombia”, *Minist. Minas y Energía, Colomb. Banco Interam. Desarro. BID*, p. 128, 2021, [En línea]. Disponible en: www.laimprentaeditores.com.
- [30] E. Am, “Garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos”, pp. 32–33, 2017, doi: 10.18356/c9b5926e-es.
- [31] Antonio González García, “Producción , almacenamiento y distribución de hidrógeno”, *Asoc. Española del Hidrógeno*, vol. 2008, pp. 1–16, 2008.
- [32] S. Sharma y S. Krishna, “Hydrogen the future transportation fuel : From production to applications”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 1151–1158, 2015, doi:

10.1016/j.rser.2014.11.093.

- [33] T. Sinigaglia, F. Lewiski, M. Eduardo, S. Martins, J. Cezar, y M. Siluk, “ScienceDirect Production , storage , fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications- a review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–15, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.063.
- [34] I. K. Muritala, D. Guban, M. Roeb, y C. Sattler, “High temperature production of hydrogen: Assessment of non-renewable resources technologies and emerging trends”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, núm. 49, pp. 26022–26035, oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.154.
- [35] S. Timmerberg, M. Kaltschmitt, y M. Finkbeiner, “Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – GHG emissions and costs”, *Energy Convers. Manag. X*, vol. 7, núm. February, p. 100043, 2020, doi: 10.1016/j.ecmx.2020.100043.
- [36] B. Zhang, S. X. Zhang, R. Yao, Y. H. Wu, y J. S. Qiu, “Progress and prospects of hydrogen production: Opportunities and challenges”, *J. Electron. Sci. Technol.*, vol. 19, núm. 2, pp. 1–15, 2021, doi: 10.1016/J.JNLEST.2021.100080.
- [37] D. Milani, A. Kiani, y R. Mcnaughton, “ScienceDirect Renewable-powered hydrogen economy from Australia ’ s perspective”, vol. 5, 2020.
- [38] A. Bakhtyari, M. A. Makarem, y E. Carrier, “Hydrogen Production Through Pyrolysis Hydrogen : A Clean and Sustainable Hydrogen Market : A Criterion for Decision”, 2019, doi: 10.1007/978-1-4939-7789-5.
- [39] Q. Wang y C. Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang, “Hydrogen Production”, en *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*, vol. 1–4, W.-Y. Chen, T. Suzuki, y M. Lackner, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 2995–3037.
- [40] R. Kumar, A. Kumar, y A. Pal, “An overview of conventional and non-conventional hydrogen production methods”, *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 5353–5359, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.793.
- [41] M. Voldsund, K. Jordal, y R. Anantharaman, “Hydrogen production with CO₂ capture”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, núm. 9, pp. 4969–4992, mar. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.009.
- [42] M. Ji y J. Wang, “ScienceDirect Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators”, núm. xxxx, 2021.
- [43] H. Nazir *et al.*, “Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part I: H₂ production methods”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, núm. 27, pp. 13777–13788, may 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.092.
- [44] N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, y H. Ruland, “Methane Pyrolysis for CO₂-Free H₂ Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness”, *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 92, núm. 10, pp. 1596–1609, 2020, doi: 10.1002/cite.202000029.
- [45] A. Al-Qahtani, B. Parkinson, K. Hellgardt, N. Shah, y G. Guillen-Gosalbez, “Uncovering the true cost of hydrogen production routes using life cycle monetisation”, *Appl. Energy*, vol. 281, 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115958.
- [46] R. Yukesh Kannah *et al.*, “Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review”, *Bioresour. Technol.*, vol. 319, núm. September 2020, p. 124175, ene.

2021, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124175.

- [47] N. Muradov, F. Smith, C. Huang, y A. T-Raissi, “Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions”, *Catal. Today*, vol. 116, núm. 3, pp. 281–288, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.05.070.
- [48] H. F. Abbas y W. M. A. W. Daud, “Hydrogen production by methane decomposition : A review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, núm. 3, pp. 1160–1190, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.
- [49] J. Riley, C. Atallah, R. Siriwardane, y R. Stevens, “ScienceDirect Technoeconomic analysis for hydrogen and carbon Co-Production via catalytic pyrolysis of methane”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, núm. 39, pp. 20338–20358, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.151.
- [50] N. Muradov, F. Smith, C. Huang, y A. T-raissi, “Decentralized production of hydrogen from hydrocarbons with reduced CO₂ emission Decentralized production of hydrogen from hydrocarbons with reduced CO₂ emission”, núm. January, 2006.
- [51] L. Huang *et al.*, “Catalytic role of carbons in methane decomposition for CO- and CO₂-free hydrogen generation Catalytic role of carbons in methane decomposition for CO- and CO₂-free hydrogen generation”, vol. 214702, 2008, doi: 10.1063/1.2931456.
- [52] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, y F. Al-Muhaish, “Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 359, núm. 1–2, pp. 1–24, may 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.02.038.
- [53] H. F. Abbas y W. M. A. Wan Daud, “Hydrogen production by methane decomposition: A review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, núm. 3, pp. 1160–1190, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.
- [54] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, y T. Kolb, “State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas”, *ChemBioEng Rev.*, vol. 7, núm. 5, pp. 150–158, 2020, doi: 10.1002/cben.202000014.
- [55] C. Palmer, E. Bunyan, J. Gelinias, M. J. Gordon, H. Metiu, y E. W. McFarland, “CO₂-free hydrogen production by catalytic pyrolysis of hydrocarbon feedstocks in molten Ni-Bi”, *Energy and Fuels*, vol. 34, núm. 12, pp. 16073–16080, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03080.
- [56] B. Parkinson *et al.*, “Hydrogen production using methane: Techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, núm. 5, pp. 2540–2555, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.081.
- [57] H. R. Shahhosseini, S. Saeidi, S. Najari, y F. Gallucci, “Comparison of conventional and spherical reactor for the industrial auto-thermal reforming of methane to maximize synthesis gas and minimize CO₂”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, núm. 31, pp. 19798–19809, ago. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.192.
- [58] R. L. Edwards, C. Font-Palma, y J. Howe, “The status of hydrogen technologies in the UK: A multi-disciplinary review”, *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 43, núm. July 2020, 2021, doi: 10.1016/j.seta.2020.100901.
- [59] M. Kayfeci, A. Keçebaş, y M. Bayat, “Hydrogen production”, en *Solar Hydrogen Production*, Elsevier, 2019, pp. 45–83.
- [60] A. Al-Tamimi, “Gtl Efficiency”, ene. 2014, doi: 10.2523/IPTC-17415-MS.

- [61] A. H. Elbadawi, L. Ge, Z. Li, S. Liu, S. Wang, y Z. Zhu, “Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors”, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 63, núm. 1, pp. 1–67, 2021, doi: 10.1080/01614940.2020.1743420.
- [62] J. Al-mulla, “IPTC 17416 Syngas Technologies Jassem Al-Mulla, Qatar Petroleum”, 2014.
- [63] S. Ekwueme, C. Izuwa, J. Odo, U. Obibuike, N. Ohia, y N. Nwogu, “SPE-203668-MS Developments in Gas-to-Liquids Technology Plant Optimisation for Efficient Utilisation of Flared Natural Gas in the Niger Delta”, 2020.
- [64] A. O. Oni, K. Anaya, T. Giwa, G. Di Lullo, y A. Kumar, “Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming , autothermal reforming , and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 254, p. 115245, 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.115245.
- [65] G. Apanel y S. R. I. Consulting, “SPE 93580 GTL Update”, 2005.
- [66] C. Antonini, K. Treyer, A. Streb, M. van der Spek, C. Bauer, y M. Mazzotti, “Hydrogen production from natural gas and biomethane with carbon capture and storage - A techno-environmental analysis”, *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, núm. 6, pp. 2967–2986, 2020, doi: 10.1039/d0se00222d.
- [67] M. Balat, “Possible methods for hydrogen production”, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 31, núm. 1, pp. 39–50, 2009, doi: 10.1080/15567030701468068.
- [68] V. E. Sandoval Cossío y M. L. Siles Camacho, “Estudio comparativo del proceso cinético de reformación de metano con vapor de agua para la obtención de gas de síntesis y producción de metanol basado en 5 tecnologías petroquímicas”, *J. Boliv. Ciencias*, vol. 17, núm. 50, pp. 112–148, jun. 2021, doi: 10.52428/20758944.v17i50.18.
- [69] S. A. Ghoneim, R. A. El-salamony, y S. A. El-temtamy, “Review on Innovative Catalytic Reforming of Natural Gas to Syngas”, núm. February, pp. 116–139, 2016.
- [70] Q. Wang, “Hydrogen Production”, en *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*, vol. 1–4, W.-Y. Chen, T. Suzuki, y M. Lackner, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 2995–3037.
- [71] R. Ma, B. Xu, y X. Zhang, “Catalytic partial oxidation (CPOX) of natural gas and renewable hydrocarbons/oxygenated hydrocarbons—A review”, *Catal. Today*, vol. 338, núm. October 2018, pp. 18–30, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.025.
- [72] S. Sengodan *et al.*, “Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, núm. July 2017, pp. 761–780, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.071.
- [73] M. El-Shafie, S. Kambara, y Y. Hayakawa, “Hydrogen Production Technologies Overview”, *J. Power Energy Eng.*, vol. 07, núm. 01, pp. 107–154, 2019, doi: 10.4236/jpee.2019.71007.
- [74] A. M. Adris, B. B. Pruden, C. J. Lim, y J. R. Grace, “On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor”, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 74, núm. 2, pp. 177–186, abr. 1996, doi: 10.1002/cjce.5450740202.
- [75] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C. V. Ovesen, N. C. Schjødt, J. Sehested, y S. G. Thomsen, “Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes”, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 3, núm. 2, pp. 423–459, may 2011, doi: 10.1016/j.jngse.2011.03.004.

- [76] R. Farrauto *et al.*, “New Material Needs for Hydrocarbon Fuel Processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, pp. 1–27, 2003, doi: 10.1146/annurev.matsci.33.022802.091348.
- [77] S. Masoudi Soltani, A. Lahiri, H. Bahzad, P. Clough, M. Gorbounov, y Y. Yan, “Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO₂ Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review”, *Carbon Capture Sci. Technol.*, vol. 1, p. 100003, dic. 2021, doi: 10.1016/j.ccst.2021.100003.
- [78] P. Song, R. Wang, Y. Sui, T. Shan, J. Hou, y X. Wang, “Small Scale Skid-Mounted Natural Gas to Hydrogen Production System Provides Competitive Hydrogen for China”, mar. 2021, doi: 10.2523/IPTC-21365-MS.
- [79] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood, y A. K. Azad, “Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review”, *Energy Conversion and Management*, vol. 165, núm. March. pp. 602–627, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.088.
- [80] K. Damen, M. Van Troost, A. Faaij, y W. Turkenburg, “A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 32, núm. 2, pp. 215–246, ene. 2006, doi: 10.1016/j.pecs.2005.11.005.
- [81] A. Boretti y B. K. Banik, “Advances in Hydrogen Production from Natural Gas Reforming”, *Adv. Energy Sustain. Res.*, vol. 2, núm. 11, p. 2100097, nov. 2021, doi: 10.1002/aesr.202100097.
- [82] E. Meloni, M. Martino, y V. Palma, “A short review on ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming”, *Catalysts*, vol. 10, núm. 3, 2020, doi: 10.3390/catal10030352.
- [83] E. C. Okonkwo, M. Al-Breiki, Y. Bicer, y T. Al-Ansari, “Sustainable hydrogen roadmap: A holistic review and decision-making methodology for production, utilisation and exportation using Qatar as a case study”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 6, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.111.
- [84] H. Zhang, Z. Sun, y Y. H. Hu, “Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 149, núm. June, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111330.
- [85] A. Di Giuliano y K. Gallucci, “Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping: a review”, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 130, núm. 2010, pp. 240–252, ago. 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.06.021.
- [86] I. Aloisi, A. Di Giuliano, A. Di Carlo, P. U. Foscolo, C. Courson, y K. Gallucci, “Sorption enhanced catalytic Steam Methane Reforming: Experimental data and simulations describing the behaviour of bi-functional particles”, *Chem. Eng. J.*, vol. 314, pp. 570–582, abr. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.12.014.
- [87] A. Di Giuliano *et al.*, “Development of Ni- and CaO-based mono- and bi-functional catalyst and sorbent materials for Sorption Enhanced Steam Methane Reforming: Performance over 200 cycles and attrition tests”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 195, núm. April, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106160.
- [88] S. D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, y A. A. Lemonidou, “State-of-the-art catalysts

- for CH₄ steam reforming at low temperature”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, núm. 5, pp. 1979–1997, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.001.
- [89] D. B. L. Santos, A. C. P. Oliveira, y C. E. Hori, “Performance of Na₂CO₃-CaO sorbent in sorption-enhanced steam methane reforming”, *J. CO₂ Util.*, vol. 51, núm. April, p. 101634, sep. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101634.
- [90] Y. Yan, V. Manovic, E. J. Anthony, y P. T. Clough, “Techno-economic analysis of low-carbon hydrogen production by sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR) processes”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 226, núm. October, p. 113530, dic. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113530.
- [91] I. Martínez, M. C. Romano, P. Chiesa, G. Grasa, y R. Murillo, “Hydrogen production through sorption enhanced steam reforming of natural gas: Thermodynamic plant assessment”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, núm. 35, pp. 15180–15199, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.062.
- [92] M. Xie, Z. Zhou, Y. Qi, Z. Cheng, y W. Yuan, “Sorption-enhanced steam methane reforming by in situ CO₂ capture on a CaO-Ca₉Al₆O₁₈ sorbent”, *Chem. Eng. J.*, vol. 207–208, pp. 142–150, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.06.032.
- [93] J. Phromprasit, J. Powell, S. Wongsakulphasatch, W. Kiatkittipong, P. Bumroongsakulsawat, y S. Assabumrungrat, “H₂ production from sorption enhanced steam reforming of biogas using multifunctional catalysts of Ni over Zr-, Ce- and La-modified CaO sorbents”, *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 1415–1425, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.11.051.
- [94] L. BARELLI, G. BIDINI, F. GALLORINI, y S. SERVILI, “Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review”, *Energy*, vol. 33, núm. 4, pp. 554–570, abr. 2008, doi: 10.1016/j.energy.2007.10.018.
- [95] A. Di Giuliano, J. Girr, R. Massacesi, K. Gallucci, y C. Courson, “Sorption enhanced steam methane reforming by Ni–CaO materials supported on mayenite”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, núm. 19, pp. 13661–13680, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.198.
- [96] E. Sprunt, J. Stevens, P. Atanassova, J. P. Shen, y J. Rovner, “Cost effective production of near-pure hydrogen”, *World Pet. Congr. Proc.*, vol. 2006, 2006.
- [97] I. V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, y G. Artemakis, “A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 296, núm. April, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120210.
- [98] U. Guharoy, T. R. Reina, J. Liu, Q. Sun, S. Gu, y Q. Cai, “A theoretical overview on the prevention of coking in dry reforming of methane using non-precious transition metal catalysts”, *J. CO₂ Util.*, vol. 53, núm. July, p. 101728, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101728.
- [99] Z. Qin, J. Chen, X. Xie, X. Luo, T. Su, y H. Ji, “CO₂ reforming of CH₄ to syngas over nickel-based catalysts”, *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, núm. 4, pp. 997–1017, jul. 2020, doi: 10.1007/s10311-020-00996-w.
- [100] Y. Sun, G. Zhang, J. Liu, Y. Xu, y Y. Lv, “Production of syngas via CO₂ methane reforming process: Effect of cerium and calcium promoters on the performance of Ni-MSM catalysts”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, núm. 1, pp. 640–649, 2020, doi:

10.1016/j.ijhydene.2019.10.228.

- [101] S. Bhattar, M. A. Abedin, S. Kanitkar, y J. J. Spivey, “A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts”, *Catal. Today*, vol. 365, núm. September 2020, pp. 2–23, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.041.
- [102] R. Singh, A. Dhir, S. K. Mohapatra, y S. K. Mahla, “Dry reforming of methane using various catalysts in the process: review”, *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 10, núm. 2, pp. 567–587, jun. 2020, doi: 10.1007/s13399-019-00417-1.
- [103] C. Shi, S. Wang, X. Ge, S. Deng, B. Chen, y J. Shen, “A review of different catalytic systems for dry reforming of methane: Conventional catalysis-alone and plasma-catalytic system”, *J. CO2 Util.*, vol. 46, núm. October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101462.
- [104] J. H. Edwards y A. M. Maitra, “The reforming of methane with carbon dioxide - current status and future applications”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 81, núm. C, pp. 291–296, 1994, doi: 10.1016/S0167-2991(08)63883-5.
- [105] R. Dębek, M. Motak, M. E. Galvez, T. Grzybek, y P. Da Costa, “Promotion effect of zirconia on Mg(Ni,Al)O mixed oxides derived from hydrotalcites in CO₂ methane reforming”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 223, pp. 36–46, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.024.
- [106] Z. Li *et al.*, “Recent advances in process and catalyst for CO₂ reforming of methane”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 134, p. 110312, dic. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110312.
- [107] Y. Mukainakano, K. Yoshida, K. Okumura, K. Kunimori, y K. Tomishige, “Catalytic performance and QXAFS analysis of Ni catalysts modified with Pd for oxidative steam reforming of methane”, *Catal. Today*, vol. 132, núm. 1–4, pp. 101–108, mar. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.12.031.
- [108] B. Li, R. Watanabe, K. Maruyama, K. Kunimori, y K. Tomishige, “Thermographical observation of catalyst bed temperature in oxidative steam reforming of methane over Ni supported on α -alumina granules: Effect of Ni precursors”, *Catal. Today*, vol. 104, núm. 1, pp. 7–17, jun. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.03.037.
- [109] N. Miletić *et al.*, “Oxidative steam reforming of methane over nickel catalysts supported on Al₂O₃–CeO₂–La₂O₃”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, núm. 3, pp. 1704–1715, 2015, doi: 10.1039/C4CY01438C.
- [110] M. Nurunnabi *et al.*, “Oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions over Pd/NiO–MgO solid solution catalysts”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 308, pp. 1–12, jul. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.03.054.
- [111] M. Nurunnabi *et al.*, “Catalytic performance and characterization of Pd/Ni_{0.2}Mg_{0.8}Al₂O₄ in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 325, núm. 1, pp. 154–162, 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.03.023.
- [112] K. Yoshida, N. Begum, S. ichi Ito, y K. Tomishige, “Oxidative steam reforming of methane over Ni/ α -Al₂O₃ modified with trace noble metals”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 358, núm. 2, pp. 186–192, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.02.025.
- [113] M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, K. Suzuki, K. I. Fujimoto, y K. Tomishige, “Performance of NiO–MgO solid solution-supported Pt catalysts in oxidative steam

- reforming of methane”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 292, núm. 1–2, pp. 272–280, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.06.022.
- [114] D. Li, Y. Nakagawa, y K. Tomishige, “Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 408, núm. 1–2, pp. 1–24, nov. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.09.018.
- [115] M. Nurunnabi *et al.*, “Additive effect of noble metals on NiO-MgO solid solution in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 299, núm. 1–2, pp. 145–156, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2005.10.020.
- [116] M. Nurunnabi, S. Kado, K. Suzuki, K. ichiro Fujimoto, K. Kunimori, y K. Tomishige, “Synergistic effect of Pd and Ni on resistance to carbon deposition over NiO-MgO solid solution supported Pd catalysts in oxidative steam reforming of methane under pressurized conditions”, *Catal. Commun.*, vol. 7, núm. 7, pp. 488–493, 2006, doi: 10.1016/j.catcom.2006.01.006.
- [117] U. E. S. Amjad, A. Vita, C. Galletti, L. Pino, y S. Specchia, “Comparative study on steam and oxidative steam reforming of methane with noble metal catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, núm. 44, pp. 15428–15436, 2013, doi: 10.1021/ie400679h.
- [118] X. Yin, L. Shen, S. Wang, B. Wang, y C. Shen, “Double adjustment of Co and Sr in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskite oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 301, núm. 2, p. 120816, feb. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120816.
- [119] X. Yin, S. Wang, R. Sun, S. Jiang, y L. Shen, “A Ce-Fe Oxygen Carrier with a Core-Shell Structure for Chemical Looping Steam Methane Reforming”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, núm. 21, pp. 9775–9786, may 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c00055.
- [120] M. Nazari, M. Soltanieh, A. Heydarinasab, y B. Maddah, “Synthesis of a new self-supported $\text{Mg}_y(\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.6-x}\text{Mn}_{0.4})_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ oxygen carrier for chemical looping steam methane reforming process”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, núm. 37, pp. 19397–19420, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.081.
- [121] Y. Zheng *et al.*, “Enhanced activity of $\text{La}_{1-x}\text{MnCu}_x\text{O}_3$ perovskite oxides for chemical looping steam methane reforming”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 215, núm. January, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106744.
- [122] A. Hafizi, M. R. Rahimpour, y M. Heravi, “Experimental investigation of improved calcium-based CO_2 sorbent and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ oxygen carrier for clean production of hydrogen in sorption-enhanced chemical looping reforming”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 33, pp. 17863–17877, jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.030.
- [123] X. Yin, S. Wang, B. Wang, y L. Shen, “Chemical looping steam methane reforming using Al doped $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskites as oxygen carriers”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, núm. 67, pp. 33375–33387, sep. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.192.
- [124] X. Zhu, Y. Wei, H. Wang, y K. Li, “Ce-Fe oxygen carriers for chemical-looping steam methane reforming”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, núm. 11, pp. 4492–4501, 2013.
- [125] A. Joshi *et al.*, “Chemical looping-A perspective on the next-gen technology for efficient fossil fuel utilization”, *Adv. Appl. Energy*, vol. 3, núm. May, p. 100044, ago. 2021, doi: 10.1016/j.adapen.2021.100044.
- [126] D. Cao, H. Ding, C. Luo, F. Wu, X. Li, y L. Zhang, “Development of a cordierite monolith

reactor coated with CeO₂-supported BaSrCo-based perovskite for chemical looping steam methane reforming”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 220, núm. December 2020, p. 106889, sep. 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106889.

- [127] X. Yin, S. Wang, B. Wang, y L. Shen, “Perovskite-type LaMn_{1-x}BxO_{3+δ} (B = Fe, CO and Ni) as oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming”, *Chem. Eng. J.*, vol. 422, núm. 2, p. 128751, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128751.
- [128] Y. Long *et al.*, “Ce-Fe-Zr-O/MgO coated monolithic oxygen carriers for chemical looping reforming of methane to co-produce syngas and H₂”, *Chem. Eng. J.*, vol. 388, núm. January, p. 124190, may 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124190.
- [129] D. Hu, V. V. Ordonsky, y A. Y. Khodakov, “Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 286, núm. January, p. 119913, jun. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.119913.
- [130] W. Sarwana, A. Anzai, D. Takami, A. Yamamoto, y H. Yoshida, “Carbon monoxide as an intermediate product in the photocatalytic steam reforming of methane with lanthanum-doped sodium tantalate”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, núm. 16, pp. 5534–5542, 2021, doi: 10.1039/d1cy00264c.
- [131] H. Yoshida, S. Mizuba, y A. Yamamoto, “Preparation of sodium hexatitanate photocatalysts by a flux method for photocatalytic steam reforming of methane”, *Catal. Today*, vol. 334, núm. July 2018, pp. 30–36, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.02.055.
- [132] G. L. Chiarello y E. Selli, “Photocatalytic production of hydrogen”, en *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, Elsevier, 2014, pp. 216–247.
- [133] D. Xu, L. Dong, y J. Ren, “Introduction of Hydrogen Routines”, *Hydrog. Econ. Supply Chain. Life Cycle Anal. Energy Transit. Sustain.*, pp. 35–54, 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-811132-1.00002-X.
- [134] E. R. Januario, P. F. Silvaino, A. P. Machado, J. Moreira Vaz, y E. V. Spinace, “Methane Conversion Under Mild Conditions Using Semiconductors and Metal-Semiconductors as Heterogeneous Photocatalysts: State of the Art and Challenges”, *Front. Chem.*, vol. 9, jun. 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.685073.
- [135] T. Kulandaivalu, A. R. Mohamed, K. A. Ali, y M. Mohammadi, “Photocatalytic carbon dioxide reforming of methane as an alternative approach for solar fuel production-a review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 134, núm. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110363.
- [136] H. Yoshida, S. Kato, K. Hirao, J. I. Nishimoto, y T. Hattori, “Photocatalytic steam reforming of methane over platinum-loaded semiconductors for hydrogen production”, *Chem. Lett.*, vol. 36, núm. 3, pp. 430–431, 2007, doi: 10.1246/cl.2007.430.
- [137] K. Shimura, S. Kato, T. Yoshida, H. Itoh, T. Hattori, y H. Yoshida, “Photocatalytic steam reforming of methane over sodium tantalate”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, núm. 8, pp. 3493–3503, 2010, doi: 10.1021/jp902761x.
- [138] K. Al-Khori, Y. Bicer, y M. Koç, “Integration of Solid Oxide Fuel Cells into oil and gas operations: needs, opportunities, and challenges”, *J. Clean. Prod.*, vol. 245, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118924.
- [139] M. Farnak, J. A. Esfahani, y S. Bozorgmehri, “An experimental investigation on flow-rate effects of internal CPOX reforming in SOFCs”, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 163, 2019, doi:

10.1016/j.applthermaleng.2019.114411.

- [140] L. Fan, Z. Tu, y S. H. Chan, “Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review”, *Energy Reports*, núm. xxxx, 2021, doi: 10.1016/j.egy.2021.08.003.
- [141] S. Sui y G. H. Xiu, *Fuels and Fuel Processing in SOFC Applications*. 2016.
- [142] J. Hanna, W. Y. Lee, Y. Shi, y A. F. Ghoniem, “Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 40, núm. 1, pp. 74–111, 2014, doi: 10.1016/j.pecs.2013.10.001.
- [143] “TECHNOLOGY READINESS LEVELS - TRL”, [En línea]. Disponible en: https://investigacionesyposgrados.ucaldas.edu.co/wp-content/uploads/Anexo-1_TRL.pdf.
- [144] “ANEXO 1. TECHNOLOGY READINESS LEVELS-TRL”, 2016, [En línea]. Disponible en: https://www.nasa.gov/directorates/heo/scan/engineering/technology/txt_accordion1.html.
- [145] C. Colombianos, J. Nathalia, y R. Rondón, “GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL GAS NATURAL PRODUCIDO EN”, 2023.
- [146] F. S. AlHumaidan, M. Absi Halabi, M. S. Rana, y M. Vinoba, “Blue hydrogen: Current status and future technologies”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 283, p. 116840, may 2023, doi: 10.1016/j.enconman.2023.116840.
- [147] JENIFFER NATHALIA REYES RONDÓN, “GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL GAS NATURAL PRODUCIDO EN CAMPOS COLOMBIANOS”, pp. 31–41, 2023, [En línea]. Disponible en: <https://noesis.uis.edu.co/server/api/core/bitstreams/51bf8063-d144-401d-bf5a-e87322b41a99/content>.
- [148] Y. Yan *et al.*, “Process simulations of blue hydrogen production by upgraded sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR) processes”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 222, oct. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113144.
- [149] S. D. Vora, G. Jesionowski, y M. C. Williams, “Overview of U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy’s Solid Oxide Fuel Cell Program for FY2019”, *ECS Trans.*, vol. 91, núm. 1, pp. 27–39, jul. 2019, doi: 10.1149/09101.0027ecst.
- [150] C. de Leeuwe, S. Z. Abbas, A. Amieiro, S. Poulston, y V. Spallina, “Carbon-neutral and carbon-negative chemical looping processes using glycerol and methane as feedstock”, *Fuel*, vol. 353, p. 129001, dic. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129001.
- [151] J. M. Ogden, “Review of Small Stationary Reformers for Hydrogen Production”, *Environ. Stud.*, núm. 609, p. 63, 2001, [En línea]. Disponible en: http://www.control.auc.dk/~sboe02/public_html/no-backup/tools/small_scale_reformers_review_2p.pdf.
- [152] A. Vita y C. Italiano, “Fuel and hydrogen related problems for conventional steam reforming of natural gas”, en *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, 2020, pp. 71–89.
- [153] P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, y J. L. Sanz, “New trends in reforming technologies: From hydrogen industrial plants to multifuel microreformers”, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 47, núm. 4, pp. 491–588, 2005, doi: 10.1080/01614940500364958.

- [154] K. Overwater, S. Ratan, S. Sekhri, y R. Van Uffelen, “Considerations for design of steam reforming hydrogen plants”, *Soc. Pet. Eng. - Kuwait Oil Gas Show Conf. KOGS 2013*, pp. 546–558, 2013, doi: 10.2118/167333-ms.
- [155] A. L. Dicks, “Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow”, *J. Power Sources*, vol. 61, núm. 1–2, pp. 113–124, jul. 1996, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02347-6.
- [156] M. Mundhwa, R. D. Parmar, y C. P. Thurgood, “A comparative parametric study of a catalytic plate methane reformer coated with segmented and continuous layers of combustion catalyst for hydrogen production”, *J. Power Sources*, vol. 344, pp. 85–102, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.082.
- [157] M. A. Ashraf *et al.*, “Experimental Insights into the Coupling of Methane Combustion and Steam Reforming in a Catalytic Plate Reactor in Transient Mode”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, núm. 1, pp. 196–209, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.0c04837.
- [158] E. L. C. Seris, G. Abramowitz, A. M. Johnston, y B. S. Haynes, “Demonstration plant for distributed production of hydrogen from steam reforming of methane”, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, núm. 6 A, pp. 619–625, 2005, doi: 10.1205/cherd.04353.
- [159] D. C. Boffito y T. Van Gerven, *Process Intensification and Catalysis*, núm. October 2018. Elsevier Inc., 2019.
- [160] Z. Ilseñ Önsan y A. K. Avci, *Reactor Design for Fuel Processing*. 2011.
- [161] R. M. Navarro, M. A. Peña, y J. L. G. Fierro, “Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass”, *Chem. Rev.*, vol. 107, núm. 10, pp. 3952–3991, 2007, doi: 10.1021/cr0501994.
- [162] F. Alrashed y U. Zahid, “Comparative analysis of conventional steam methane reforming and PdAu membrane reactor for the hydrogen production”, *Comput. Chem. Eng.*, vol. 154, 2021, doi: 10.1016/j.compchemeng.2021.107497.
- [163] T. Y. Amiri, K. Ghasemzageh, y A. Iulianelli, “Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review”, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 157, núm. August, p. 108148, nov. 2020, doi: 10.1016/j.cep.2020.108148.
- [164] T. Chompupun, S. Limtrakul, T. Vatanatham, C. Kanhari, y P. A. Ramachandran, “Experiments, modeling and scaling-up of membrane reactors for hydrogen production via steam methane reforming”, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 134, núm. August, pp. 124–140, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.10.007.
- [165] A. Y. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, D. Qiu, T. Laplante, y W. A. Rogers, “MicroChannel process technology for compact methane steam reforming”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, núm. 22–23, pp. 4819–4824, 2004, doi: 10.1016/j.ces.2004.07.098.
- [166] J. Chen, J. Han, y D. Xu, “Efficient operation of autothermal microchannel reactors for the production of hydrogen by steam methane reforming”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 23, pp. 11546–11563, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.025.
- [167] A. Tonkovich, T. Mazanec, y K. Jarosch, “Improved fischer-tropsch economics enabled by microchannel technology”, *Oxford Catal.*, núm. January 2011, pp. 1–7, 2008, [En línea]. Disponible en: http://www.oxfordcatalysts.com/press/wp/wp110224_microchannel_FT_white_paper_24Fe

b11.pdf%5Cnhttp://www.adktroutguide.com/files/Microchannel_FT_White_Paper_Sep08.pdf.

- [168] K. Drost, B. Eilers, D. Peterson, S. V. Apte, V. Narayanan, y J. Schmitt, “Detailed Numerical Modeling of a Microchannel Reactor for Methane-Steam Reforming”, ene. 2011, doi: 10.1115/AJTEC2011-44664.
- [169] M. Mbodji, J. M. Commenge, y L. Falk, “Preliminary design and simulation of a microstructured reactor for production of synthesis gas by steam methane reforming”, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, núm. 9, pp. 1728–1739, 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.022.
- [170] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, y Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies”, *Catal. Today*, vol. 139, núm. 4, pp. 244–260, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [171] H. Al-Megeren y T. Xiao, “Natural Gas Dual Reforming Catalyst and Proces”.
- [172] E. Baraj, K. Ciahotný, y T. Hlinčík, “The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism”, *Fuel*, vol. 288, núm. December 2020, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119817.
- [173] W. H. Chen y C. Y. Chen, “Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review”, *Appl. Energy*, vol. 258, núm. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114078.
- [174] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, y P. K. Mishra, “Performance of water gas shift reaction catalysts: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, núm. December 2017, pp. 549–565, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.05.003.
- [175] V. Palma, F. Gallucci, P. Pullumbi, C. Ruocco, E. Meloni, y M. Martino, “Pt/Re/CeO₂ Based Catalysts for CO-Water-Gas Shift Reaction: from Powders to Structured Catalyst”, *Catalysts*, vol. 10, núm. 5, p. 564, may 2020, doi: 10.3390/catal10050564.
- [176] I. Ivanov *et al.*, “Comparative study of ceria supported nano-sized platinum catalysts synthesized by extractive-pyrolytic method for Low-Temperature WGS reaction”, *Catal. Letters*, vol. 143, núm. 9, pp. 942–949, 2013, doi: 10.1007/s10562-013-1078-3.
- [177] J. A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, y M. Pérez, “Activity of CeO_x and TiO_x Nanoparticles Grown on Au(111) in the Water-Gas Shift Reaction”, *Science (80-.)*, vol. 318, núm. 5857, pp. 1757–1760, dic. 2007, doi: 10.1126/science.1150038.
- [178] T. L. Levalley, A. R. Richard, y M. Fan, “The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies - A review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, núm. 30, pp. 16983–17000, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
- [179] J. Dufour, C. Martos, y A. Ruiz, *Water Gas Shift Reaction*. Elsevier, 2015.
- [180] B. Smith R J, M. Loganathan, y M. S. Shantha, “A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics”, *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 8, núm. 1, jun. 2010, doi: 10.2202/1542-6580.2238.
- [181] C. A. Callaghan, “Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach”, *Dep. Chem. Eng.*, vol. Ph. D. The, p. 400, 2006.
- [182] T. Tabakova *et al.*, “Influence of the preparation method and dopants nature on the WGS activity of gold catalysts supported on doped by transition metals ceria”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 136–137, pp. 70–80, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.01.050.

- [183] O. Tojira, J. G. Lomonacoa, T. Sesuk, S. Charojrochkul, y P. Tepamatr, “Enhancement of Hydrogen Production Using Ni Catalysts Supported by Gd-Doped Ceria”, *SSRN Electron. J.*, vol. 7, núm. August, 2021, doi: 10.2139/ssrn.3885496.
- [184] Q. Song, R. Xiao, Y. Li, y L. Shen, “Catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over activated carbon catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, núm. 13, pp. 4349–4357, 2008, doi: 10.1021/ie800117a.
- [185] N. Muradov, F. Smith, y A. T-Raissi, “Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction”, *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 225–233, may 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.02.018.
- [186] R. Narayanan y M. A. El-Sayed, “Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution”, *Nano Lett.*, vol. 4, núm. 7, pp. 1343–1348, jul. 2004, doi: 10.1021/nl0495256.
- [187] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, y Y. Li, “Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes”, *Nanotechnology*, vol. 17, núm. 15, pp. 3939–3943, ago. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/15/055.
- [188] M. M. Romero, G. M. Martínez, y M. P. P. Irita, “Trabajo Fin de Grado”, *Zaguan.Unizar.Es*, vol. 2021, pp. 0–43, 2019, [En línea]. Disponible en: <https://zaguan.unizar.es/record/98121/files/TAZ-TFG-2020-2126.pdf>.
- [189] S. C. Ammal y A. Heyden, “Origin of the unique activity of Pt/TiO₂ catalysts for the water-gas shift reaction”, *J. Catal.*, vol. 306, pp. 78–90, 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.06.014.
- [190] R. Si y M. Flytzani-Stephanopoulos, “Shape and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au-CeO₂ Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction”, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, núm. 15, pp. 2884–2887, mar. 2008, doi: 10.1002/anie.200705828.
- [191] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, y J. M. Saniger, “Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 278, núm. 1–2, pp. 200–208, dic. 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2007.09.014.
- [192] V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, y B.-L. Su, “Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 281, núm. 1–2, pp. 149–155, mar. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2004.11.021.
- [193] M. Shekhar *et al.*, “Size and Support Effects for the Water–Gas Shift Catalysis over Gold Nanoparticles Supported on Model Al₂O₃ and TiO₂”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, núm. 10, pp. 4700–4708, mar. 2012, doi: 10.1021/ja210083d.
- [194] Y. D. Bi, W. Zhang, H. Y. Xu, y W. Z. Li, “Nanocrystalline CeO₂ in SBA-15: Performance of Pt/CeO₂/SBA-15 Catalyst for Water-gas-shift Reaction”, *Catal. Letters*, vol. 119, núm. 1–2, pp. 126–133, oct. 2007, doi: 10.1007/s10562-007-9209-3.
- [195] M. G. Rodríguez, “Recuperación de hidrógeno de corrientes de purga en la producción de bases lubricantes”, 2018, [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/7304/tfg-gar-rec.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [196] R. R. C. Zamora y F. J. G. Ortiz, “Purificación de hidrógeno mediante un sistema PSA”, 2020, [En línea]. Disponible en: https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/106139/TFG-3248-CASALVAZQUEZ_ZAMORA.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

- [197] N. Fouladi, M. A. Makarem, M. A. Sedghamiz, y H. R. Rahimpour, “CO₂ adsorption by swing technologies and challenges on industrialization”, en *Advances in Carbon Capture*, Elsevier, 2020, pp. 241–267.
- [198] Y. Wang, A. W. Dowling, C. Krieff, A. Walther, y L. T. Biegler, “Pressure Swing Adsorption Optimization Strategies for CO₂ Capture”, en *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 36, 2015, pp. 197–223.
- [199] S. D. Sharma, “FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Gas Cleaning: Pressure Swing Adsorption”, en *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, 2009, pp. 335–349.
- [200] F. Feyzbar-Khalkhali-Nejad, E. Hassani, A. Rashti, y T.-S. Oh, “Adsorption-based CO removal: Principles and materials”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, núm. 4, p. 105317, ago. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105317.
- [201] A. D. Wiheeb, Z. Helwani, J. Kim, y M. R. Othman, “Pressure Swing Adsorption Technologies for Carbon Dioxide Capture”, *Sep. Purif. Rev.*, vol. 45, núm. 2, pp. 108–121, abr. 2016, doi: 10.1080/15422119.2015.1047958.
- [202] S. SIRCAR y T. C. GOLDEN, “Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption”, *Sep. Sci. Technol.*, vol. 35, núm. 5, pp. 667–687, ene. 2000, doi: 10.1081/SS-100100183.
- [203] P. B. Prieto, “Recuperación de hidrógeno de mezclas gaseosas mediante un proceso PSA”, *La tesis Dr. en Teor. y Empir.*, pp. 1–55, 2021.
- [204] W. Liemberger, M. Groß, M. Miltner, y M. Harasek, “Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas”, *J. Clean. Prod.*, vol. 167, pp. 896–907, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.012.
- [205] R. M. Siqueira *et al.*, “Carbon Dioxide Capture by Pressure Swing Adsorption”, *Energy Procedia*, vol. 114, núm. November 2016, pp. 2182–2192, jul. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1355.
- [206] Y. Khojasteh Salkuyeh, B. A. Saville, y H. L. MacLean, “Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, núm. 30, pp. 18894–18909, jul. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.219.
- [207] H. Khajuria y E. N. Pistikopoulos, “Integrated Design and Control of Pressure Swing Adsorption Systems”, en *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 29, 2011, pp. 628–632.
- [208] MARCO ANTONIO SULLON NICACIO, “DISEÑO Y SIMULACIÓN DE UNA PLANTA DE HIDRÓGENO”, pp. 1–110, 2018.
- [209] S. Ahn, Y. W. You, D. G. Lee, K. H. Kim, M. Oh, y C. H. Lee, “Layered two- and four-bed PSA processes for H₂ recovery from coal gas”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 68, núm. 1, pp. 413–423, 2012, doi: 10.1016/j.ces.2011.09.053.
- [210] A. Sanz, “Diseño de ciclos PSA para captura de CO₂ de gases de combustión con adsorbentes comerciales”, *Univ. Complut. Madrid*, p. 223, 2012.
- [211] J. N. Park, M. H. Jeon, S. H. Hong, y C.-E. Kim, “PSA System for Compact Hydrogen Station”, en *2018 21st International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS)*, oct. 2018, pp. 918–921, doi: 10.23919/ICEMS.2018.8549356.

- [212] Z. N. Garba y A. Galadima, “Carbon Capture and Storage (CCS) Technology: Challenges to Implementation”, en *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, vol. 3, núm. 1, Elsevier, 2020, pp. 291–299.
- [213] S. Sun, H. Sun, P. T. Williams, y C. Wu, “Recent advances in integrated CO₂ capture and utilization: a review”, *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, núm. 18, pp. 4546–4559, 2021, doi: 10.1039/D1SE00797A.
- [214] Miguel Angel Pans Castillo, “PRODUCCIÓN DE H₂ CON CAPTURA DE CO₂ POR REFORMADO DE CH₄ INTEGRADO CON CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION”, p. 166, 2013, [En línea]. Disponible en: <https://zaguan.unizar.es/record/13524/files/TESIS-2014-033.pdf>.
- [215] J. C. Meerman, E. S. Hamborg, T. van Keulen, A. Ramírez, W. C. Turkenburg, y A. P. C. Faaij, “Techno-economic assessment of CO₂ capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 9, pp. 160–171, jul. 2012, doi: 10.1016/j.ijggc.2012.02.018.
- [216] Miguel Ángel Delgado and Fabrice Del Corso, *CO₂ Carbon Capture, Storage, and Uses*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [217] H. Herzog, “Carbon Dioxide Capture and Storage”, en *The Economics and Politics of Climate Change*, Oxford University Press, 2009, pp. 263–283.
- [218] Atsutoshi Makihira. Leonardo Barreto. Keywan Riahi, “Assessment of Alternative Hydrogen Pathways”, vol. 1, pp. 105–112, 2019, [En línea]. Disponible en: <http://www.jstor.com/stable/resrep15733.4>.
- [219] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, y M. M. Maroto-Valer, “An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 426–443, nov. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [220] F. Johnsson, “Perspectives on CO₂ capture and storage”, *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 2, núm. 5, pp. 352–368, 2012, doi: 10.1002/ghg.009.
- [221] D. Pant, A. K. Nadda, K. K. Pant, y A. K. Agarwal, “Advances in Carbon Capture and Utilization”, en *Energy, Environment, and Sustainability*, 2021, pp. 3–7.
- [222] A. Varnäs *et al.*, “Driving Technological Innovation for a Low-Carbon Society - Case Studies for Solar Photovoltaics and Carbon Capture and Storage”, 2012, [En línea]. Disponible en: <http://www.jstor.com/stable/resrep00504.12>.
- [223] S. A. Rackley, “Carbon Capture and Storage (CCS)”, *Appl. Energy*, vol. 148, pp. A1–A6, jun. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.03.019.
- [224] A. Raza, R. Gholami, R. Rezaee, V. Rasouli, y M. Rabiei, “Significant aspects of carbon capture and storage – A review”, *Petroleum*, vol. 5, núm. 4, pp. 335–340, dic. 2019, doi: 10.1016/j.petlm.2018.12.007.
- [225] N. Muradov, *Low-carbon production of hydrogen from fossil fuels*, núm. 2013. Elsevier Ltd, 2015.
- [226] G. Ordorica-Garcia, M. Carbo, M. Nikoo, y I. Bolea, “Integration and technology options for implementing CO₂ capture and storage in oil sands operations”, *Soc. Pet. Eng. - Can. Unconv. Resour. Int. Pet. Conf. 2010*, vol. 3, pp. 2179–2186, 2010, doi: 10.2118/137808-ms.

- [227] M. A. Scibioh y B. Viswanathan, “CO₂ —Capture and Storage”, en *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Elsevier, 2018, pp. 61–130.
- [228] G. Iorio y L. Siciliano, “Unconventional power generation from natural gas”, *World Pet. Congr. Proc.*, vol. 4, pp. 25–35, 2000, [En línea]. Disponible en: <https://onepetro.org/WPCONGRESS/proceedings-abstract/WPC16/All-WPC16/WPC-30305/201881>.
- [229] P. A. Bejarano y Y. A. Levendis, “Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments”, *Combust. Flame*, vol. 153, núm. 1–2, pp. 270–287, 2008, doi: 10.1016/j.combustflame.2007.10.022.
- [230] A. Molina y C. R. Shaddix, “Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion”, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31 II, núm. x, pp. 1905–1912, 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.08.102.
- [231] Carmen Rosa Forero Amórtégui, “COMBUSTIÓN DE GAS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO BASADOS EN CuO”, *Nuevos Sist. Comun. e Inf.*, pp. 2013–2015, 2021, [En línea]. Disponible en: <https://digital.csic.es/bitstream/10261/34877/3/%28ICB%29Tesis Carmen Rosa Forero 2011.pdf>.
- [232] M. N. Anwar *et al.*, “CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment”, *J. Environ. Manage.*, vol. 226, núm. May, pp. 131–144, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.08.009.
- [233] J. Adánez *et al.*, “Use of Chemical-Looping processes for coal combustion with CO₂ capture”, *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 540–549, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.05.140.
- [234] Samuel Moreno Sanz, “Estudio de sistemas de captura de CO₂ y métodos de concentración de CO₂ en corrientes gaseosas aplicados a ciclos combinados”, 2019, [En línea]. Disponible en: <https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/100929/TFG-2427-MORENO SANZ.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [235] P.-C. Chiu y Y. Ku, “Chemical Looping Process - A Novel Technology for Inherent CO₂ Capture”, *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 12, núm. 6, pp. 1421–1432, 2012, doi: 10.4209/aaqr.2012.08.0215.
- [236] C. Lu, X. Shi, Y. Liu, H. Xiao, J. Li, y X. Chen, “Nanomaterials for adsorption and conversion of CO₂ under gentle conditions”, *Mater. Today*, vol. 50, núm. November, pp. 385–399, nov. 2021, doi: 10.1016/j.mattod.2021.03.016.
- [237] A. Alonso *et al.*, “Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane”, *Sci. Total Environ.*, vol. 595, pp. 51–62, oct. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.229.
- [238] Z. H. Lee, K. T. Lee, S. Bhatia, y A. R. Mohamed, “Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, núm. 5, pp. 2599–2609, jun. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.01.077.
- [239] M. Ashley *et al.*, “Nanomaterials and processes for carbon capture and conversion into useful by-products for a sustainable energy future”, *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 2, núm. 6, pp. 419–444, dic. 2012, doi: 10.1002/ghg.1317.
- [240] D. Moreira y J. C. M. Pires, “Atmospheric CO₂ capture by algae: Negative carbon dioxide emission path”, *Bioresour. Technol.*, vol. 215, núm. March, pp. 371–379, sep. 2016, doi:

10.1016/j.biortech.2016.03.060.

- [241] M. A. Vale, A. Ferreira, J. C. M. Pires, y A. L. Gonçalves, “CO₂ capture using microalgae”, en *Advances in Carbon Capture*, Elsevier, 2020, pp. 381–405.
- [242] A. H. Alami, S. Alasad, M. Ali, y M. Alshamsi, “Investigating algae for CO₂ capture and accumulation and simultaneous production of biomass for biodiesel production”, *Sci. Total Environ.*, vol. 759, p. 143529, mar. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143529.
- [243] S. Paul, S. Bera, R. Dasgupta, S. Mondal, y S. Roy, “Review on the recent structural advances in open and closed systems for carbon capture through algae”, *Energy Nexus*, vol. 4, núm. November, p. 100032, dic. 2021, doi: 10.1016/j.nexus.2021.100032.
- [244] R. Soltani, M. A. Rosen, y I. Dincer, “Assessment of CO₂ capture options from various points in steam methane reforming for hydrogen production”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, núm. 35, pp. 20266–20275, dic. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.161.
- [245] F. S. Tut Haklidir, K. Baytar, y M. Kekevi, “Global CO₂ Capture and Storage Methods and a New Approach to Reduce the Emissions of Geothermal Power Plants with High CO₂ Emissions: A Case Study from Turkey”, en *Understanding Complex Systems*, 2019, pp. 323–357.
- [246] H. de Coninck y S. M. Benson, “Carbon Dioxide Capture and Storage: Issues and Prospects”, *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 39, núm. 1, pp. 243–270, oct. 2014, doi: 10.1146/annurev-environ-032112-095222.
- [247] O. de Q. F. Araújo y J. L. de Medeiros, “Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation”, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 17, pp. 22–34, ago. 2017, doi: 10.1016/j.coche.2017.05.004.
- [248] S. Bouzalakos y M. M. Maroto-Valer, “Overview of carbon dioxide (CO₂) capture and storage technology”, en *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology*, vol. 2, Elsevier, 2010, pp. 1–24.
- [249] L. Zhang, N. Sun, M. Wang, T. Wu, W. Wei, y C. H. Pang, “The integration of hydrogenation and carbon capture utilisation and storage technology: A potential low-carbon approach to chemical synthesis in China”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, núm. 14, pp. 19789–19818, nov. 2021, doi: 10.1002/er.7076.
- [250] H. Herzog, “Carbon Dioxide Capture and Storage”, en *The Economics and Politics of Climate Change*, Oxford University Press, 2009, pp. 263–283.
- [251] Loreto Rojas T, “Reforestar y forestar: Distintas acciones para recuperar ecosistemas”. <https://diario.uach.cl/reforestar-y-forestar-distintas-acciones-para-recuperar-ecosistemas/#:~:text=Reforestar significa volver a generar,Thiers>.
- [252] M. R. Cerqueda, “¿ Por qué hidrógeno y por qué ahora ? Autor”, 2022.
- [253] IEA, “Global Hydrogen Review”, *Glob. Hydrog. Rev. 2022*, 2022.
- [254] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, y K. R. Khalilpour, “Hydrogen as an energy vector”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 120, núm. May 2019, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109620.
- [255] F. Silversand y C. Ab, “Catalytic Heat Exchangers for small-scale production of hydrogen – feasibility study”, *Development*, 2002.

- [256] A. Genovese, N. Contrisciani, F. Ortenzi, y V. Cazzola, “On road experimental tests of hydrogen/natural gas blends on transit buses”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, núm. 2, pp. 1775–1783, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.092.
- [257] F. Redix, “HIDRÓGENO, CLAVE PARA UN MODELO ENERGÉTICO SOSTENIBLE Fundación”, [En línea]. Disponible en: <https://fundacion.redexis.es/assets/docs/Redexis-Memoria-Hidrogeno-ES.pdf>.
- [258] C. García, “Review of hydrogen production , transportation and use , and the impact of natural gas blends with hydrogen on natural gas infrastructure”, pp. 20–59, 2020, [En línea]. Disponible en: <https://www.cdtdegas.com/index.php/met-flu/nuestra-revista/130-met-flu-16>.
- [259] enagas, “Inyección de hidrógeno en la red de gasoductos y aplicaciones en la industria”, 2021.
- [260] R. S. Vásquez, *Inyección de hidrógeno en redes de gas natural*. 2021.
- [261] U. V. El, U. Verde, F. Cell, E. Vehicle, P. E. Membrane, y H. R. Station, “CONVOCATORIA A PROYECTOS DE HIDRÓGENO VERDE”.
- [262] ANH, “informe de reservas y recursos contingentes de hidrocarburos (corte diciembre del 2022)”, 2022, [En línea]. Disponible en: <https://www.anh.gov.co/es/noticias/informe-de-recursos-y-reservas-con-corte-diciembre-de-2022-insumo-para-la-transición-energética-justa-en-colombia/#:~:text=De acuerdo con el reporte,con respecto al año 2021>.
- [263] J. Gonzalo y M. Osorio, “HOJA DE RUTA DEL HIDRÓGENO EN COLOMBIA”, vol. 61, núm. 2, pp. 4518–4526, 2008.
- [264] dkk 2018) richard oliver (dalam Zeithml., “Hoja de Ruta del Hidrógeno en Colombia”, *Angew. Chemie Int. Ed. 6(11)*, 951–952., pp. 2013–2015, 2021.
- [265] Óscar Julián Restrepo Mantilla, “Toyota entregó a Ecopetrol un vehículo a hidrógeno para pruebas en Colombia”, 2023. <https://www.elcarrocolombiano.com/industria/toyota-entregoa-ecopetrol-un-vehiculo-a-hidrogeno-para-pruebas-en-colombia/>.
- [266] El colombiano, “Made in Medellín: los paisas que trajeron el primer carro que funciona con hidrógeno verde a Colombia”, 2022. <https://www.elcolombiano.com/negocios/hevolution-la-empresa-paisa-que-trajo-el-primer-carro-de-hidrogeno-a-colombia-AL18464235>.
- [267] Transmilenio, “Conoce El primer bus a hidrógeno verde ensamblado en el país”, 2023. <https://www.transmilenio.gov.co/publicaciones/153402/conoce-el-primer-bus-a-hidrogeno-verde-ensamblado-en-el-pais/>.
- [268] A. M. Gómez, “Queremos tener 3.500 vehículos a hidrógeno a 2030: presidente de Hidrógeno Colombia”, 2023. <https://cambiocolombia.com/economia/queremos-tener-3500-vehiculos-hidrogeno-2030-presidente-de-hidrogeno-colombia>.
- [269] K. C. Pérez, “Sector gasífero en Colombia: importancia y retos para el autoabastecimiento y transición energética”, [En línea]. Disponible en: <https://crudotransparente.com/2019/09/26/sector-gasifero-en-colombia-importancia-y-retos-para-el-autoabastecimiento-y-transicion-energetica/#:~:text=Actualmente%2C Colombia cuenta con una,en varias zonas del país>.
- [270] M. S. C. FLÓREZ, “VIABILIDAD DEL USO DE LAS REDES DE GAS NATURAL EN COLOMBIA PARA TRANSPORTE DE MEZCLA CON HIDRÓGENO COMO UNA POSIBLE ALTERNATIVA PARA SU ALMACENAMIENTO Y POSTERIOR USO

COMO VECTOR ENERGÉTICO Y MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA”, 2021.

- [271] “Numero taxis con tarjeta de operacion”. 2023, [En línea]. Disponible en: <https://www.alcaldianeiva.gov.co/NuestraAlcaldia/Dependencias/Paginas/Secretaría-de-Movilidad.aspx>.
- [272] Y. Zhao, V. McDonell, y S. Samuelsen, “Influence of hydrogen addition to pipeline natural gas on the combustion performance of a cooktop burner”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 23, pp. 12239–12253, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.100.
- [273] N. Smith, N. Byrne, M. Coates, V. Linton, y K. van Alphen, “Identifying the commercial, technical and regulatory issues for injecting renewable gas in Australian distribution gas networks”, núm. July, p. 50, 2017.
- [274] M. J. Chae, J. H. Kim, B. Moon, S. Park, y Y. S. Lee, “The present condition and outlook for hydrogen-natural gas blending technology”, *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 39, núm. 2, pp. 251–262, 2022, doi: 10.1007/s11814-021-0960-8.
- [275] I. Lazcano Echeverría, “Diseño de un sistema para el suministro de hidrógeno a una hidrogenadora desde la red de gas natural”, 2021.
- [276] Dane, “La información del DANE en la toma de decisiones regionales Neiva - Huila Noviembre de 2020”. [En línea]. Disponible en: <https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/planes-departamentos-ciudades/201124-InfoDane-Neiva-Huila.pdf>.
- [277] SALOMÓN ASMAR SOTO, “Colombia superará los 10 millones de usuarios de gas natural, según el Ministerio de Minas y Energía”, 2020.
- [278] CEPISA, “EIA del proyecto de nueva planta de producción de hidrógeno”, *Ineco*, vol. 1, p. 6, 2007.
- [279] A. Rodríguez de Vicente, “DIMENSIONAMIENTO Y DISEÑO ESTRUCTURAL Autor : Alfredo Rodríguez de Vicente”, p. 132, 2010.
- [280] H. Lee, B. Lee, M. Byun, y H. Lim, “Comparative techno-economic analysis for steam methane reforming in a sorption-enhanced membrane reactor: Simultaneous H₂ production and CO₂ capture”, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 171, pp. 383–394, 2021, doi: 10.1016/j.cherd.2021.05.013.
- [281] M. Qadrdan y J. Shayegan, “Economic assessment of hydrogen fueling station, a case study for Iran”, *Renew. Energy*, vol. 33, núm. 12, pp. 2525–2531, 2008, doi: 10.1016/j.renene.2008.02.014.
- [282] R. Turton, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes Fourth Edition*, vol. 53, núm. 9. 2013.
- [283] R. Sinnott y G. Towler, *Costing and Project Evaluation*. 2020.
- [284] U. de planificacion rural Agropecuaria, “Análisis del mercado de tierras rurales”.
- [285] M. H. Ali Khan, R. Daiyan, P. Neal, N. Haque, I. MacGill, y R. Amal, “A framework for assessing economics of blue hydrogen production from steam methane reforming using carbon capture storage & utilisation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, núm. 44, pp. 22685–22706, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.104.
- [286] K. S. B. GUEVARA, “Desde \$230.000 anuales se consiguen seguros contra desastres

naturales”, *lunes, 3 de abril de 2017*. <https://www.larepublica.co/finanzas/desde-230-000-anuales-se-consiguen-seguros-contradesastres-naturales-2492191>.

- [287] GABRIEL BACA URBINA, *Fundamentos de INGENIERÍA ECONÓMICA*, vol. 7, núm. 1. 2015.
- [288] IEAGHG; Silvan Baltac; Matt Wilson; Conor O’Sullivan; Cor Leguijt; Mart Beeftink; Isabel Nieuwenhuijse; Antonia Mattos; Diederik Jaspers; Chris Jongsma; Keith Burnard; Mónica García and Abdul’Aziz A. Aliyu; Philip Cohen (BEIS); Guido Collodi (Wood); Paul F, “Low-Carbon Hydrogen from Natural Gas: Global Roadmap IEAGHG”, *Tech. Rep.*, núm. 2022–07, 2022, [En línea]. Disponible en: <https://ieaghg.org/ccs-resources/blog/new-ieaghg-technical-report-2022-07-low-carbon-hydrogen-from-natural-gas-global-roadmap>.
- [289] B. Olateju y A. Kumar, “Techno-economic assessment of hydrogen production from underground coal gasification (UCG) in Western Canada with carbon capture and sequestration (CCS) for upgrading bitumen from oil sands”, *Appl. Energy*, vol. 111, núm. 2013, pp. 428–440, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.05.014.
- [290] G. Collodi, G. Azzaro, N. Ferrari, y S. Santos, “Techno-economic Evaluation of Deploying CCS in SMR Based Merchant H₂ Production with NG as Feedstock and Fuel”, *Energy Procedia*, vol. 114, núm. November 2016, pp. 2690–2712, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1533.
- [291] V. Stenberg, V. Spallina, T. Mattisson, y M. Rydén, “Techno-economic analysis of H₂ production processes using fluidized bed heat exchangers with steam reforming – Part 1: Oxygen carrier aided combustion”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, núm. 11, pp. 6059–6081, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.202.
- [292] Red+noticias, “¿Cuál debe ser su salario mínimo en Colombia, según su profesión?”, 2022. <https://redmas.com.co/w/cual-debe-ser-salario-minimo-colombia-2022-segun-profesion>.
- [293] V. Analitik, “¿Cuánto cuesta un trabajador que gana el salario mínimo en 2022?”, 2022. <https://www.valoraanalitik.com/2021/12/17/costo-por-trabajador-que-gana-salario-minimo-2022/>.
- [294] safetya, “Clases de riesgo para cotización en la ARL según la actividad económica”. <https://safetya.co/clases-de-riesgo-cotizacion-arl/>.
- [295] JULIANA ESTRADA CIRO, “Estaciones de servicio son un negocio con valor agregado”, *martes, 30 de septiembre de 2014*, 2014. <https://www.larepublica.co/archivo/estaciones-de-servicio-son-un-negocio-con-valor-agregado-2175011>.
- [296] Datosmacro.com, “Índice de precios de consumo - IPC- SECTOR TRANSPORTE”. <https://datosmacro.expansion.com/ipc-paises/colombia?sector=Transporte&sc=IPC-T&anio=2022>.
- [297] GABRIEL BACA URBINA, *evaluacion de proyectos*, vol. 7, núm. 1. 2015.
- [298] O. X. G. Manotoa y E. H. Lana, “Evaluación financiera y análisis de riesgos de un proyecto de inversión para la elaboración de chocolate artesanal orgánico en el Ecuador”, 2017.
- [299] CRISTIAN ALONSO GARCÍA PAJARES Y CÉSPEDES y SERGIO PONCE DE LEÓN DE LA HUERTA, “VIABILIDAD ECONÓMICA EN LA CONSTRUCCIÓN DE FRACCIONAMIENTOS DE INTERÉS SOCIAL CON TECNOLOGÍA PARA EL RECICLAJE DEL AGUA”, 2016.

- [300] Roberto Nataniel Carranza Ochoa y Cristóbal Jaramillo Pedrera, “ANÁLISIS Y EVALUACION FINANCIERA DEL PROYECTO REHABILITACIÓN DE LA CARRETERA CUENCA – MOLLETURO - EMPALME (PUERTO INCA, NARANJAL) EJECUTADO POR EL MINISTERIO DE TRANSPORTE Y OBRAS PUBLICA”.
- [301] Maria Del Rocio Chavarria Alatorre, “ANALISIS Y EVALUACION DE PROYECTOS DE INVERSION”, 2001.
- [302] M. A. F. W. W. Purwanto, “The Potential Utilization Options of Small-Scale Associated”, núm. May 2016, 2020.
- [303] B. de la R. de Colombia, “Inflación total y meta”, 2022.
<https://www.banrep.gov.co/es/estadisticas/inflacion-total-y-meta>.
- [304] J. Gutiérrez Salazar, “Propuesta de un sistema de evaluación de rentabilidad para proyectos empresariales de conectividad para Cabletica”, *San José, Costa Rica Univ. Costa Rica*, 2017.
- [305] JULIÁN RESTREPO BRIDGE, “Análisis de factibilidad para un modelo de negocio que reduzca la pérdida y desperdicio de alimentos en Antioquia”, 2017.
- [306] JOSE ORLANDO CABRERA HERRERA, “PROYECTO DE INDUSTRIALIZACIÓN Y VENTA DE CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO, EMPRESA MONTECARLO COATEPEQUE, QUETZALTENANGO. ESTUDIO DE EVALUACIÓN FINANCIERA JOSE”, 2005.
- [307] P. Saha *et al.*, “Grey, blue, and green hydrogen: A comprehensive review of production methods and prospects for zero-emission energy”, *Int. J. Green Energy*, vol. 00, núm. 00, pp. 1–15, 2023, doi: 10.1080/15435075.2023.2244583.
- [308] A. G. Olarte Calle, “Análisis del costo energético de la compresión de hidrógeno producido por un electrolizador”, 2022.
- [309] G. Matute Gomez, C. Uson, L. Yusta Loyo, y J. María, “Modelo técnico y económico de electrolizador para la producción de hidrógeno como vector energético.”, 2022, [En línea]. Disponible en: <http://zagan.unizar.es>.
- [310] D. Caravantes y J. Carbajal, “Potencial de producción de H2 verde a partir de la electrólisis del agua en la región Piura”, pp. 1–165, 2022.
- [311] World Energy Council, “Demanda de hidrógeno y dinámica de costes”, *Cons. Mund. la Energía*, p. 13, 2021.
- [312] M. González y J. Francisco, “Estudio y diseño de una planta de generación de hidrógeno verde alimentada por una instalación fotovoltaica de 1 MW”, *Univ. Politec. Val.*, pp. 1–143, 2022.

ANEXOS

Anexo 1: CATALIZADORES MAS UTILIZADOS EN LA REACCION DE REORMADO DE METANO CON VAPOR

Catalizadores	Peso metal %	Promotor	Temperatura K	Conversión CH ₄ %	S/C relación
Ni/ α -Al ₂ O ₃	2.9	Rh	773		4
		Ir			
		Ru			
Ni/Al ₂ O ₃	15	Au			
Ni/Al ₂ O ₃	13	Ce	1073	75	2.7
Ni/Al ₂ O ₃	5	CeO ₂ -ZrO ₂	923	63	2
Ni/Y-Al ₂ O ₃	12	Co	1023	95	2
Ni/ α -Al ₂ O ₃	12.7	K			
Ni/Al ₂ O ₃	10	K ₂ Ti _x O _y	1023	97.2	2.5
Ni/Al ₂ O ₃	15	Nb	1023	98	1
Ni/ α -Al ₂ O ₃	15	CaZrO ₃	923	67	1
Ni _{0.4} Mg _{0.6} O			1023	100	0.5
Ni/MgO			1023	90	3
Ni/MgO- Al ₂ O ₃	12.5		923		3
Ni-MgAl(CO-IM)	13.4		1073	75	1.24
Ni/MgAl ₂ O ₄	15.3		823	50	5
Ni/MgAl ₂ O ₄	15	Pt	823	65	5
Ni/SiO ₂	10		923	46	1.5
Ni/SiO ₂	10		1023	40	0.5
Ni/Si-AE	5		973	90	1
Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10		923	96	3.5
NiWSi/FT	5	Ce	923	73	3
NCASC	10	CaO/Al ₂ O ₃	1073	97.7	3
Ni@yolk-ZrO ₂	5		973	93	2.5
Ni@yolk-ZrO ₂	5		973	90	2.5
Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O	5		823	71	1
Ni/YSZ		Pd	873	94.6	3
Ni/La ₂ Sn ₂ O ₇	12		1023	30	2
Ni/La ₂ Zr ₂ O ₇				98	
Ni/Y ₂ Zr ₂ O ₇	10		1023	94	2
Ni/Y ₂ Ti ₂ O ₇	7		1023	96	2
Ni/Y ₂ Sn ₂ O ₇				88	
Ni/Y ₂ Ce ₂ O ₇				88	
Ni/La ₂ Ti ₂ O ₇	7		1023	88	2
Ni/Pr ₂ Ti ₂ O ₇				90	
Ni/Sm ₂ Ti ₂ O ₇				92	
Ni/NaCeTi ₂ O ₆	4		973	91	1
Ni-LSF/STF	10 mol%		823	90	1
Ni/LaFeO ₃	12		1073	80	2
Ni/LaTiO ₅	15.55		1173	95	1
NiLaO ₃	6.2	Au	923	40	1.23

Ni/FeCr			923	97.4	3
Ni/CH			923	85	2
Ni/ChH-Pr				86	
Ni/ Y-Al ₂ O ₃	10		1023	97	2
Ni/MgO-Al ₂ O ₃				97.2	
Ni/CeO ₂				89	
Ni/Ce _{0.4} Zr _{0.6} O ₂				91	
Ni/Al ₂ O ₃	20.2	Ce	873	79.1	2
honeycomb					
Ni honeycomb			1073	97	1.34
Ni honeycomb			1023	50	1.36
Ni ₃ Al			973	65	1
Ru/La-Al ₂ O ₃	1.5		1023	97.3	3
Ru/Al ₂ O ₃ @Al	2		973	97	3
Ru/Ni ₆ Al ₂	0.5		1023	98	1
Ru/Co ₆ Al ₂	1		1023	100	3
Ru/MgO	2.4		973	99	4
Ru/Nb ₂ O ₅	3		973	100	4
Ru/CeZr _{0.5} GdO ₄	3		1023	97	3
Rh/Al ₂ O ₃	1		823	69	4
Rh/MgAl ₂ O ₄	5		1123	41	3
Ir/MgAl ₂ O ₄				55	
Rh/HAP	1		973	77	3
Pd/CeO ₂	3			75	
Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	1		1073	75	
Pt/CeO ₂	10			71.4	

Tabla 11 Catalizadores más utilizados para el SMR. Adaptado de [84].

Anexo 2: CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS EN LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO GAS AGUA

Grupo y nombre del catalizador	Precursor	Método y condiciones de elaboración	Características
Catalizadores de alta temperatura			
Fe ₂ O ₃	SiO ₂ , TiO ₂ , MgO	Coprecipitación: relación molar 1/1 de FeSO ₄ ·7H ₂ O y Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O se disolvieron en agua, También se agregó NH ₄ OH, la mezcla se agito por 30 minutos, por último, el producto obtenido se secó a 110°C y se calcino a 450°C por 2,5 horas.	Fe ₂ O ₃ : S.A. -25m ² /g Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ : S.A. -90.7m ² /g Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ : S.A. -14m ² /g Fe ₂ O ₃ /MgO: S.A. -2.2m ² /g
Zn-NiFe ₂ O ₄	Nitratos de Zn, Ni and Fe (III)	Coprecipitación 2.5 moles NaOH, pH= 8.5 secado a 110°C por 24 h y calcinado por 5 h a 500°C.	Zn (5.7 wt%) /Ni (31.8 wt%) /Fe S.A.= 55m ² /g
Ba-promovido Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -NiO	Nitratos de Al, Ba, Fe and Ni	Coprecipitación pH=10, reflujo a 60°C por 5 h, secado a 90° durante 24 h y calcinado a 400°C por 4 h.	Volumen de poro: 0.3 m ³ /g Tamaño: 4.4 nm S.A. = 165.5 m ² /g.
α-Fe ₂ O ₃ dopado con cromo	FeCl ₃ , Cr (NO ₃) ₃	Hidrólisis acida Solución 250 mM FeCl ₃ en 4 mM HCl, filtrado en una jeringa de filtro de 0.22 μm añadiendo una solución de 4mM HCl a 100°C para lograr 5 mM Fe ⁺³ .	S.A: 100.9 m ² /g.
nanopartículas de Fe- Pt-SiO ₂	Ácido cloroplatinico, hexahidrato de hierro (III), nitrato nonahidrato	Reacción de superficie controlada 1.2 ml de solución en la cantidad requerida de precursor pt para obtener un 5% en peso de SiO ₂ que fue calcinado por 3 h, También se agregaron 3.5 gr de una solución de pentano que poseía 0.714 mg/gcat de ciclohexadieno hierro tricarbonilo que fue agitado por 2 h y calcinado a 300°C	Tamaño promedio Pt-NPs=5.4 nm agitado por 3 h con una mezcla de 20% HNO ₃ , se lavó con agua hasta alcanzar un pH= 7y se secó por la noche a 110°C.
Catalizadores de baja temperatura			
Oxido de espinela Cu-Mn	Nitrato de cobre, nitrato de manganeso	Cu/(Cu+Mn) =0.3 (relación atómica) Combustión de urea en un solo paso: la urea se enciende por sí misma en un horno de mufla abierto	CuMnCB: S.A. = 8m ² /g CuMnCP: S.A. = 5.9m ² /g

		entre 400-500°C, por último, el polvo se calienta a 550°C por 1h. Coprecipitación: se mezcló nitrato de cobre con Na ₂ CO ₃ a 80°C se registró pH= 8.3 la mezcla se dejó en reposo por 6 h, se secó a 100°C y se calcino por 7 h a 700°C.	
La _{2-x} Ca _x CuO 4	Nitratos de lantano cobre y calcio	Coprecipitación: solución de Na ₂ CO ₃ /NaOH, pH =10 lavado con alcohol por 4 h, secado 85°C por 24 h, precalcinado a 350°C por 2 h y calcinado a 700°C por 4 h.	Área de superficie 6-18m ² /g
Cu/ZrO ₂ , Cu/MgO, Cu/Al ₂ O ₃ y Cu/CeO ₂	Nitratos de magnesio y cerio, nitrato de zirconilo y Al ₂ O ₃	Impregnación por humedad incipiente: calcinado por 6 h a 400°C, CU=20% porcentaje en peso.	Cu/CeO ₂ : Impregnado: A.S. = 106,5m ² /g, Cu=6,6 %, Tamaño de Cu=15,1 nm; Coprecipitado: S.A. = 119,3 m ² /g, Cu=8,5 %, tamaño de Cu=11,8 nm; Cu/ZrO ₂ :S. A.= 152,6 m ² /g, Cu=2,1 %, tamaño de Cu=47,6 nm.
CuO/ZrO ₂	Nitrato de cobre ZrO ₂ : ZrOCl ₂ y urea	Precipitación homogénea hidrotermal -ZrO ₂ : secado en autoclave a 150°C por 6 h, secado a 120°C y calcinado a 350° por 4 h; Deposición/Precipitación- CuO/ZrO ₂ : carga de Cu: 4.1, 6.1, y 8.4% en peso, ZrO ₂ , pH=9, calentado a 60°C tiempo de reposo 1 h secado a 120°C y calcinado por 4 h a 400°C	Soporte ZrO ₂ : S.A. = 111m ² /g 4.1CZ: S.A. = 87m ² /g, 90.5% (disperse en Cu) 6.1CZ: S.A. = 85m ² /g, 79,4% (disperse en Cu) 8.4CZ: S.A. = 81m ² /g, 52.9% (disperso en Cu)
Catalizadores a base de ceria y metales nobles			
CeO ₂ /CuO	Nitrato de cerio y cobre	Método de plantilla dura: por cada gramo de nitrato de cerio y cobre en una relación molar de Ce/Cu=1.2 se disolvió en 20 ml de etanol el producto se calcino por 2 h a 400°C.	Área de superficie BET: 107,2 m ² /g
Au/Fe ₂ O ₃	HAuCl ₄	método de doble impregnación (DIM): soporte impregnado con HAuCl ₄ ·3H ₂ O con suspensión de Na ₂ CO ₃ , lavada y secada a 120°C;	Au: 1.5, 3 y 5% en peso

		<p>Deposición reductora en fase líquida (LPRD): H_{AuCl4} mezclado con NaOH en una proporción de peso de 1/4, en reposo por 24 h (oscuridad), añadió el soporte que se disperse ultrasónicamente por 30 minutos y se dejó quieta a 100°C durante la noche;</p> <p>Deposición-precipitación (DP): mezcla de H_{AuCl4} NaOH a pH=9 se adiciono soporte de α-Fe₂O₃ y se agitó a 70 °C por 1 h, el producto se filtró y lavado secado al vacío y temperatura ambiente.</p>	
Au/CeO ₂ , Au/ZrO ₂ , Au/CeO ₂ - ZrO ₂	Tetracloruro de circonio, nitrato de cerio H _{AuCl4} .3H ₂ O	<p>Precipitación: para soportes de ceria y zirconia se incorporó K₂CO₃ a pH=9 a temperature de 60°C para ceria y 80°C para circonia, calcinado a 400°C y 500°C respectivamente;</p> <p>Coprecipitación: para soportes mixtos de CeO₂-ZrO₂, y relaciones en peso de 80/20 y 50/50 se añadió K₂CO₃ a pH 9, a 80°C, con un tiempo en reposo de 2 h, se filtró, se lavó y seco al vacío a 80°C, para finalizar se calcino a 400°C por 2 h;</p> <p>Deposición-precipitación (DP): a temperature de 60°C y pH=7 se dejó en reposo por 1 h, seguidamente se lavó y seco al vacío a 80°C, para finalizar se calcino a 400°C por 2 h con un porcentaje en peso Au de 3%.</p>	Ceria: S.A.= 88m ² /g; CeZr (80:20): S.A.= 114m ² /g; CeZr (50:50): S.A. = 112m ² /g
CuO/CeO ₂	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O y Ce (NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	<p>Coprecipitación (CP), Deposición-precipitación (DP) y Precipitación escalonada (SP): se disolvieron Cu (NO₃)₂·3H₂O y Ce (NO₃)₃·6H₂O en 300 ml de agua decarbonizada, se precipitaron con aproximadamente 400 ml de solución KOH se revolvió a temperatura de 80°C y pH se calcino a 650°C por 4 h.</p>	Tamaño del cristal (nm): CP= (CeO ₂ =8.9, CuO= 23.4), SP= (CeO ₂ = 10.5, CuO= 36.5), SP= (CeO ₂ = 12.8, CuO= 29.5), S.A: (m ² /g): CP= 56, PF= 62, DP= 63.
Cu soportado por CeO ₂	Nitrato de cobre y cerio	Impregnación por humedad incipiente: se agregó solución de KOH 15% en peso agitado a 80°C	S.A: 113.4 m ² /g Tamaño de cristal: 8.7 nm

		hasta lograr pH de 10.5, se calcino a 400°C por 6h.	
Cu-CeO ₂ -La ₂ O ₃ (CE09)	Nitrato de amonio y cerio (IV), nitrato de lantano, Cu (NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	Gelificación de urea Coprecipitación (UGC): carga Cu 10%, Ce/La= 2.33 y La/Cu 2.70 se calentó a 100°C con agitación, la temperatura se mantiene constante al tiempo que se agrega agua por 8 h, se filtra, lava y seca a 100°C por último se calcina a 650°C por 5 h.	Tamaño de cristal 10.5 nm
Pt/ceria	CeNO ₃ ·6H ₂ O y platino acetilacetato denotado por C1, C2 y C3.	Sol-gel, mezcla de deposición de vapor químico de combustión: compuesta de xileno y acetona en una proporción en peso de 3/1. Se deposito en una cámara cerrada de acero inoxidable de alta presión y se agregó propano licuado a la solución en una concentración de 0.6 mM/L de Ptacac 62%,21% y 17% en peso de xileno, acetona y propano.	Calor de combustión: 4309 kJ/mol - 1658 kJ/mol. Tamaño de partícula: 60–80 nm.
Pt/CeO ₂ , Pt/ZrO ₂ and Pt/Ce _(1-x) ZrxO ₂	Nitrato de circonilo, nitrato de cerio, Pt (NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Coprecipitación/digestión: se prepararon soportes de Ce _(1-x) ZrxO ₂ , x= 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 15 % en peso de KOH agregado a la solución acuosa precursora de nitrato, calcinado por 6 h a 500°C, también se prepararon soportes CeO ₂ y ZrO ₂ de forma similar. Impregnación por humedad incipiente: carga de Pt 1% en peso, calcinada a 500°C por 6 h.	Pt/CeO ₂ : S.A.= 104m ² /g, Pt dispersado = 37.6; Pt/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ :S. A.=119m ² /g, Pt dispersado = 66.9%; Pt/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂ :S. A.=171m ² /g, Pt dispersion = 57%; Pt/Ce _{0.4} Zr _{0.6} O ₂ :S. A.=199m ² /g, Pt dispersion = 60.2%; Pt/Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ : S.A.=244m ² /g, Pt dispersion = 55.7%, Pt/ZrO ₂ : S.A.=262m ² /g, Pt dispersion = 43.9%.
Cu-Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ cubico y Cu-Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ tetragonal	Nitrato de cobre, nitrato de cerio, nitrato de circonilo	Coprecipitación/digestión: 20% peso cobre, 15% peso de KOH (agente de coprecipitación) a temperatura de 80°C y pH= 10.5 en reposo por 3 días, precipitado y lavado con agua destilada, secado al aire por 24 h, secado a 110°C por 6	Cu-Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ : S.A.=155.7m ² /g CuO crystallite size= 16 nm, Cu crystallite size= 13 nm, Cu dispersion = 7.8%

		h por último calcinando por 6 h a 400°C	Cu-Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ : S.A.=246m ² /g CuO crystallite size= 17 nm, Cu crystallite size= 18 nm, Cu dispersion = 5.6%.
Cu/Zn/GaO _x	Sales de nitrato metálico	síntesis por coprecipitación: pH= 5.4–7.4, se disolvieron Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O y Ga(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, en 100 ml de agua destilada además se disolvió Na ₂ CO ₃ en 100 ml de agua, ambas soluciones se mezclaron con 300 ml de agua por último se calcino a 300°C por 4 h.	SBET (m ² /g): 83
CeO ₂ /Al ₂ O ₃ Ce _{0.8} Fe _{0.2} /Al ₂ O ₃	CeNO ₃ ·6H ₂ O y Fe (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O como precursores de óxidos	impregnación de humedad incipiente: 15% CeO ₂ , 2% FeO _x y 80-85% Al ₂ O ₃ en peso mezclado en una solución de etanol calentado a 50°C en un evaporador rotativo hasta secar y tratar con solución NH ₃ (10 mol/L) por 30 min, los nitratos e hidróxidos se calcinaron a 450 °C por 4 h.	
Catalizadores de carbón			
Catalizador de Pt soportado en carbono promovido por Na	Nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT), acetato de sodio, Pt (NH ₃) ₄ · (NO ₃) ₂	Oxidación MWCNT: Oxidación superficial con ácido nítrico al 70%, reflujo a 120 °C por 2 h (2h-CN), lavado y secado a 60 °C; Intercambio iónico metal alcalino recocado: suspensión de 2h-CN de acetato de sodio 1M, sometido a reflujo a 60°C por 24 h, lavado y secado a 60°C y calcinado de 2 a 4 h a 800°C; Impregnación de humedad incipiente: 1% peso de Pt, 0.02g de Pt (NH ₃) ₄ ·(NO ₃) ₂ depositados en 1.5 ml de agua desionizada agregada por goteo y secado a 60°C.	800-Na-2h-CN: 160m ² /g.
CeO ₂ /AC (carbón activado, AC)	Hexahidrato de nitrato de cerio.	Activación directa con vapor: AC preparada a partir de semillas de aceituna lavada con solución de H ₂ SO ₄ después se lavó con agua destilada hasta no detector sulfatos,	Tamaño de partícula de soporte de CA = 0.5–1 nm Tamaño de partícula de ceria = 2–4 nm.

		<p>por último, secado a 100°C por la noche;</p> <p>Impregnación (CeO₂/AC): se disuelve Ce (NO₃)₂·6H₂O en acetona y se agrega AC seco, se coloca en reposo por 3 días en un recipiente eliminando el exceso de solvente lentamente, se seca a 100°C por la noche, finalmente se calienta a 350°C elevando la temperatura a 5°C/hora.</p>	
Catalizadores nanoestructurados			
Cu/CA, Ni/CA y Cu-Ni/CA	<p>nitrate de cobre, nitrate de níquel y AC</p>	<p>Preparación de soporte AC: Se revolvió AC con etanol 10% en peso, se usó carboximetil celulosa (aglutinante), se mantuvo caliente y en reposo por 24 h, secado por 12 h a 80°C se pirolizó a 600°C por 3h;</p> <p>Impregnación de humedad incipiente: 20% en peso de (CuO+NiO), Cu/Ni molar de 2/1 y 1/2mezclado con granos de CA, secado en un evaporador rotatorio a 90°C por 12 h, calentado a 500°C por 3 h.</p>	<p>Cu/AC: S.A.= 419m²/g, tamaño de poro = 2.9 nm, tamaño partícula metálica = 25.4 nm;</p> <p>Ni/AC: S.A.= 417m²/g, Pore size= 2.8 nm, metal particle size = 22.3 nm;</p> <p>Cu-Ni (2:1) /AC: S.A.=415m²/g, Pore size = 3.1 nm, metal particle size = 13.7 nm;</p> <p>Cu-Ni (1:2)/AC: S.A.=434m²/g, Pore size = 2.9 nm, metal particle size = 13.2 nm.</p>
Mn-Cr/TiO ₂	<p>Nitrato de cromo, nitrato de manganeso, tiocianato de amonio (NH₄SCN), TiO₂ (82m²/g)→ [Mn(H₂O)₆]₃ [Cr(NCS)₆]₂. H₂O/TiO₂.</p>	<p>Coprecipitación: (Nitrato de cromo) / (nitrato de manganeso), en reposo por 6 h, secado a 120°C, calcinado a 600°C por 4h;</p> <p>Impregnación: en remojo por 6 h a 30°C, secado a 120°C y calcinado a 600°C por 4h;</p> <p>Deposición térmica: [Mn (H₂O)₆]₃ [Cr (NCS)₆]₂.H₂O/TiO₂ calcinado a 600°C por 4 h.</p>	<p>(CP) = 14.6 %Mn/9.7 %Cr atomico;</p> <p>(IMP) = 14.3%Mn/9.5%Cr atomico;</p> <p>(TD) = 14.3%Mn/10.1%Cr atomico.</p>
Metal modificado (M) (M= Cr,	<p>Nitratos de hierro (III), cromo, aluminio,</p>	<p>Coprecipitación: en reposo por 5 h, pH=5, secado a 90°C, calcinado a 400, 450 y 500 °C por 4 h a 5 °C/min.</p>	<p>Surface área: 55.7–199.1m²/g</p> <p>Particle size: 5.7–20.2 nm</p>

Al, Mn, Ce, Ni, Co y Cu) con cristales de ferrita Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -CuO	manganeso, cerio, níquel, cobalto y cobre; Nitratos de hierro (III), cromo y cobre	Coprecipitación: 88.8 % Fe ₂ O ₃ , 8.88 % Cr ₂ O ₃ , 2.32% CuO en peso; molaridad: 0,06, 0,12 y 0,24 M, pH: 7, 8, 9 y 10; temperatura de remojo: 40, 60 y 80 °C; tiempo reposo 0,5, 5 y 10 h; secado a 90 °C y calcinado a 400, 450 y 500 °C durante 4 h a 5 °C/min.	Particle size: 10–20 nm Surface área: 28.2–91.1m ² /g.
Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -CuO	Nitrato férrico, urea, sulfato ferroso, nitrato de cromo, nitrato de cobre.	Hidrólisis de urea modificada: 88.8% Fe ₂ O ₃ , 8.88% Cr ₂ O ₃ , 2.32% CuO en peso, relación molar Urea/Fe ³⁺ =12, temperatura y tiempo de reposo 40, 60, 80°C y 0.5, 5 10 h, secado a 90 °C, calcinado a 400, 450 y 500 °C por 4 h a 5 °C/min.	Tamaño promedio de cristales: < 15 nm Superficie: 57.58–119.48 m ² /g.
Pt/CeO ₂	Acetilacetato de platino (Ptacac)	Tecnología de deposición por pulverización reactiva (RSDT): nanopartículas Pt/xileno/acetona=3/1 Pt acac-0,6 mM/L, 62.5 % xileno, 21 % acetona y 16.5 % propano sin azufre en peso, calentado a 60°C; Suspensión de ceria: 1 % peso de ceria en agua desionizada, pH 5, ultra sonicación por 1 h, entrada de energía 200–250 kJ.	Platino: 1 % peso (0,5–2 nm) Ceria: 8–30 nm.
Pt/CeO ₂	Hidroxicarbonato de cerio (CHC), Pt (NH ₃) ₄ ·(NO ₃) ₂	Impregnación húmeda incipiente: 1 % Pt en peso en reposo entre 0 y 8 h, calcinado 400-700°C.	400 °C: S.A.= 136m ² /g; 500 °C: S.A.= 86m ² /g; 600 °C: S.A.= 24m ² /g; 700 °C: S.A.= 7m ² /g.
Au/CeO ₂ -M/Al ₂ O ₃ , M/Fe, Cu, Zn	HAuCl ₄ , nitratos de cerio, hierro (III), cobre y zinc, γ-alúmina en polvo.	Coprecipitación convencional (elaboración de soporte): Precursores salpicado en polvo de γ-alúmina en 50 ml de etanol, secado a 50°C, tratado con NH ₃ 10 M; se filtró, secó y calcinó a 500 °C por 4 h; 15 % peso de óxido mixto Ce-M, 2%peso óxido de metal dopante; Deposición de oro a través de DAE: carga final de 2% en peso de Au, tamizado y secado a 100°C posterior a la deposición de Au por último se calcino a 350°C por 4 h.	Au/Ce/Al: S.A.=197m ² /g, Tamaño cristal CeO ₂ = 5.5nm, Au/CeFe/Al: S.A.=184m ² /g, Tamaño cristal CeO ₂ = 5.6 nm Au/CeCu/Al: S.A.=175m ² /g, Tamaño cristal CeO ₂ = 7,3 nm Au/CeZn/Al: S.A.=181m ² /g, tamaño cristal CeO ₂ = 5.1 nm

Pd/Cu/ceria, Pd/CeO ₂ y Cu/CeO ₂	Nitrato de cerio, nitrato de cobre, acetato de cobre, cloruro de cobre	Electro spinning	2 % Pd, 10 % Cu y 88 % CeO ₂ en peso.
CeO ₂ y Cu/CeO ₂	nitrato de cerio, acetato de cobre	Electro spinning: jeringa de 5 ml, aguja de calibre 20, distancia de 9 cm, temperatura 25 °C, velocidad de flujo de 1 ml/h.	Diámetro promedio:124nm Tamaño promedio cristal: 10nm; CeO ₂ : SA = 78m ² /g, Cu/CeO ₂ : S.A. = 115m ² /g.

Tabla 12 Catalizadores WGS. Adaptado de [174]

Anexo 3: SALARIO PERSONAL ACARGO DE LA OPERACIÓN DE LA PLANTA

Ingeniero Especializado		
Concepto	%	Valor
Salario		\$4,709,064
Auxilio transporte		\$ 0
Salud	8.50%	\$ 400,270.44
Pensión	12%	\$ 565,087.68
ARL (clase 5)	6.690%	\$ 315,036.38
Parafiscal	9%	\$ 423,815.76
Prima	8%	\$ 376,725.12
Cesantías	8.33%	\$ 392,265.03
Intereses cesantías	1%	\$ 47,090.64
Vacaciones	4.17%	\$ 196,367.97
Dotación aproximada	5%	\$ 235,453.20
total		\$ 7,661,176.22

Tabla 13. Salario ingeniero especializado

Ingeniero		
Concepto	%	Valor
Salario mínimo		\$2,657,269
Auxilio transporte		\$ 0
Salud	8.50%	\$ 225,267
Pensión	12%	\$ 318,872.28
ARL (clase 5)	6.690%	\$ 177,771.30
Parafiscal	9%	\$ 239,154.21
Prima	8%	\$ 212,581.52
Cesantías	8.33%	\$ 221,305.51
Intereses cesantías	1%	\$ 26,572.69
Vacaciones	4.17%	\$ 110,808.12
Dotación aproximada	5%	\$ 132,863.45
total		\$ 4,323,110.94

Tabla 14 Salario ingeniero

Técnico auxiliar		
Concepto	%	Valor
Salario mínimo		\$1,379,396
Auxilio transporte		\$ 117,172
Salud	8.50%	\$117,248.66
Pensión	12%	\$ 165,527.52
ARL (clase 5)	6.690%	\$ 92,281.59
Parafiscal	9%	\$ 124,145.64
Prima	8%	\$ 110,351.68
Cesantías	8.33%	\$ 114,903.69
Intereses cesantías	1%	\$ 13,793.96
Vacaciones	4.17%	\$ 57,520.81
Dotación aproximada	5%	\$ 69,969.80
TOTAL		\$ 2,361,311.35

Tabla 15. Salario técnico

Anexo 4: ESTUDIO FINANCIERO

FLUJO DE CAJA PRIMER AÑO

descripción/periodo	ene-22	feb-22	mar-22	abr-22	may-22	jun-22	jul-22	ago-22	sep-22	oct-22	nov-22	dic-22
saldo inicial	\$ 0.00	\$ 15,470.37	\$ 30,680.90	\$ 45,631.06	\$ 60,320.33	\$ 74,748.20	\$ 88,914.14	\$ 102,817.63	\$ 116,458.13	\$ 129,835.14	\$ 142,948.11	\$ 155,796.52
ingresos												
ventas	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26
otros	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00	\$ 0.00
total ingresos	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26	\$ 199,352.26
egresos												
Costos fijos	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48	\$ 39,006.48
costo suministro de gas	\$ 91,991.07	\$ 92,175.05	\$ 92,359.40	\$ 92,544.12	\$ 92,729.21	\$ 92,914.66	\$ 93,100.49	\$ 93,286.69	\$ 93,473.27	\$ 93,660.21	\$ 93,847.53	\$ 94,035.23
costo suministro de agua	\$ 393.49	\$ 394.28	\$ 395.07	\$ 395.86	\$ 396.65	\$ 397.45	\$ 398.24	\$ 399.04	\$ 399.83	\$ 400.63	\$ 401.44	\$ 402.24
costo suministro de electricidad	\$ 37,537.81	\$ 37,612.89	\$ 37,688.11	\$ 37,763.49	\$ 37,839.02	\$ 37,914.70	\$ 37,990.53	\$ 38,066.51	\$ 38,142.64	\$ 38,218.92	\$ 38,295.36	\$ 38,371.95
personal	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21	\$ 5,316.21
otros gastos	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00	\$ 1,500.00
impuesto al carbón	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82	\$ 8,136.82
total egresos	\$ 183,881.89	\$ 184,141.73	\$ 184,402.10	\$ 184,662.98	\$ 184,924.39	\$ 185,186.32	\$ 185,448.77	\$ 185,711.75	\$ 185,975.26	\$ 186,239.29	\$ 186,503.85	\$ 186,768.94
saldo final en caja	\$ 15,470.37	\$ 30,680.90	\$ 45,631.06	\$ 60,320.33	\$ 74,748.20	\$ 88,914.14	\$ 102,817.63	\$ 116,458.13	\$ 129,835.14	\$ 142,948.11	\$ 155,796.52	\$ 168,379.84

Tabla 16. Flujo de caja primer año

TABLA VPN

años	Producción (cuota) anual	producción anual acumulada	saldo actualizado	saldo actualizado acumulado (VPN)
0	-\$ 11,143,768.20	-\$ 11,143,768.20	-\$ 11,143,768.20	-\$ 11,143,768.20
1	\$ 168,379.84	\$ 168,379.84	\$ 140,839.99	-\$ 11,002,928.21
2	\$ 174,593.06	\$ 342,972.90	\$ 122,151.48	-\$ 10,880,776.72
3	\$ 181,035.54	\$ 524,008.44	\$ 105,942.82	-\$ 10,774,833.91
4	\$ 187,715.75	\$ 711,724.20	\$ 91,884.93	-\$ 10,682,948.98
5	\$ 194,642.47	\$ 906,366.66	\$ 79,692.42	-\$ 10,603,256.56
6	\$ 201,824.77	\$ 1,108,191.43	\$ 69,117.78	-\$ 10,534,138.77
7	\$ 209,272.11	\$ 1,317,463.54	\$ 59,946.33	-\$ 10,474,192.45
8	\$ 216,994.25	\$ 1,534,457.79	\$ 51,991.86	-\$ 10,422,200.59
9	\$ 225,001.33	\$ 1,759,459.12	\$ 45,092.89	-\$ 10,377,107.70
10	\$ 233,303.88	\$ 1,992,763.01	\$ 39,109.37	-\$ 10,337,998.32
11	\$ 241,912.80	\$ 2,234,675.80	\$ 33,919.83	-\$ 10,304,078.50
12	\$ 250,839.38	\$ 2,485,515.18	\$ 29,418.90	-\$ 10,274,659.60
13	\$ 260,095.35	\$ 2,745,610.53	\$ 25,515.21	-\$ 10,249,144.39
14	\$ 269,692.87	\$ 3,015,303.41	\$ 22,129.52	-\$ 10,227,014.88
15	\$ 279,644.54	\$ 3,294,947.94	\$ 19,193.08	-\$ 10,207,821.80
16	\$ 289,963.42	\$ 3,584,911.36	\$ 16,646.29	-\$ 10,191,175.51
17	\$ 300,663.07	\$ 3,885,574.44	\$ 14,437.44	-\$ 10,176,738.07
18	\$ 311,757.54	\$ 4,197,331.98	\$ 12,521.69	-\$ 10,164,216.38
19	\$ 323,261.39	\$ 4,520,593.37	\$ 10,860.15	-\$ 10,153,356.23
20	\$ 335,189.74	\$ 4,855,783.10	\$ 9,419.08	-\$ 10,143,937.15
21	\$ 347,558.24	\$ 5,203,341.34	\$ 8,169.23	-\$ 10,135,767.92
22	\$ 360,383.14	\$ 5,563,724.48	\$ 7,085.23	-\$ 10,128,682.68
23	\$ 373,681.28	\$ 5,937,405.76	\$ 6,145.07	-\$ 10,122,537.62
24	\$ 387,470.11	\$ 6,324,875.87	\$ 5,329.66	-\$ 10,117,207.95
25	\$ 401,767.76	\$ 6,726,643.63	\$ 4,622.45	-\$ 10,112,585.50

Tabla 17. Comportamiento del VPN a lo largo del proyecto

	Precio de venta \$ 2.4118 usd/Kg H ₂ \$ 0.2167735 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 2.5 usd/Kg H ₂ \$ 0.2247 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 3 usd/Kg H ₂ \$ 0.2696 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 3.5 usd/Kg H ₂ \$ 0.3146 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 4 usd/Kg H ₂ \$ 0.3595 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 4.5 usd/Kg H ₂ \$ 0.4045 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 5 usd/Kg H ₂ \$ 0.4493978 usd/Nm ³ H ₂
994500 Nm ³ H ₂ (10 horas*30 días)	-\$ 10,022,616.63	-\$ 9,443,384.43	-\$ 6,158,935.59	-\$ 2,874,486.76	\$ 409,962.07	\$ 3,694,410.91	\$ 6,978,859.74
1292850 Nm ³ /H ₂ (13 horas*30 días)	-\$ 8,651,964.95	-\$ 7,898,963.09	-\$ 3,629,179.61	\$ 640,603.87	\$ 4,910,387.36	\$ 9,180,170.84	\$ 13,449,954.32
1591200 Nm ³ /H ₂ (16 horas*30 días)	-\$ 7,711,069.06	-\$ 6,784,297.54	-\$ 1,529,179.41	\$ 3,725,938.72	\$ 8,981,056.86	\$ 14,236,174.99	\$ 19,491,293.12
1889550 Nm ³ /H ₂ (19 horas*30 días)	-\$ 6,340,417.39	-\$ 5,239,876.21	\$ 1,000,576.57	\$ 7,241,029.36	\$ 13,481,482.14	\$ 19,721,934.92	\$ 25,962,387.71
2187900 Nm ³ /H ₂ (22 horas*30 días)	-\$ 4,969,765.71	-\$ 3,695,454.88	\$ 3,530,332.56	\$ 10,756,119.99	\$ 17,981,907.42	\$ 25,207,694.86	\$ 32,433,482.29
2386800 Nm ³ /H ₂ (24 horas*30 días)	-\$ 4,055,997.93	-\$ 2,665,840.65	\$ 5,216,836.55	\$ 13,099,513.75	\$ 20,982,190.95	\$ 28,864,868.15	\$ 36,747,545.35

Tabla 18. Comportamiento utilidad del proyecto cuando se modifica la producción y el precio de venta del hidrogeno con relación dólar americano a peso colombiano de 1 a 4000.

	Precio de venta \$ 2.0124 usd/Kg H ₂ \$ 0.18087 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 2.5 usd/Kg H ₂ \$ 0.2247 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 3 usd/Kg H ₂ \$ 0.2696 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 3.5 usd/Kg H ₂ \$ 0.3146 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 4 usd/Kg H ₂ \$ 0.3595 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 4.5 usd/Kg H ₂ \$ 0.4045 usd/Nm ³ H ₂	Precio de venta \$ 5 usd/Kg H ₂ \$ 0.4493978 usd/Nm ³ H ₂
994500 Nm ³ H ₂ (10 horas*30 días)	-\$ 10,220,548.16	-\$ 7,017,453.95	-\$ 3,733,005.12	-\$ 448,556.28	\$ 2,835,892.55	\$ 6,120,341.38	\$ 9,404,790.22
1292850 Nm ³ /H ₂ (13 horas*30 días)	-\$ 8,960,604.70	-\$ 4,796,582.23	-\$ 526,798.75	\$ 3,742,984.73	\$ 8,012,768.22	\$ 12,282,551.70	\$ 16,552,335.18
1591200 Nm ³ /H ₂ (16 horas*30 días)	-\$ 8,044,465.87	-\$ 2,919,515.14	\$ 2,335,602.99	\$ 7,590,721.13	\$ 12,845,839.26	\$ 18,100,957.39	\$ 23,356,075.53
1889550 Nm ³ /H ₂ (19 horas*30 días)	-\$ 6,784,522.42	-\$ 698,643.42	\$ 5,541,809.36	\$ 11,782,262.14	\$ 18,022,714.93	\$ 24,263,167.71	\$ 30,503,620.49
2187900 Nm ³ /H ₂ (22 horas*30 días)	-\$ 5,524,578.96	\$ 1,522,228.29	\$ 8,748,015.73	\$ 15,973,803.16	\$ 23,199,590.59	\$ 30,425,378.03	\$ 37,651,165.46
2386800 Nm ³ /H ₂ (24 horas*30 días)	-\$ 4,684,616.66	\$ 3,002,809.44	\$ 10,885,486.64	\$ 18,768,163.84	\$ 26,650,841.04	\$ 34,533,518.24	\$ 42,416,195.44

Tabla 19. Comportamiento utilidad del proyecto cuando se modifica la producción y el precio de venta del hidrogeno con una relación dólar americano a peso colombiano de 1 a 5000

