



Seguridad Tecnologías del Hidrógeno

Curso Postgrado **URUGUAY**

CAP-2024

SEGURIDAD H2

aprea.infovia@gmail.com

Safety
Hydrogen Technologies



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

José Luis APREA

FEBRERO 2024



Seguridad Tecnologías del Hidrógeno

La reproducción total o parcial de este curso exige que se citen las fuentes

IMPORTANTE

Este curso fue preparado por el autor con fines educativos para contribuir a la formación de los interesados y no otorga ninguna garantía, expresa o implícita, ni asume ninguna responsabilidad legal por la exactitud, integridad o utilidad de cualquier información, aparato, producto o proceso divulgado, o declara que su uso no infringiría los derechos de propiedad privada. La referencia en este documento a cualquier producto, proceso o servicio comercial específico por nombre comercial, marca comercial, fabricante o de otro modo no constituye ni implica necesariamente su respaldo, recomendación o favorecimiento por parte del autor o de las instituciones citadas. Ninguna afirmación debe ser considerada como una recomendación comercial ni compromiso por parte del autor. El análisis del presente Informe, sus resultados e implicancias revisten el carácter de sugerencias técnicas especializadas ante un requerimiento específico. No representan compromiso para el autor o las instituciones a las cuales este pertenece, ni relevan a la firma, organismo o consorcio convocante de las responsabilidades legales en materia de seguridad de las instalaciones y de las personas.

Safety
Hydrogen Technologies



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

José Luis APREA

FEBRERO 2024

CONTENIDO

- DÍA **1**
1. INTRODUCCIÓN - MÉTODOS DE PRODUCCIÓN - DEMANDA
 2. REFORMADO - ELECTRÓLISIS - OTROS MÉTODOS
 3. APLICACIONES - TENDENCIAS

FEBRERO 2024	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi
14:00 – 18:00 Hs	26	27	28	29	01

- DÍA **2**
1. INTRO - PROPIEDADES. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTO
 2. IDENTIFICACIÓN DE RIESGOS - EXPLOSIÓN Y DETONACIÓN
 3. PÉRDIDAS Y SISTEMAS DE DETECCIÓN

FEBRERO 2024	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi
14:00 – 18:00 Hs	26	27	28	29	01

CONTENIDO

DÍA **3**

1. ASPECTOS NORMATIVOS - NORMAS DE CALIDAD - ISO 14687
2. ASPECTOS NORMATIVOS - NORMAS DE SEGURIDAD - ISO TR15916
3. OTROS DOCUMENTOS NORMATIVOS

FEBRERO 2024	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi
14:00 – 18:00 Hs	26	27	28	29	01

DÍA **4**

1. ANÁLISIS DE CASOS PRÁCTICOS. GUÍAS DE DISEÑO Y RECOMENDACIONES
2. INCIDENTES - ANÁLISIS DE RIESGOS Y PREVENCIÓN DE ACCIDENTES
3. CONCLUSIONES - Q & A

MARZO 2024	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi
14:00 – 18:00 Hs	26	27	28	29	01

OBJETIVOS

- 1 Obtener a través de la capacitación el conocimiento básico de los procesos de producción del hidrógeno y sus aplicaciones
- 2 Identificar el hidrógeno y sus propiedades, especialmente las relacionadas con la seguridad, para poder reconocer los principales riesgos y asegurar la prevención de los mismos.
- 3 Brindar los conocimientos necesarios para considerar los aspectos de seguridad en diferentes tipos de proyectos de investigación y desarrollo.
- 4 Conocer las principales normas relacionadas con el hidrógeno e ilustrar mediante el estudio de casos y recomendaciones los aspectos y medidas de seguridad que deben contemplarse en la operación de sistemas del hidrógeno y en su eventual diseño.



Seguridad Tecnologías del Hidrógeno

SEGURIDAD

CAP-01

- 1. INTRODUCCIÓN - MÉTODOS DE PRODUCCIÓN - DEMANDA**
- 2. REFORMADO - ELECTRÓLISIS - OTROS MÉTODOS**
- 3. APLICACIONES - TENDENCIAS**

CAP-02

- 1. INTRODUCCIÓN - PROPIEDADES. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTO**
- 2. IDENTIFICACIÓN DE RIESGOS - EXPLOSIÓN Y DETONACIÓN**
- 3. PÉRDIDAS Y SISTEMAS DE DETECCIÓN**

CAP-03

- 1. ASPECTOS NORMATIVOS - NORMAS DE CALIDAD - ISO 14687**
- 2. ASPECTOS NORMATIVOS - NORMAS DE SEGURIDAD - ISO TR 15916**
- 3. OTROS DOCUMENTOS NORMATIVOS**

CAP-04

- 1. ANÁLISIS DE CASOS PRÁCTICOS. GUÍAS DE DISEÑO Y RECOMENDACIONES**
- 2. INCIDENTES - ANÁLISIS DE RIESGOS Y PREVENCIÓN DE ACCIDENTES**
- 3. CONCLUSIONES - Q & A**





Comisión Nacional de Energía Atómica

Seguridad Tecnologías del Hidrógeno



Curso Postgrado
URUGUAY

1CAP-2024

1

H2 PRODUCTION

aprea.infovia@gmail.com

Safety
Hydrogen Technologies



FACULTAD DE INGENIERÍA

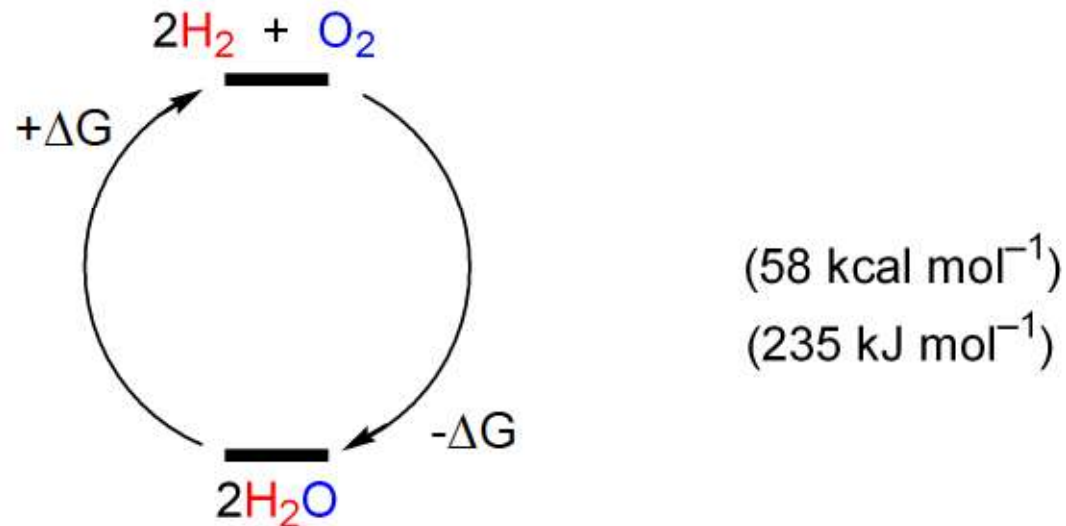


UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

José Luis APREA
FEBRERO 2024

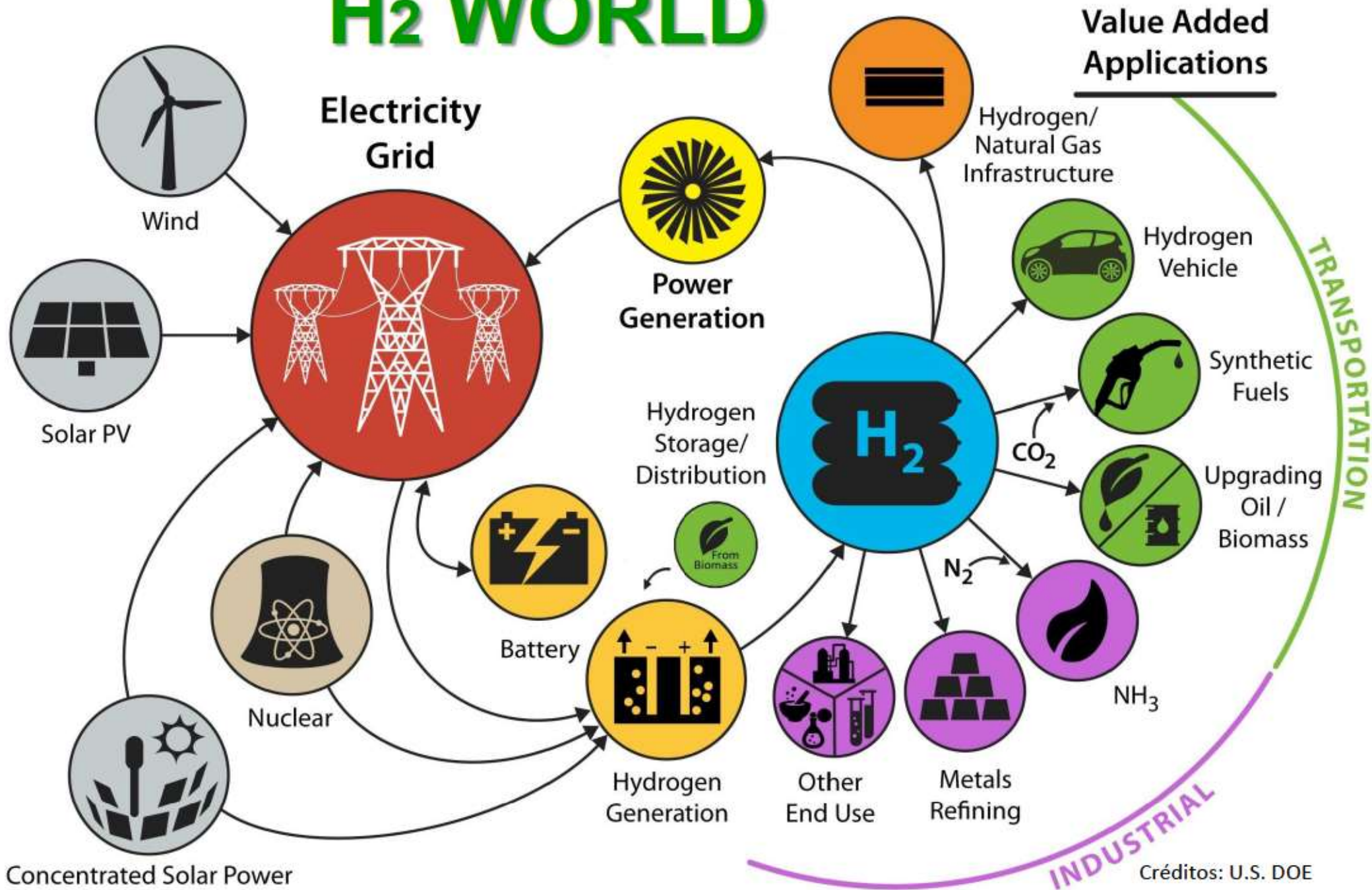
HIDRÓGENO

Un vector energético ideal



- Puede ser almacenado, transportado y utilizado
- Se puede obtener de múltiples fuentes
- Es sustentable si se obtiene de fuentes renovables

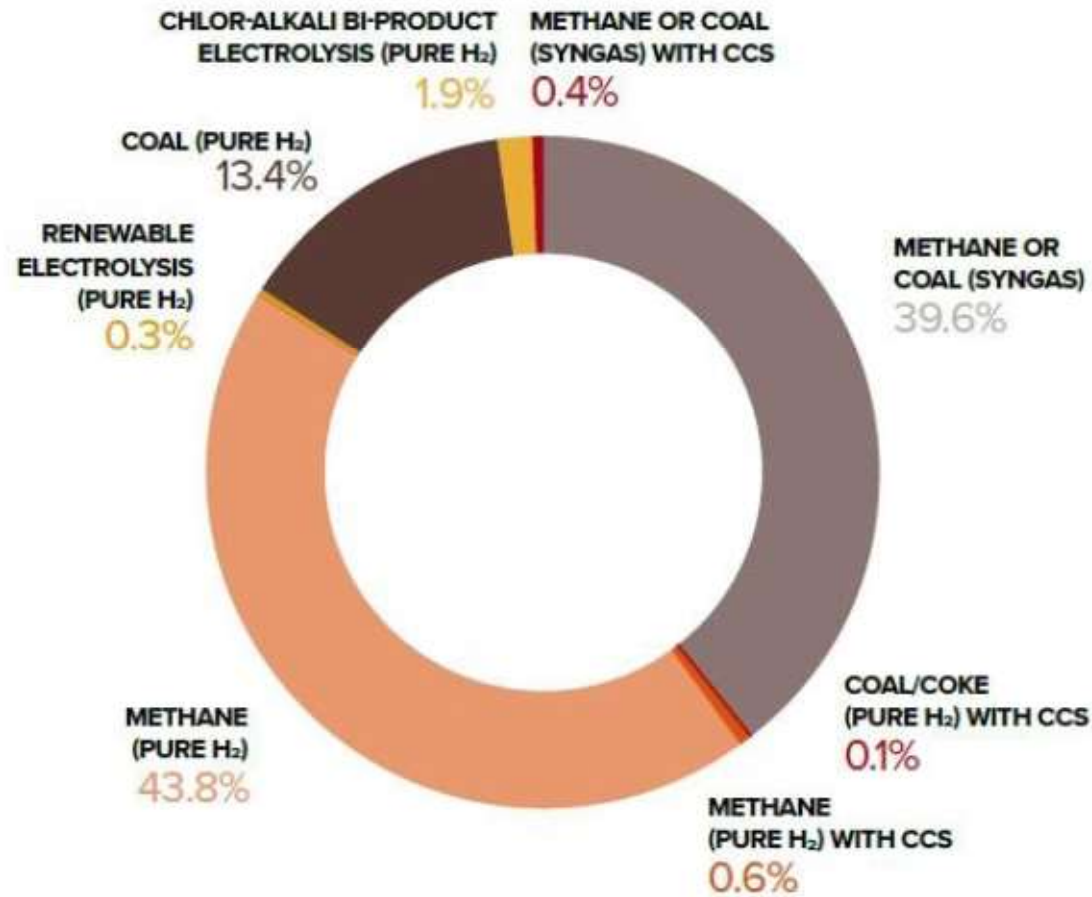
H₂ WORLD



Situaciones plantas reales



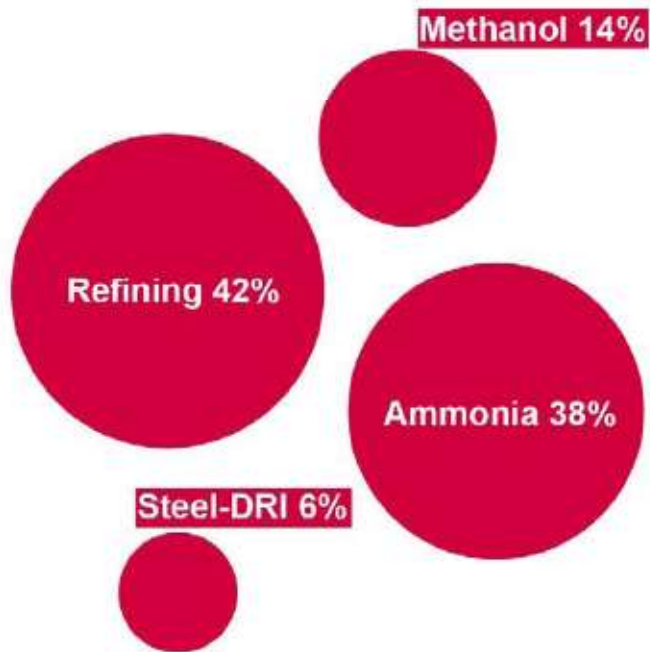
Hydrogen Production



GLOBAL 2022

H2 Demand & Supply

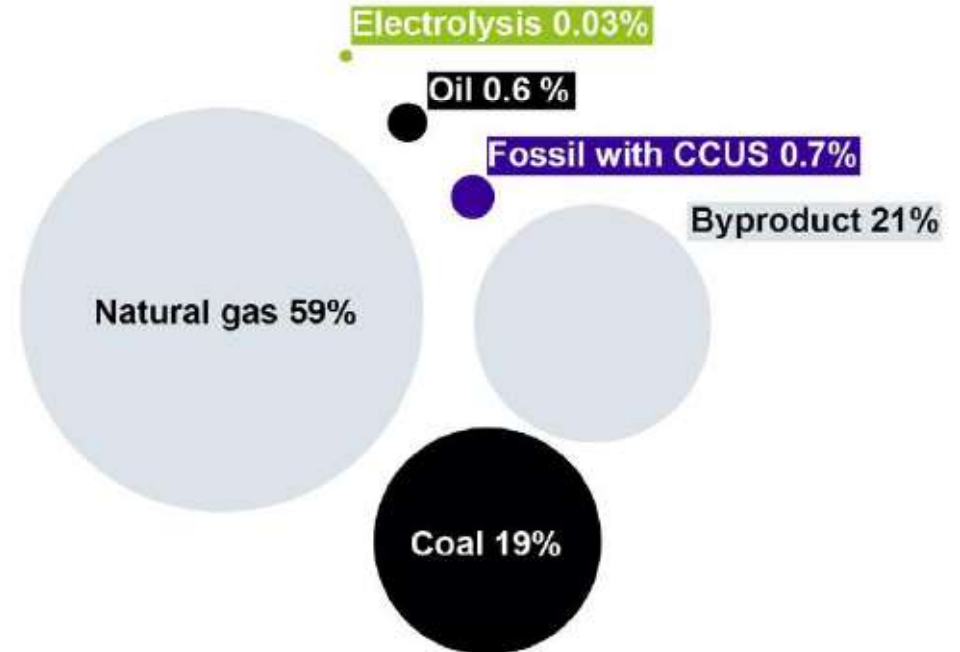
A
Hydrogen demand



Source: Authors based on (IEA, 2021c, 2021b, 2021d)

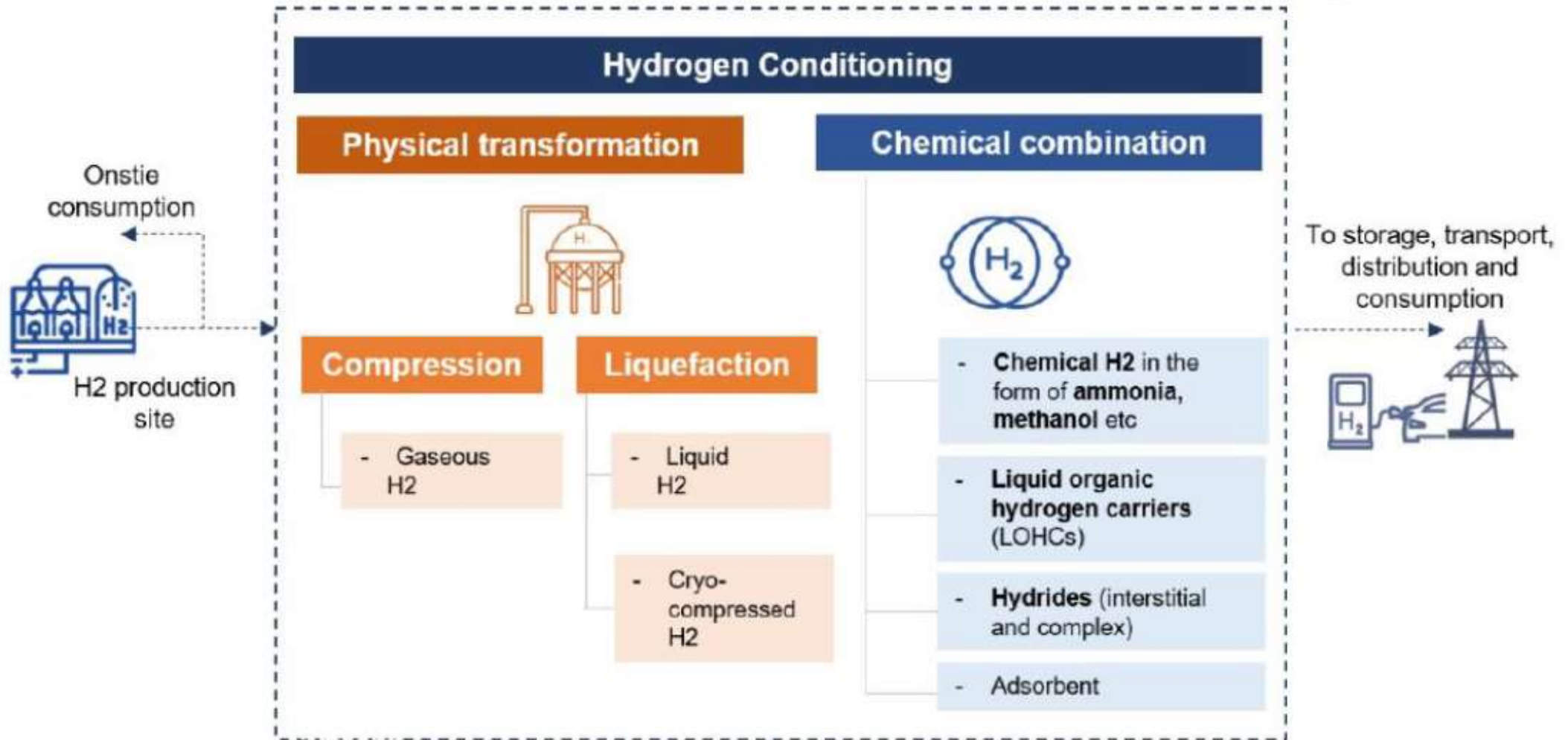
B
Hydrogen supply

● Grey H₂ ● Black H₂ ● Blue H₂ ● Green H₂



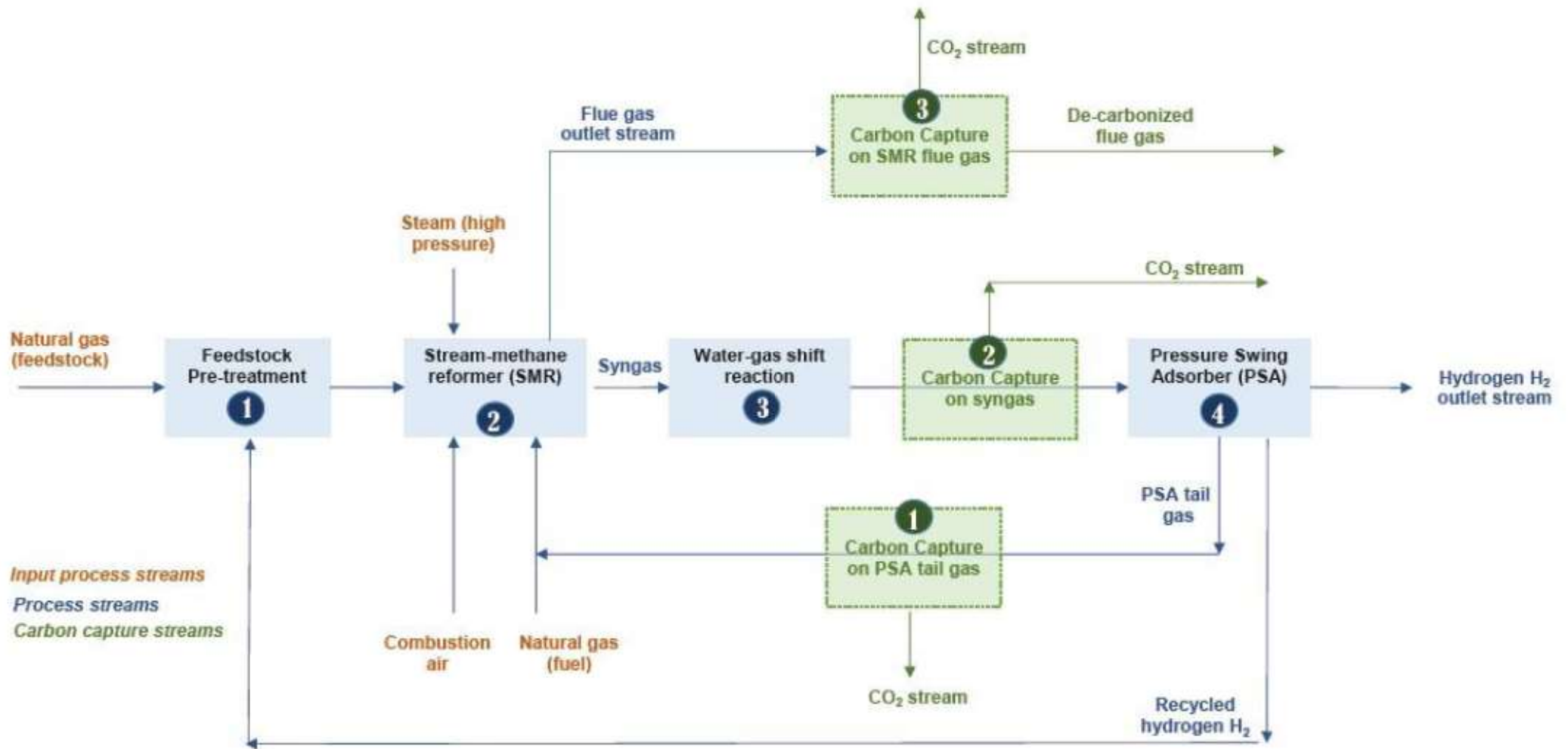
GLOBAL IEA 2021

Hydrogen Conditioning



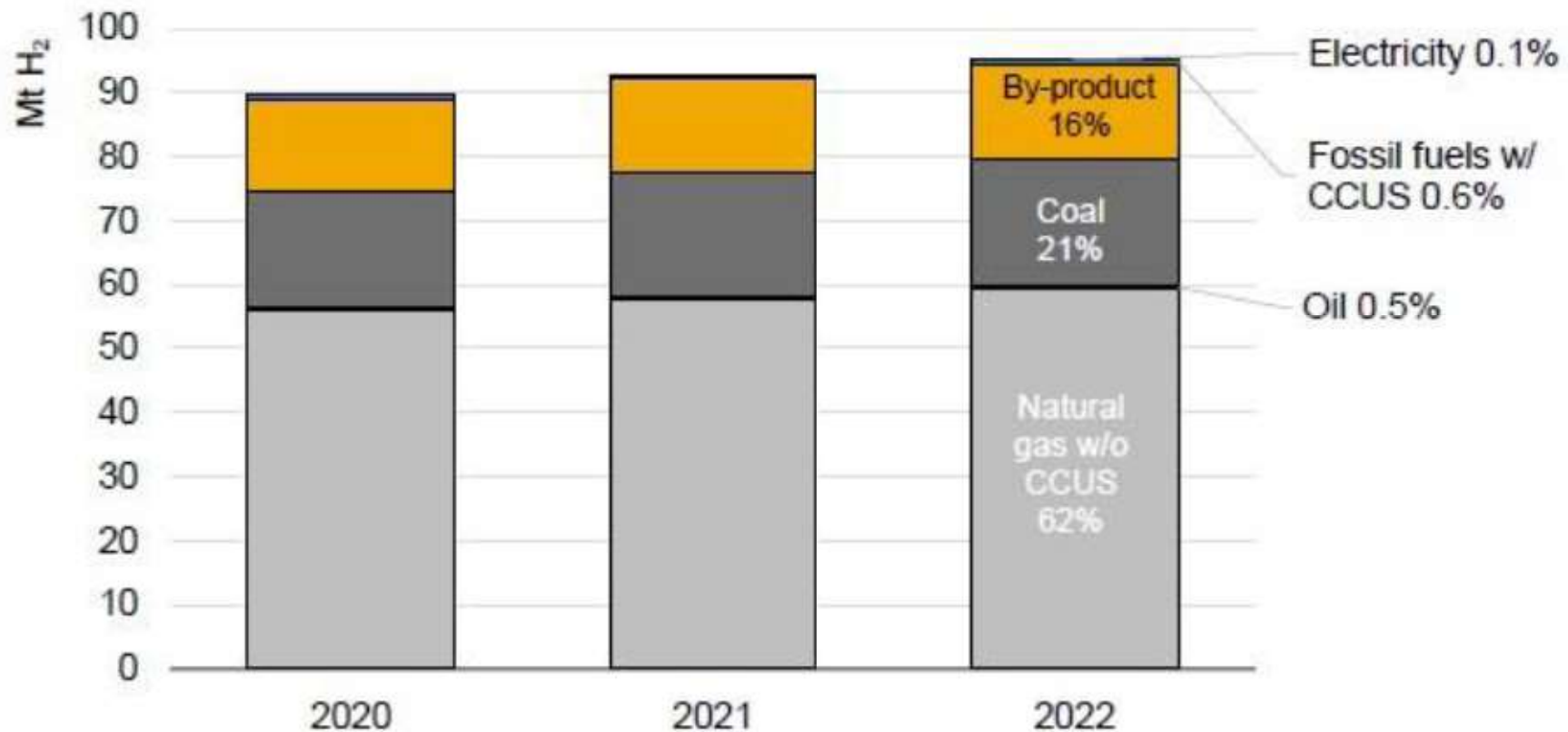
Source: GS - USA Department of Energy

SMR + CCUS



Source: Company data, Goldman Sachs Global Investment Research

Hydrogen Routes



Source: GS - USA Department of Energy
GLOBAL 2022

GENERACIÓN EE

Tecnología	Mineral	Contenido (Kg/MW)	
SOLAR	Cobre	2850	
WIND		ONSHORE	OFFSHORE
	Cobre	2900	8000
	Zinc	5500	5500
	Manganeso	780	780
	Cromo	500	500
	Tierras raras	40	220
	Molibdeno	115	115

IEA 2021

Critical Materials

ELECTRÓLISIS

Tecnología	Mineral	Contenido (Kg/MW)
Alcalina	Níquel	800 a 1000
	Zirconio	100
PEM	Platino	0,3
	Iridio	0,7
SOEC	Níquel	150-200
	Zirconio	40
	Lantano	30
	Ytrio	< 5

Steam Reforming



CRÉDITOS: LINDE Tech

ASPECTOS DE SEGURIDAD RELEVANTES

Process Chemistry

Hydrogen by reforming - Aprea



CO Shifting



Hydrogen by Dry reforming



Methanol Reforming



Process Chemistry

Hydrogen by reforming - Aprea

Hc Generic



Methanol Reforming



Ethanol Reforming



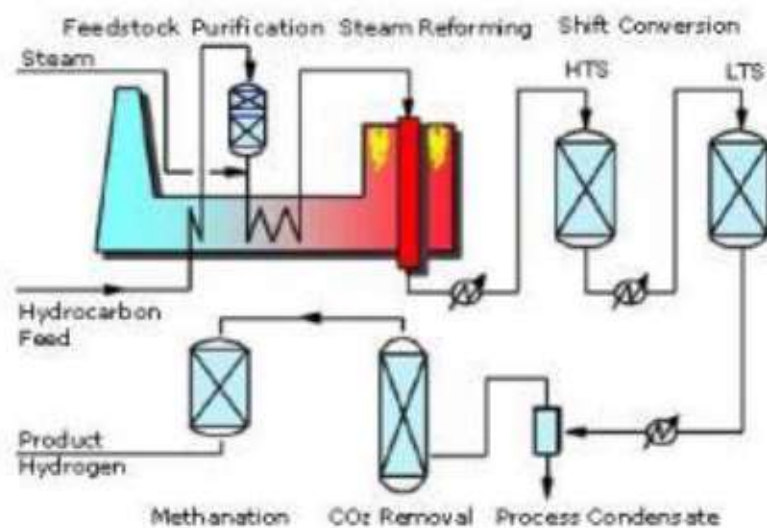
Bio Diesel Reforming



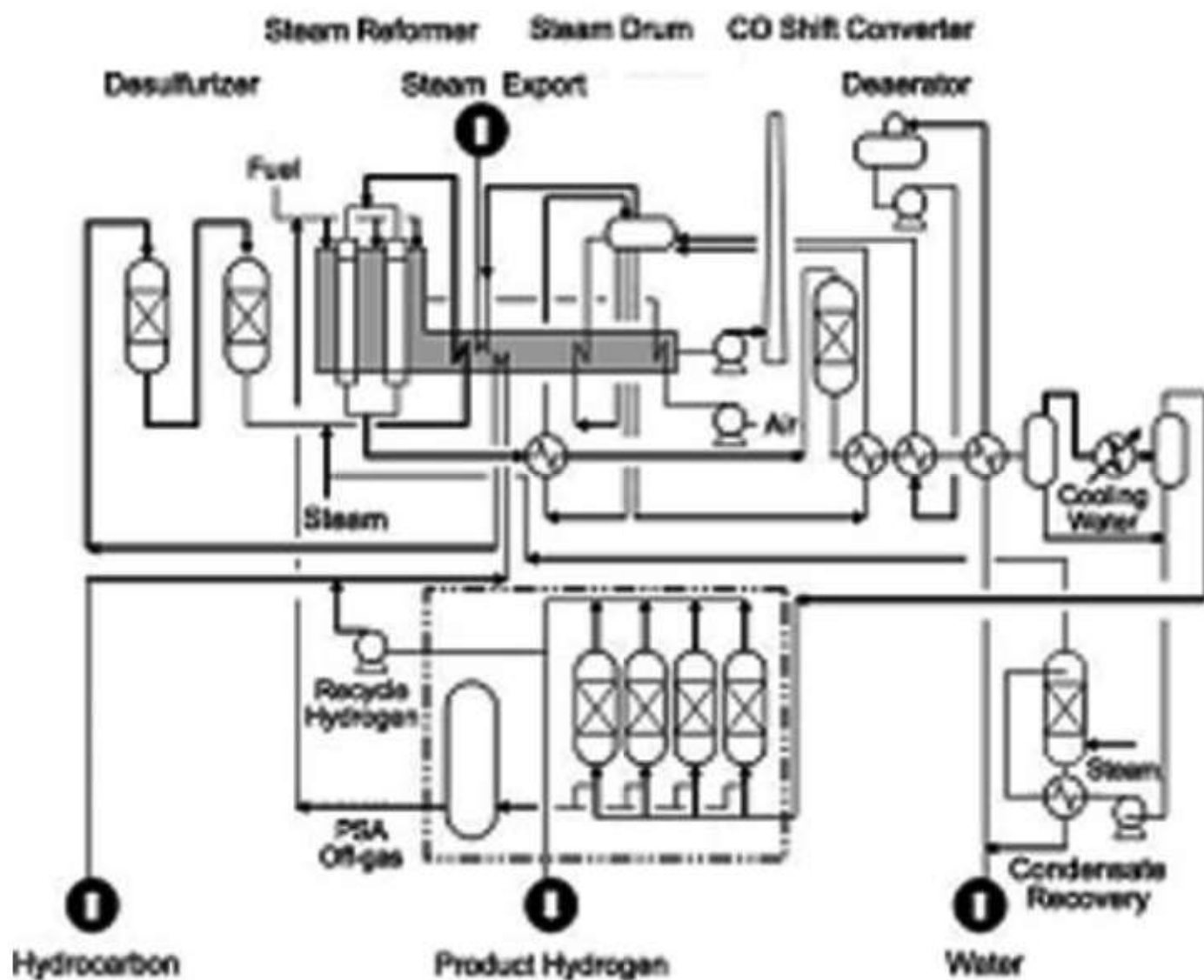
Reforming con vapor



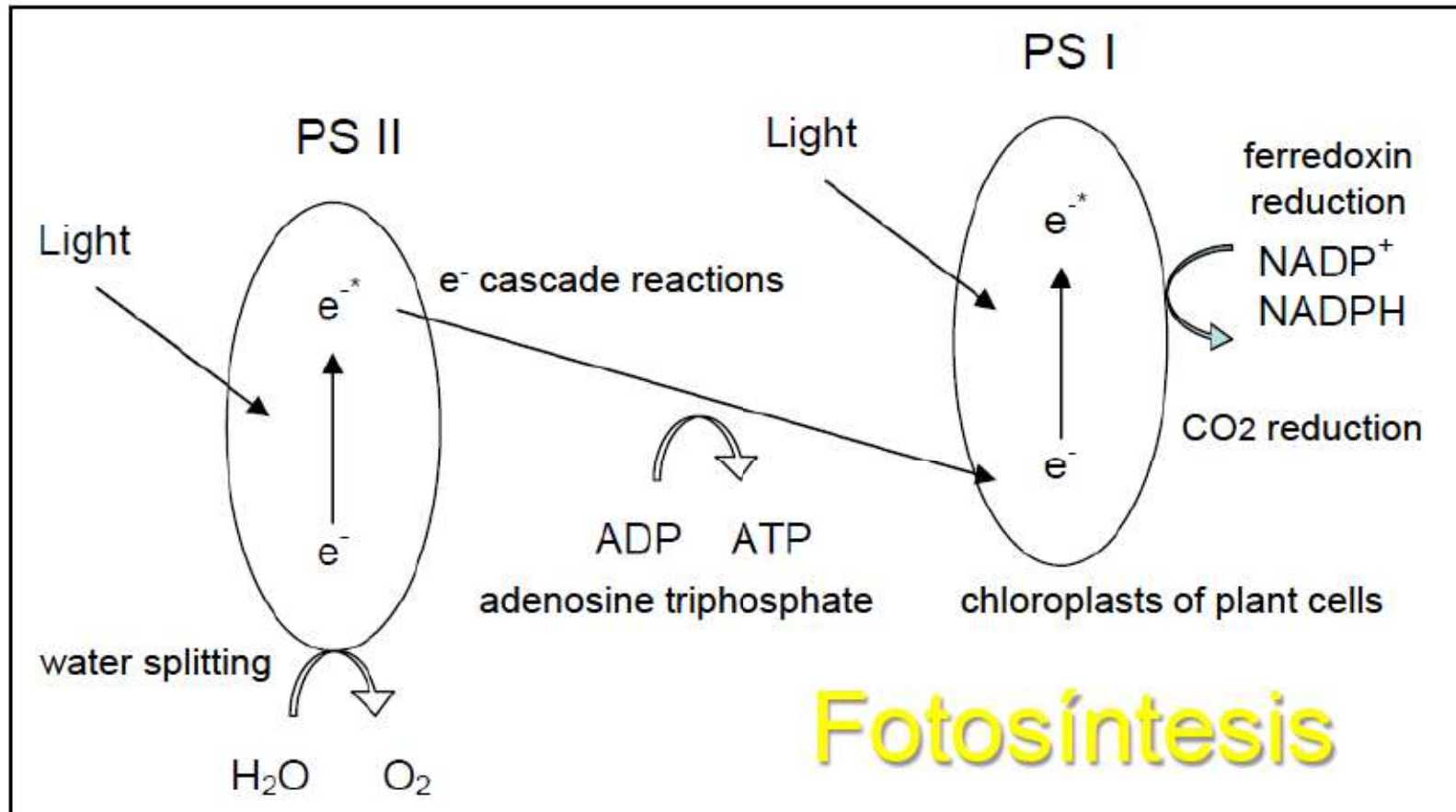
Tecnología de la industria de procesos con larga trayectoria y madurez pero principalmente basada en combustibles fósiles.



SMR to Hydrogen



Biofotólisis Directa

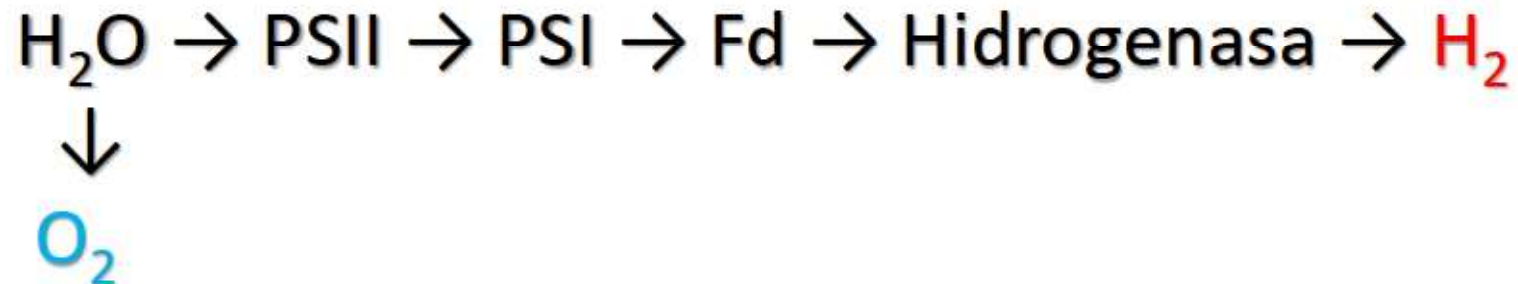


En las plantas fotosintéticas, el NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato hidrógeno) y el ATP se utilizan para reducir el CO_2 e impulsar los procesos de reacción para formar hexosas y otros materiales orgánicos. Las plantas carecen de la enzima hidrogenasa, presente en las algas verdes y las cianobacterias, que puede catalizar la reducción de protones a H_2 en condiciones específicas.

Biofotólisis Directa



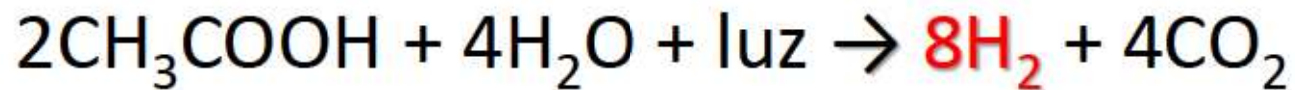
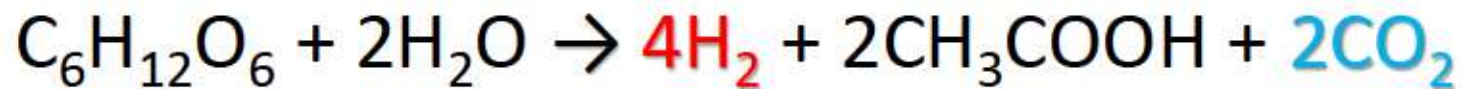
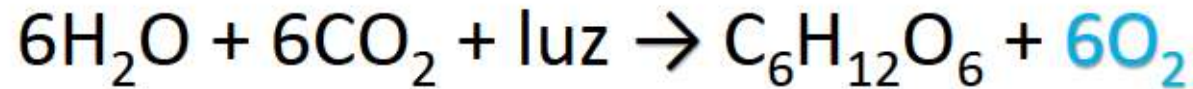
La biofotólisis directa utiliza el sistema fotosintético de las microalgas para transformar la energía solar en energía química necesaria para el craqueo de la molécula de agua y producir hidrógeno.



Los microorganismos especializados como las algas *Chlamydomonas reinhardtii* y *Anabaena sp.* se utilizan para la generación de iones de oxígeno e hidrógeno y microalgas como las **algas verdes** o las **cianobacterias** para la producción de hidrógeno.

La biofotólisis directa se encuentra en una etapa temprana de desarrollo con bajas eficiencias. (5 - 7%)

Biofotólisis Indirecta



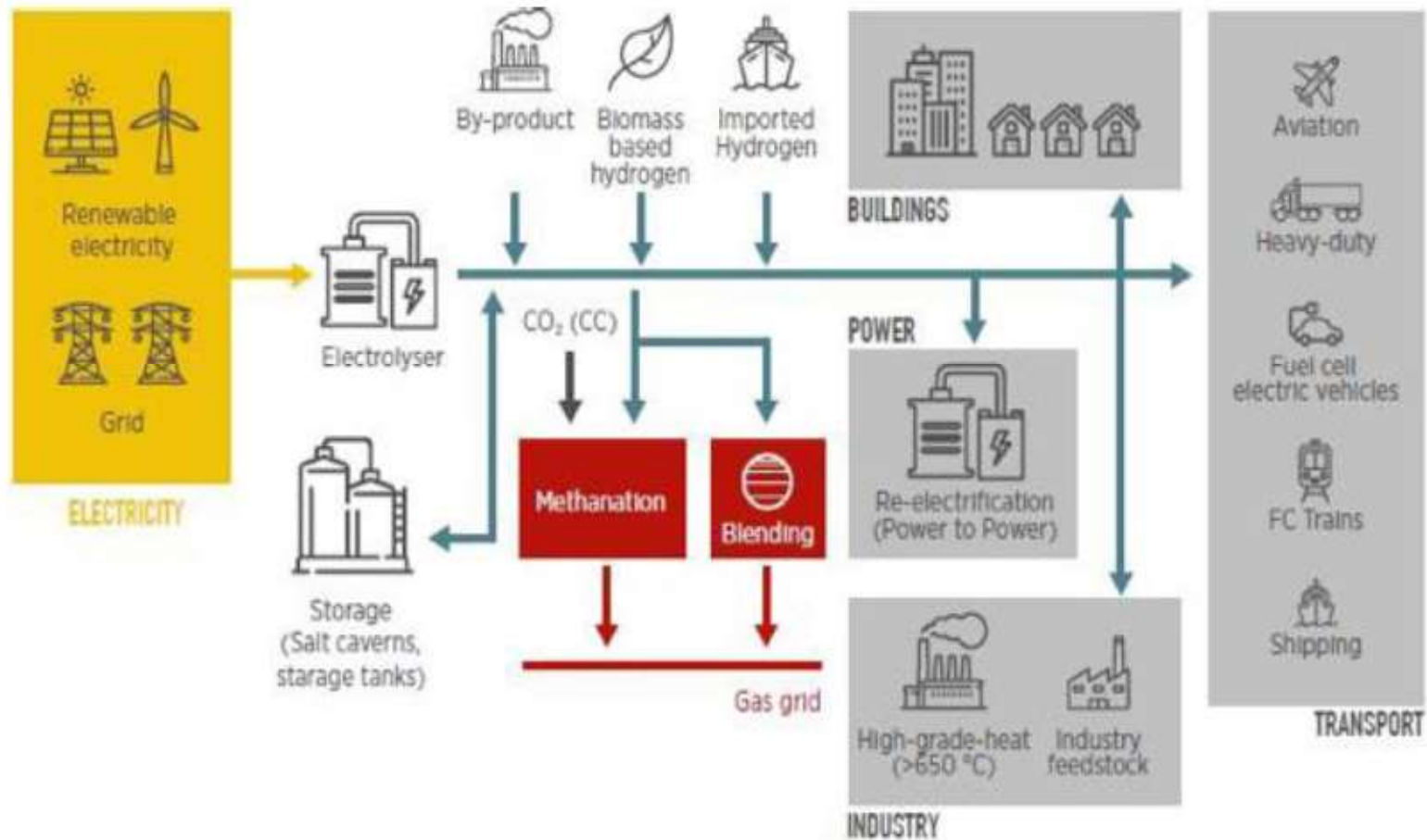
La reacción completa es la siguiente:



Un proceso biológico que puede producir hidrógeno a partir del agua mediante la fotosíntesis de *microalgas* y *cianobacterias* para convertir la energía solar en energía química en forma de hidrógeno a través de cuatro pasos:

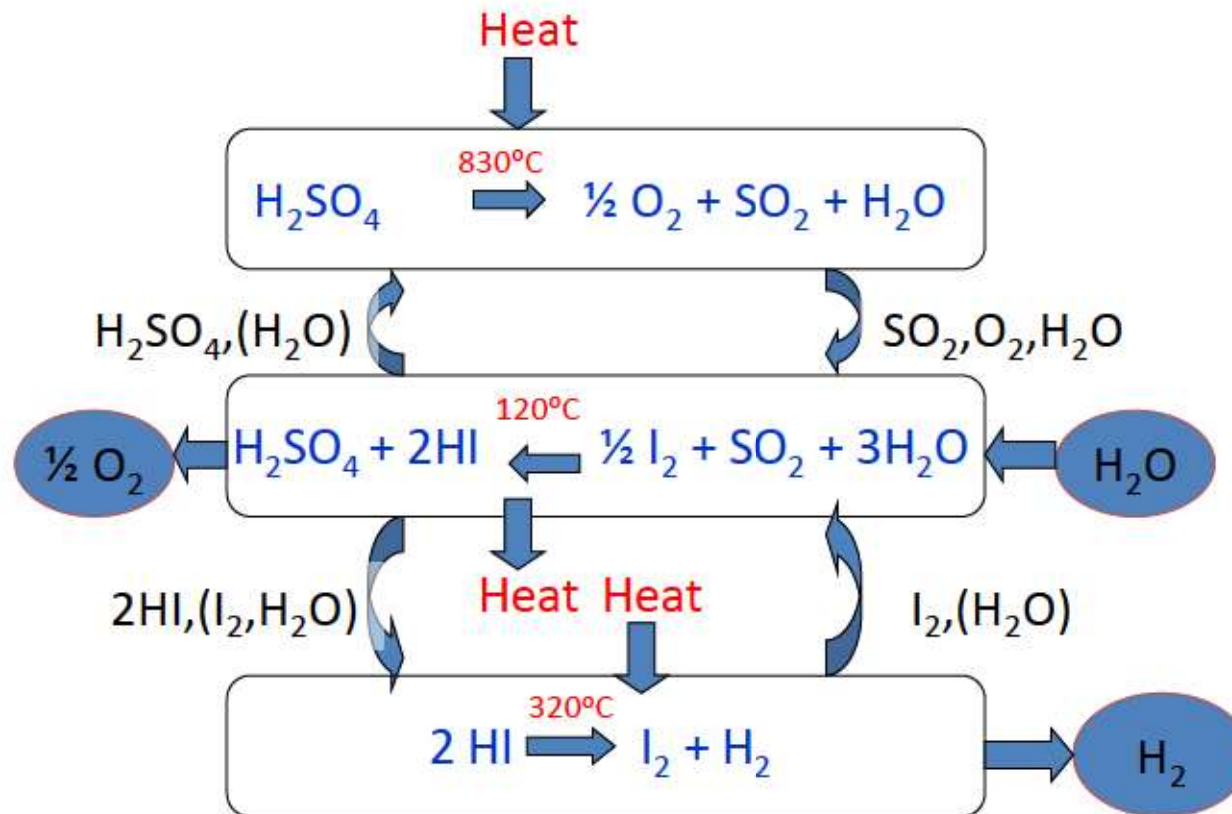
- I. Producción de biomasa por fotosíntesis
- II. Concentración de biomasa
- III. Fermentación aeróbica oscura para producir 4 moles de H₂ + 2 moles de acetato.
- IV. Conversión de 2 moles de acetato en hidrógeno.

Hydrogen Routes Scenarios



Producción de Hidrógeno - Nuclear

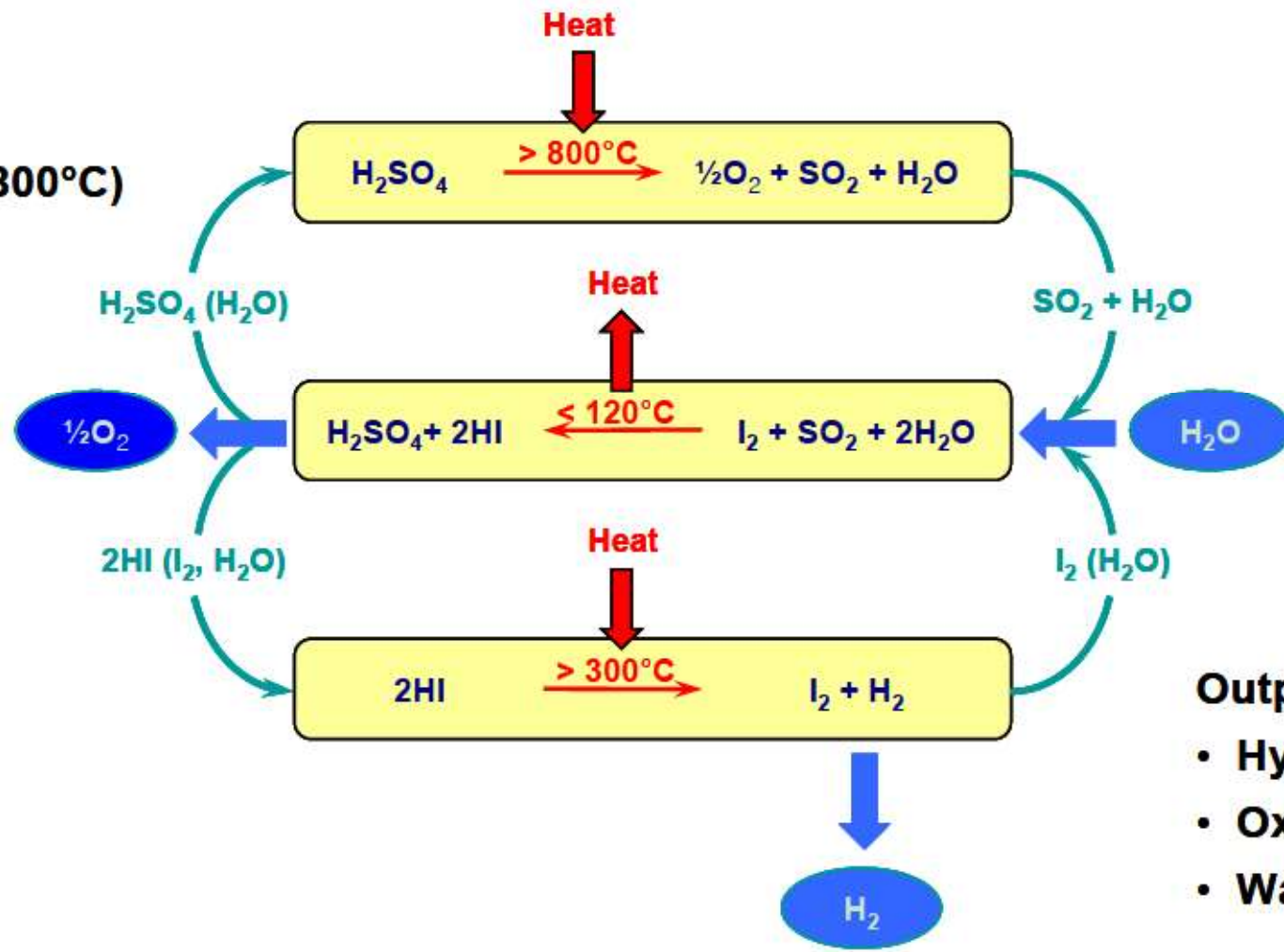
- Los Ciclos Termoquímicos convierten agua en hidrógeno empleando el calor de un reactor nuclear (S-I, Ca-Br-Fe, Cu-Cl, Zn-O)



Sulfur-Iodine (SI) Thermochemical Cycle

Inputs:

- Water
- Heat ($>800^{\circ}\text{C}$)



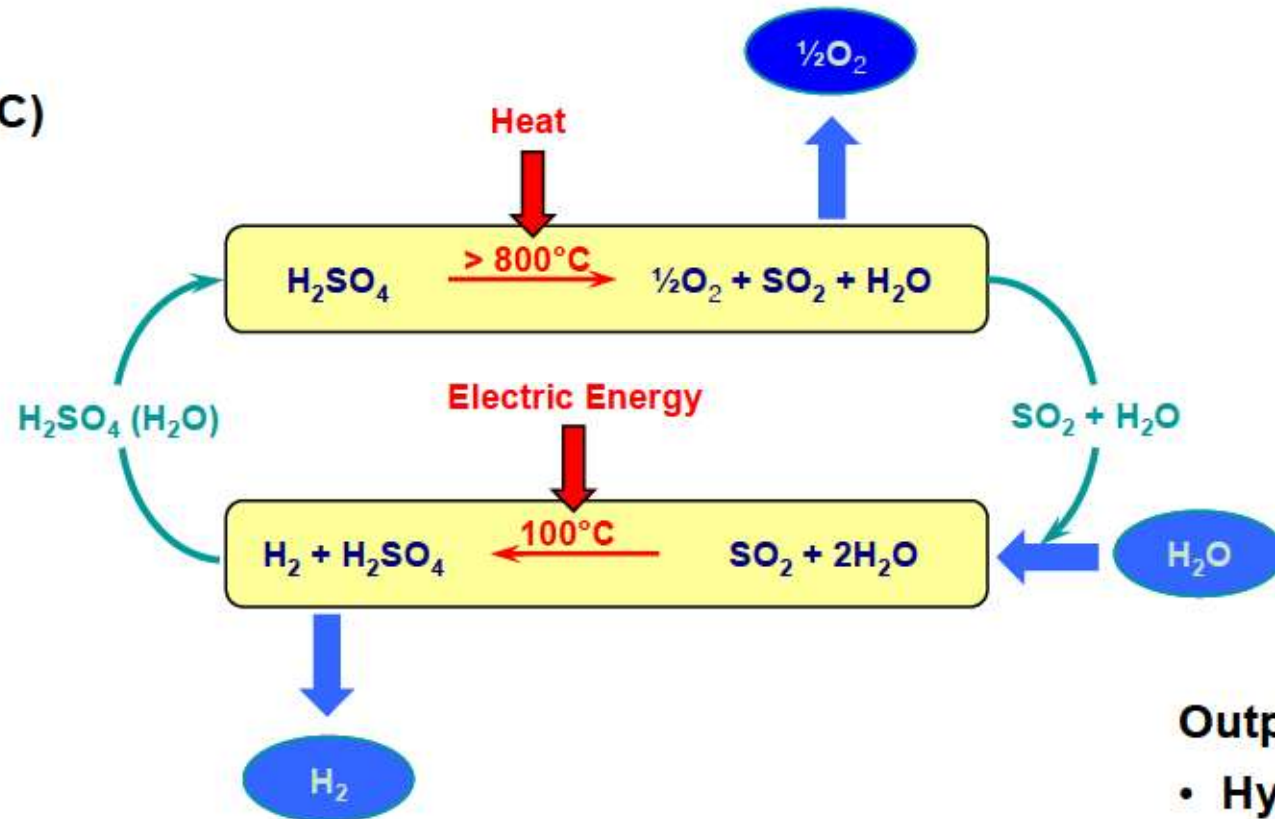
Outputs:

- Hydrogen
- Oxygen
- Waste heat

Hybrid Sulfur (HyS) Cycle

Inputs:

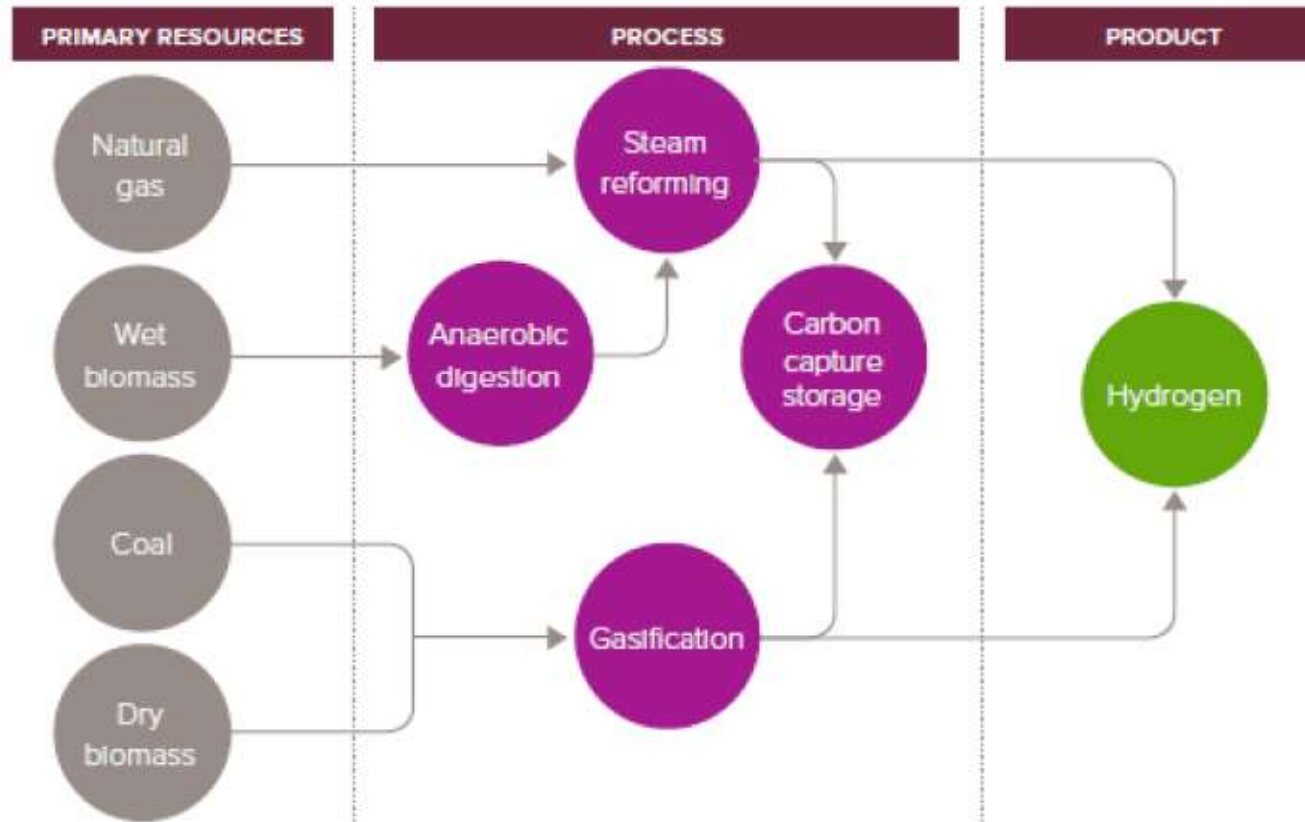
- Water
- Heat (>800°C)
- Electricity



Outputs:

- Hydrogen
- Oxygen
- Waste heat

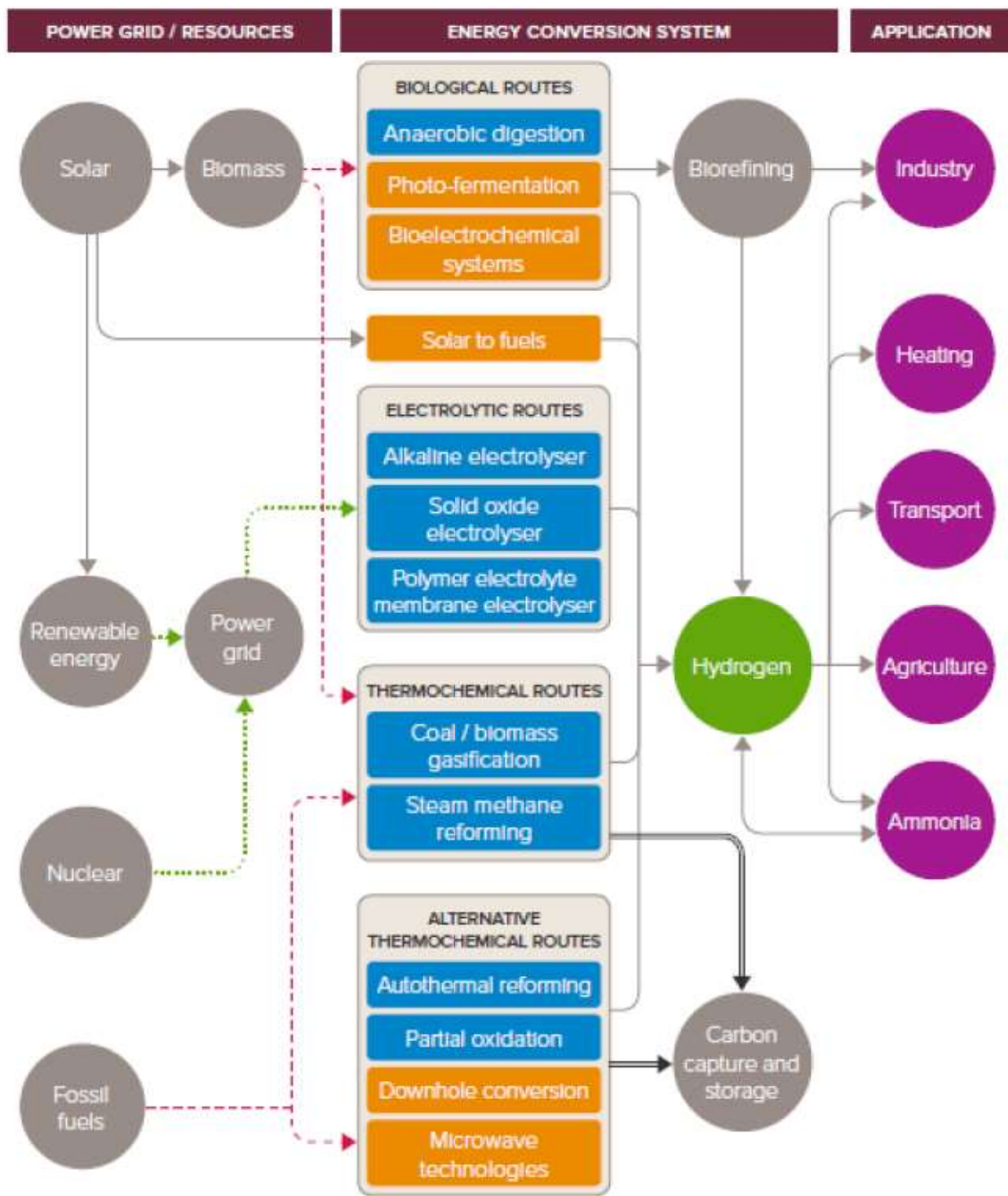
Thermochemical Routes to Hydrogen



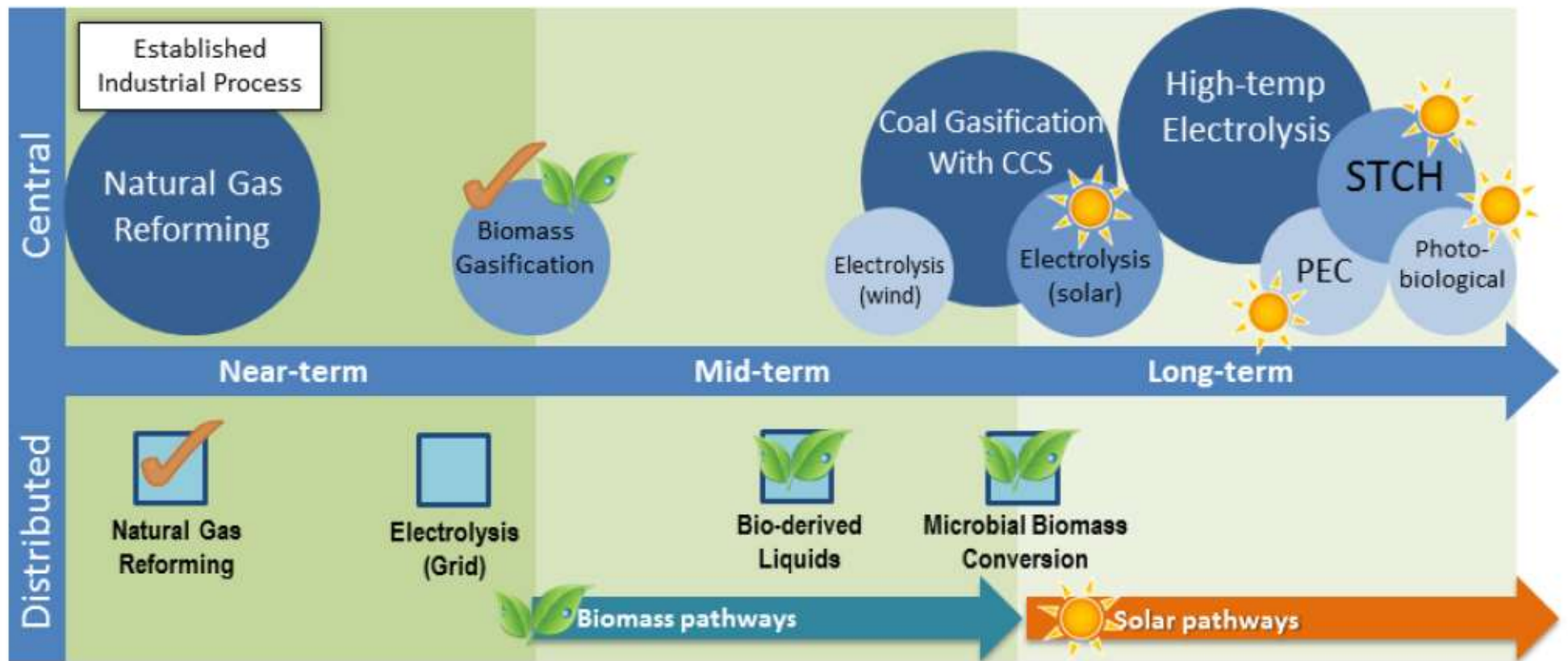
Adapted from Sustainable Gas Institute report, 2017¹⁴.

Low carbon hydrogen system

Potential Components



Hydrogen production Pathways



Estimated Plant Capacity (kg/day)

Up to 1,500

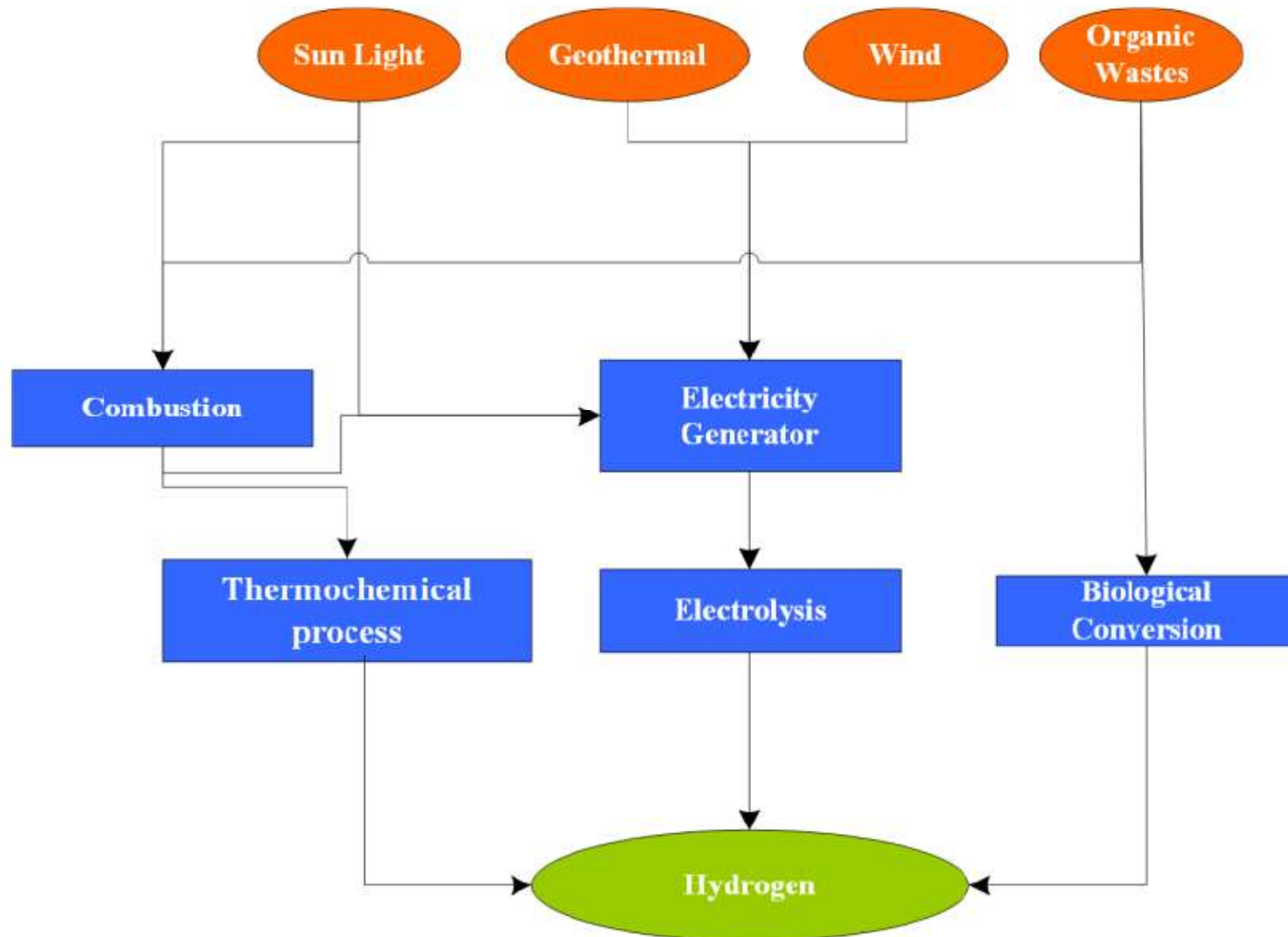
50,000

100,000

≥ 500,000

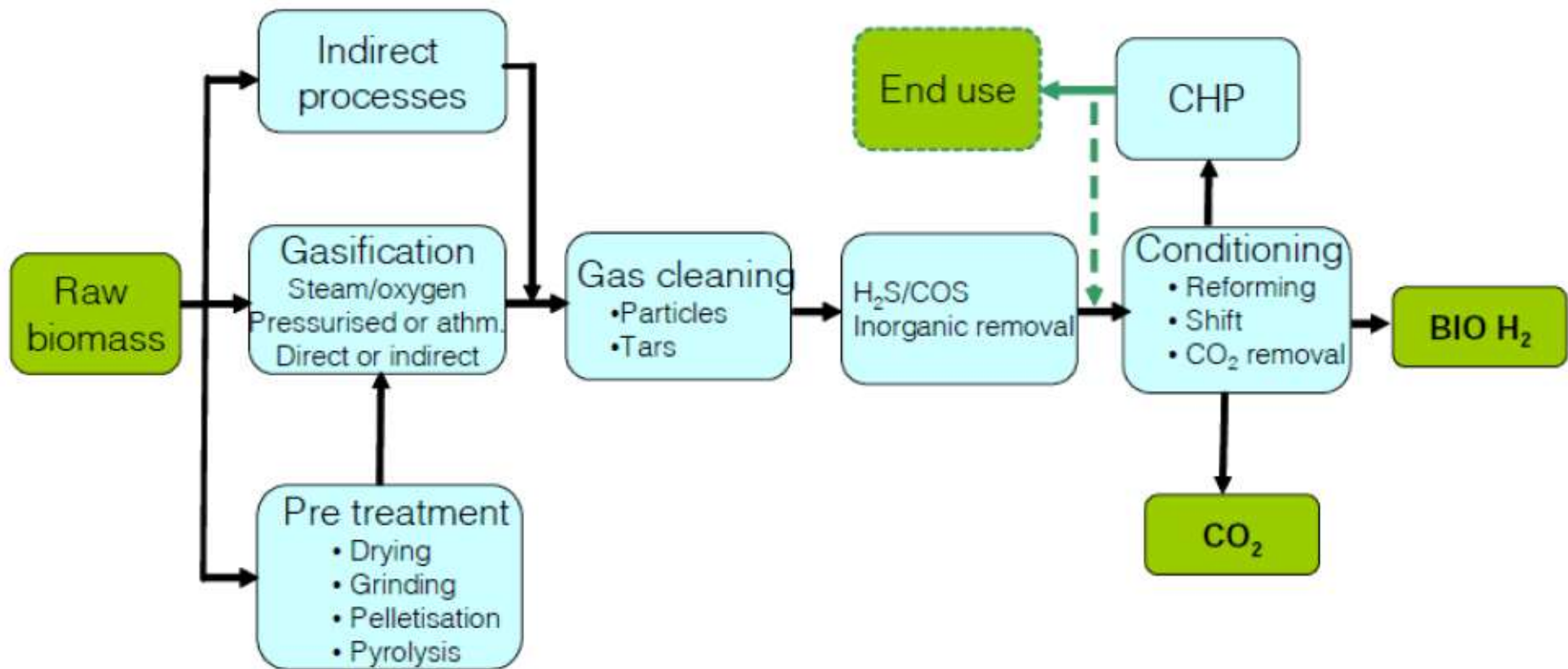
✓ P&D Subprogram R&D efforts successfully concluded

Green Hydrogen Pathways



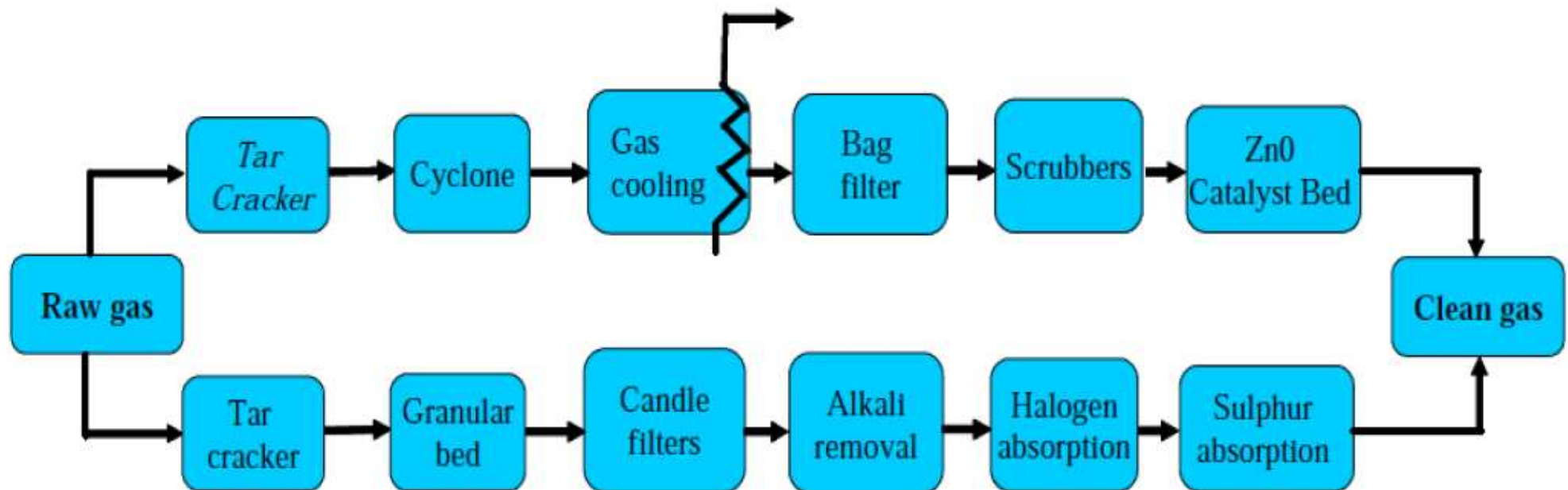
Biomass to Hydrogen

By Gasification Paths



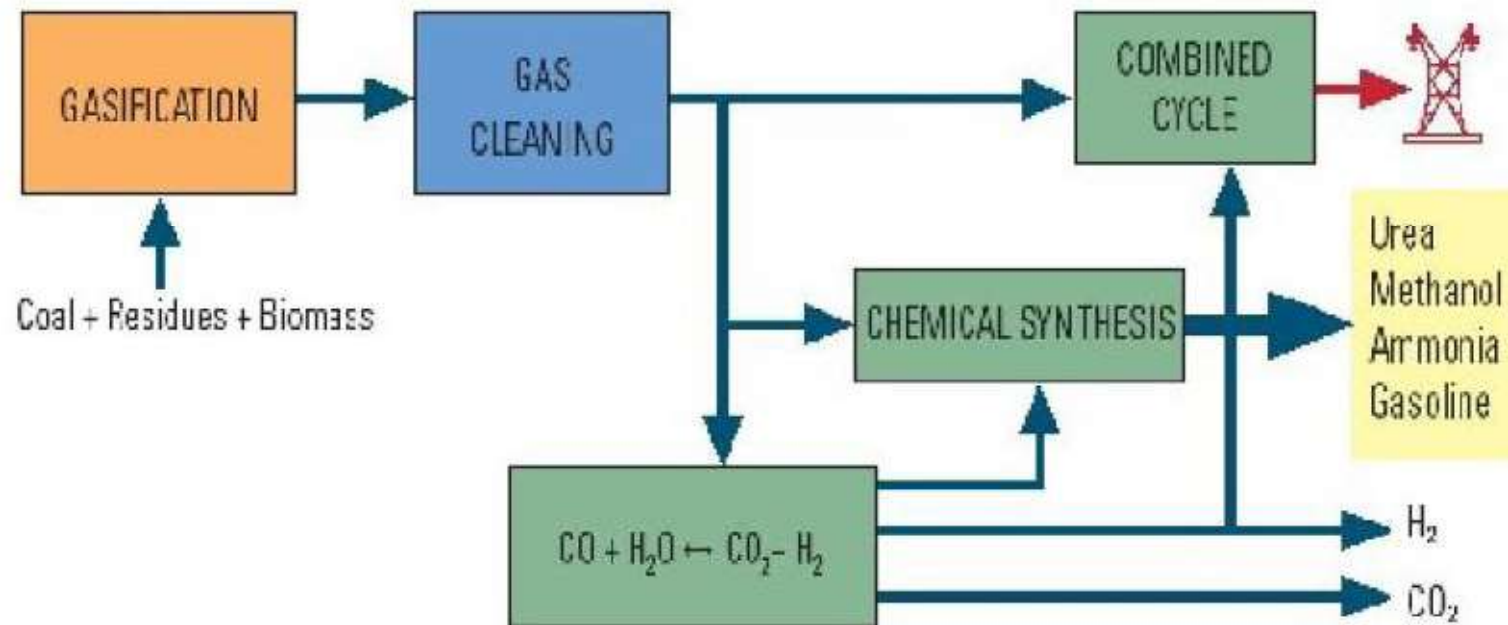
Biomass to Hydrogen

Gas Purification routes



Biomass to Hydrogen

State of the art Gasification Process



Biomass to Hydrogen

Major Chemical reactions

COMBUSTION REACTIONS

1	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	(-111 MJ/kmol)
2	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	(-283 MJ/kmol)
3	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	(-242 MJ/kmol) <small>EXO</small>
4	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	"Water-Gas Reaction" (+131 MJ/kmol)
5	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	"Boudouard Reaction" (+172 MJ/kmol)
6	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	"Methanation Reaction" (-75 MJ/kmol)

En comparación con la combustión convencional que utiliza un exceso estequiométrico de oxidante, la gasificación suele utilizar entre un quinto y un tercio del oxidante teórico.

Biomass to Hydrogen

Major Chemical reactions

7	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	"Water-Gas-Shift Reaction" (-41 MJ/kmol) <small>EXO</small>
8	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$	"Steam-Methane-Reforming Reaction" (+206 MJ/kmol)

En el entorno reductor y bajo en oxígeno del gasificador, la mayor parte del azufre de la materia prima se convierte en sulfuro de hidrógeno (H₂S), y una pequeña cantidad forma sulfuro de carbonilo (COS). El nitrógeno unido químicamente a la alimentación generalmente se convierte en nitrógeno gaseoso (N₂), algo de amoníaco (NH₃) y una pequeña cantidad forma cianuro de hidrógeno (HCN). El cloro se convierte primariamente en cloruro de hidrógeno (HCl). En general, las cantidades de azufre, nitrógeno y cloruro en el combustible son lo suficientemente pequeñas como para tener un efecto insignificante sobre los principales componentes del gas de síntesis, H₂ y CO.

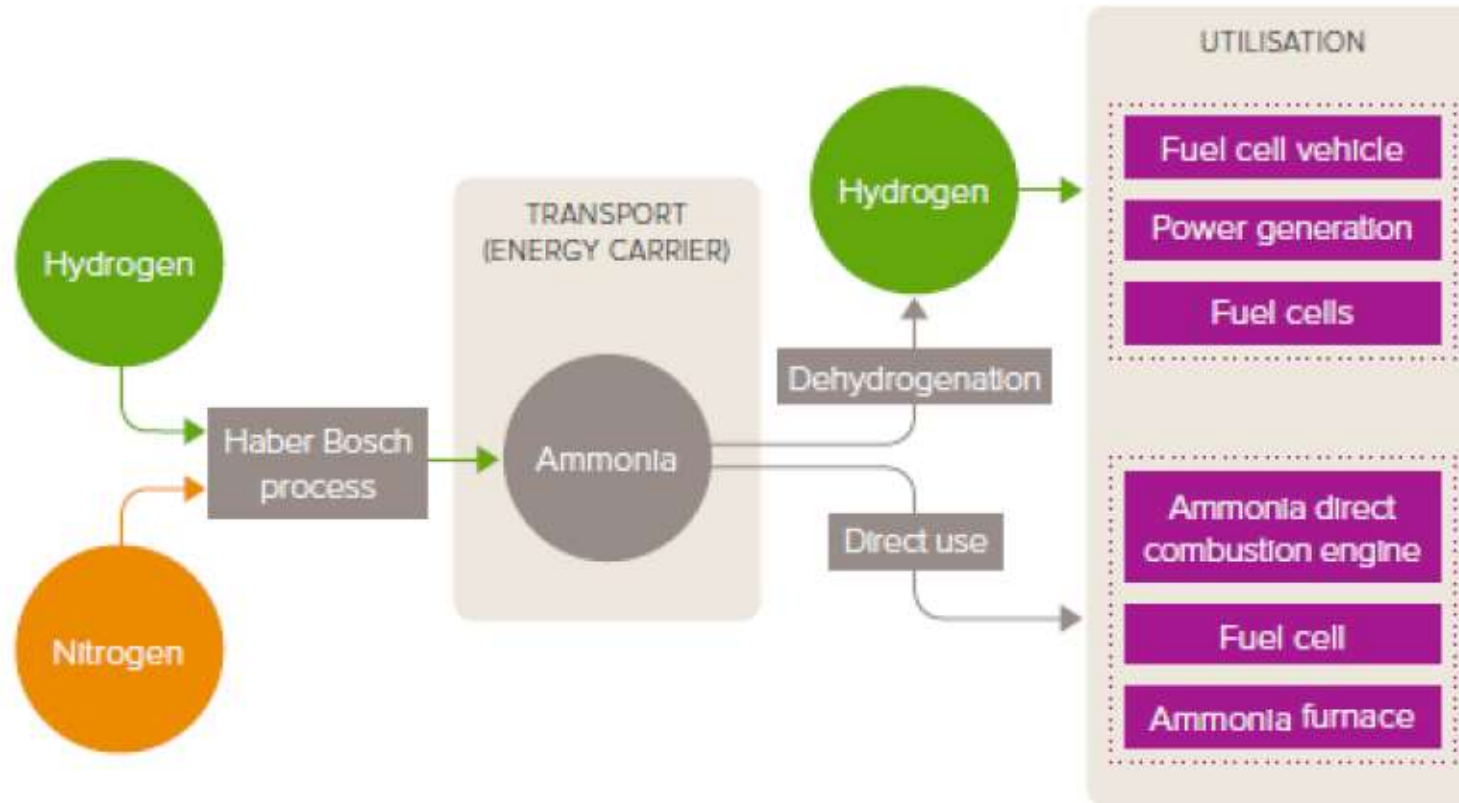
La **combustión** es una reacción química exotérmica. La **combustión** de un combustible puede generar luz y calor como formas de energía. La **principal diferencia entre combustión y pirólisis** es que la **combustión se realiza en presencia de oxígeno**, mientras que la **pirólisis se realiza en ausencia (o casi ausencia) de oxígeno**.

Biomass to Hydrogen

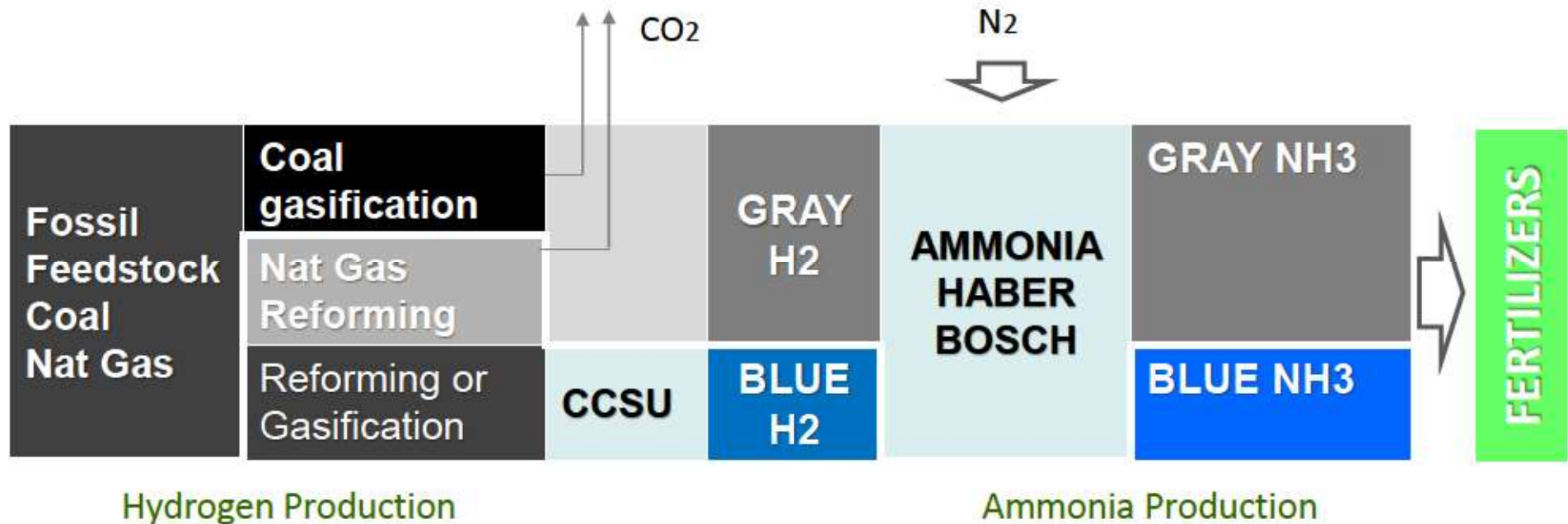
Gasification Vs. Combustion

Gasification		versus		Combustion
CO	←	C	→	CO ₂
H ₂	←	H	→	H ₂ O
N ₂	←	N	→	NO _x
H ₂ S	←	S	→	SO _x
	←	O	→	O ₂

Ammonia as Energy Carrier

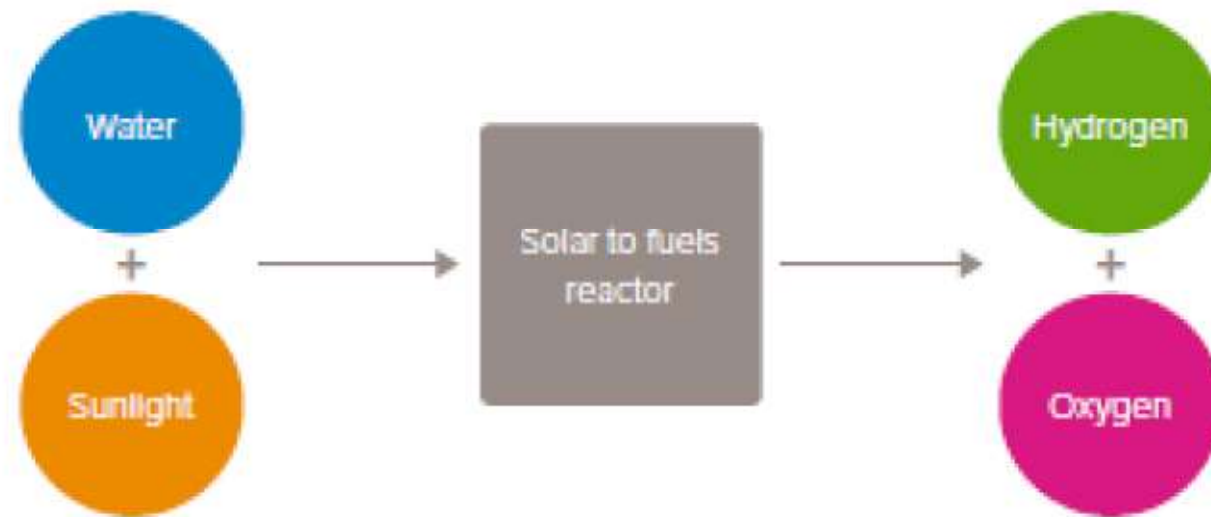


Ammonia as Energy Carrier



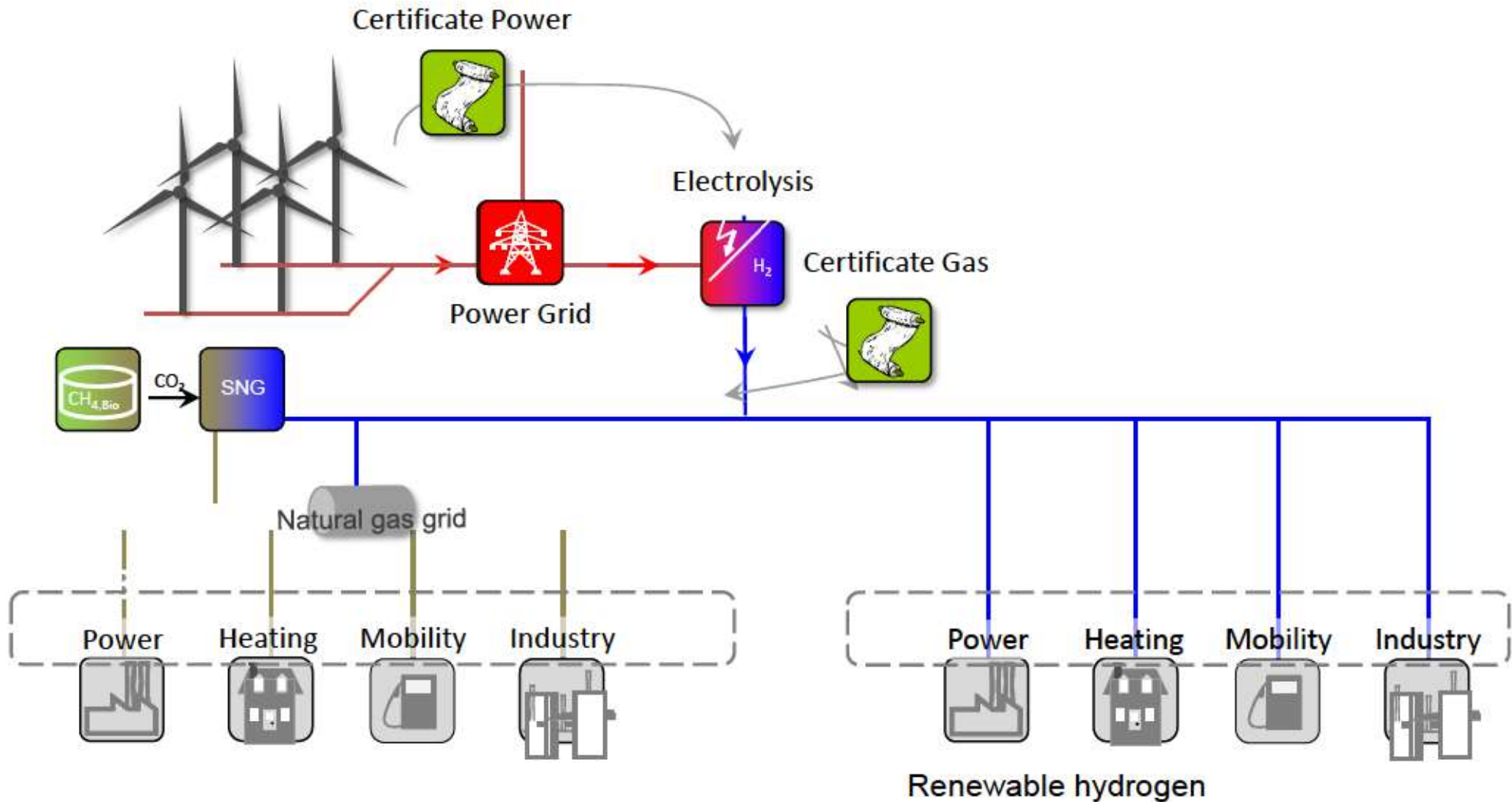
Solar to Fuel

S2F

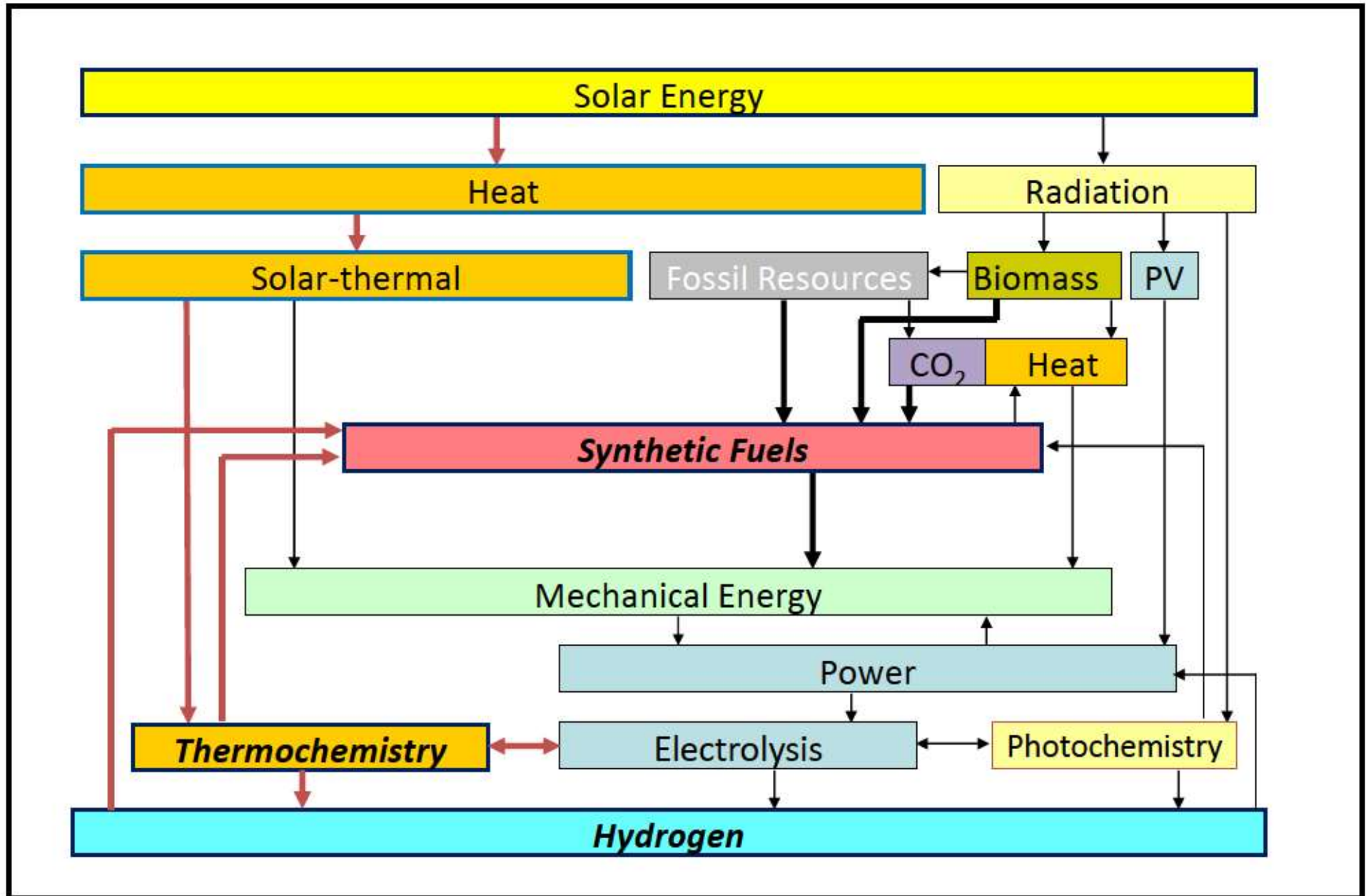


"Power to Gas"

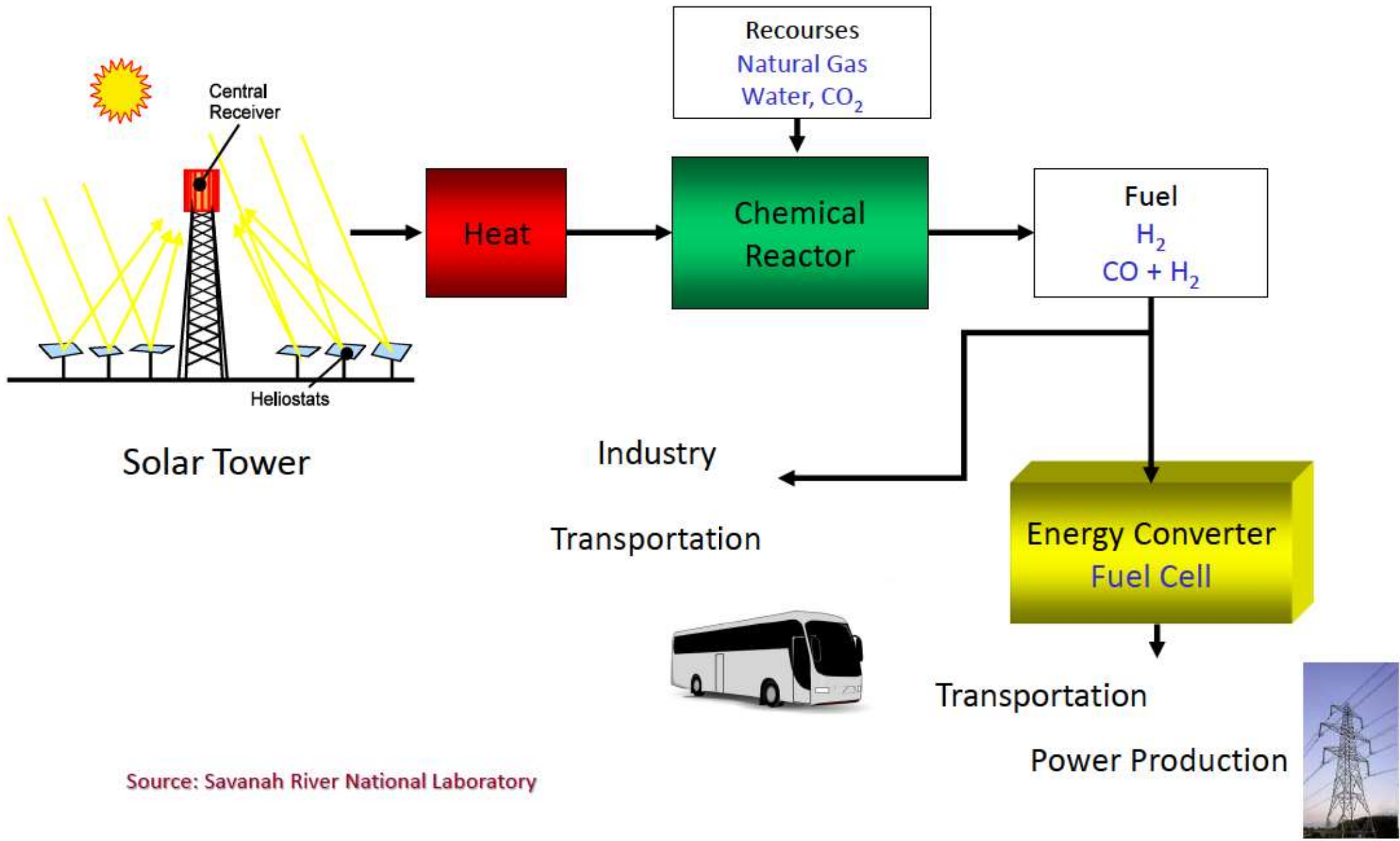
Convergencia de mercados de energía y de gas natural



Energy Routes



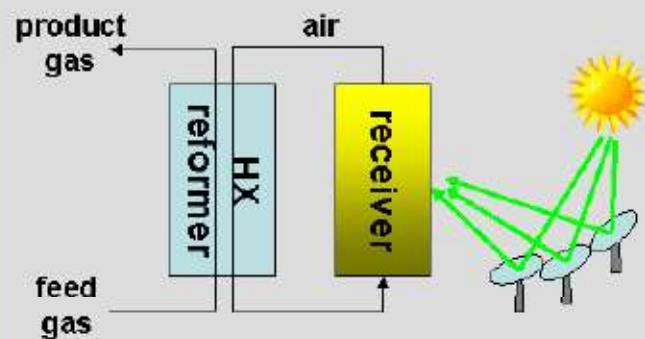
Principle of the solar thermal fuel production



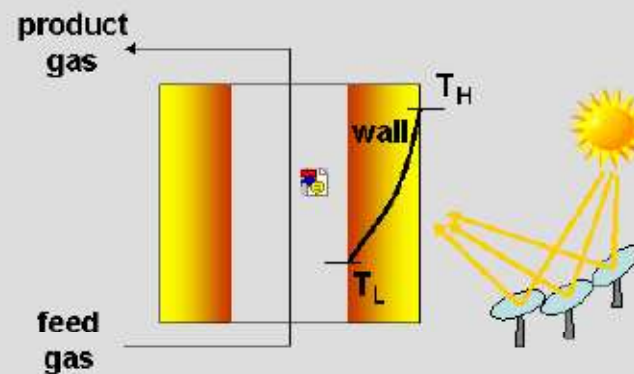
Source: Savannah River National Laboratory

Solar Methane Reforming – Technologies

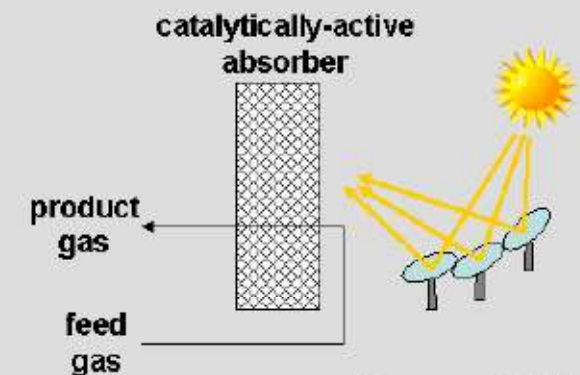
a) decoupled/allothermal



b) indirect (tube reactor)



c) Integrated, direct, volumetric



Source: DLR

- ✓ Reformer heated externally (700 to 850°C)
- ✓ Optional heat storage (up to 24/7)
- ✓ E.g. ASTERIX project

Deutsches Zentrum für
Luft und Raumfahrt e.v.

- Irradiated reformer tubes (up to 850°C), temperature gradient
- Approx. 70 % Reformer- η
- Development: CSIRO, Australia and in Japan; Research in Germany and Israel
- Australian solar gas plant in preparation

- Catalytic active direct irradiated absorber
- Approx. 90 % Reformer- η
- High solar flux, works only by direct solar radiation
- DLR coordinated projects: Solasys, Solref; Research in Israel, Japan

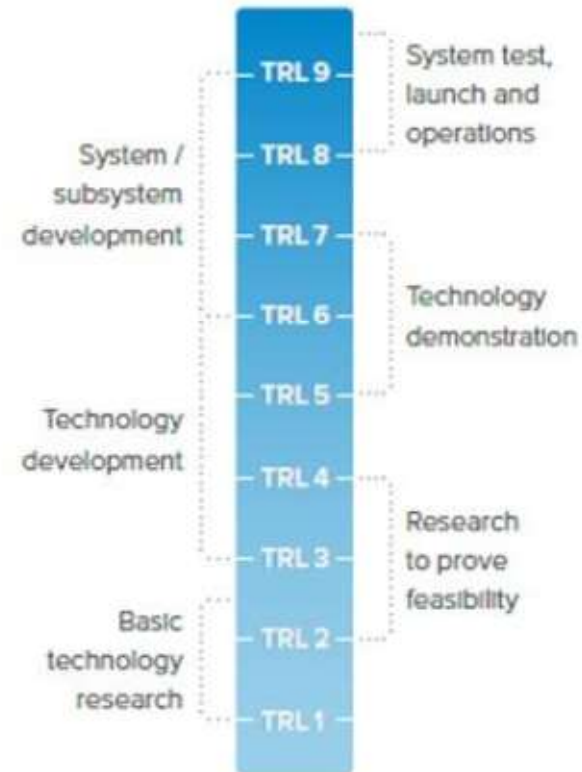
Efficiency comparison for solar hydrogen production from water (SANDIA, 2008)*

Process	T [°C]	Solar plant	Solar-receiver + power [MWth]	η T/C (HHV)	η Optical	η Receiver	η Annual Efficiency Solar – H ₂
Electrolysis (+solar-thermal power)	NA	Actual Solar tower	Molten Salt 700	30%	57%	83%	14%
High temperature steam electrolysis	850	Future Solar tower	Particle 700	45%	57%	76,2%	20%
Hybrid Sulfur-process	850	Future Solar tower	Particle 700	51%	57%	76%	22%
Hybrid Copper Chlorine-process	600	Future Solar tower	Molten Salt 700	49%	57%	83%	23%
Nickel Manganese Ferrit Process	1800	Future Solar dish	Rotating Disc < 1	52%	77%	62%	25%

TRL Index

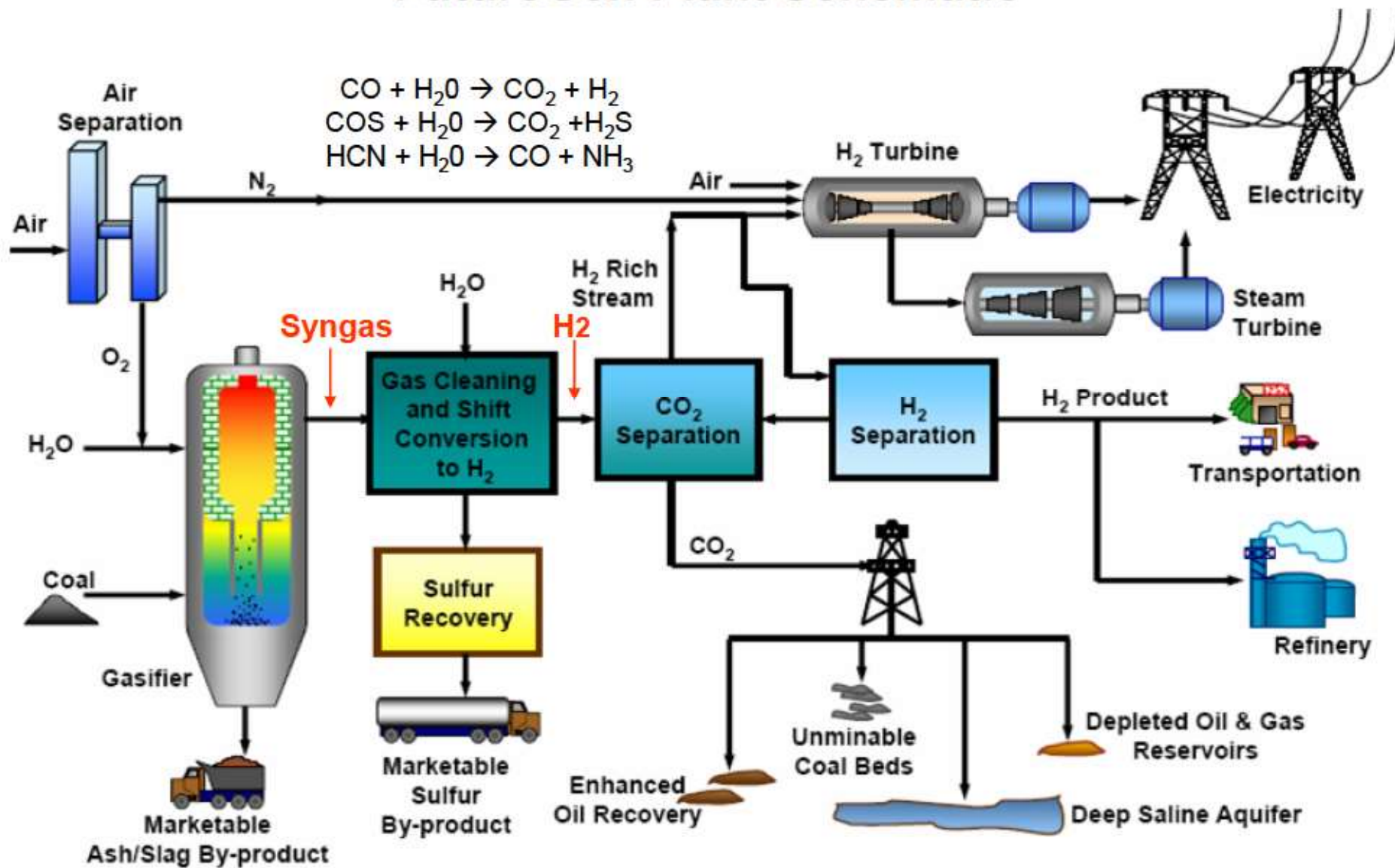
Technology readiness levels (TRL).

System	Technology readiness level (TRL) ⁴⁷
Steam methane reforming with carbon capture and storage	8
Autothermal reforming	High TRL
Coal gasification with carbon capture and storage	7
Alkaline electrolysers	Mature
Polymer electrolyte membrane electrolysists	5 – 7
Biomass gasification with carbon capture and storage	4
Solid oxide electrolysers	3 – 5
Biological methods	1 – 3
Solar to Fuels	1 – 3



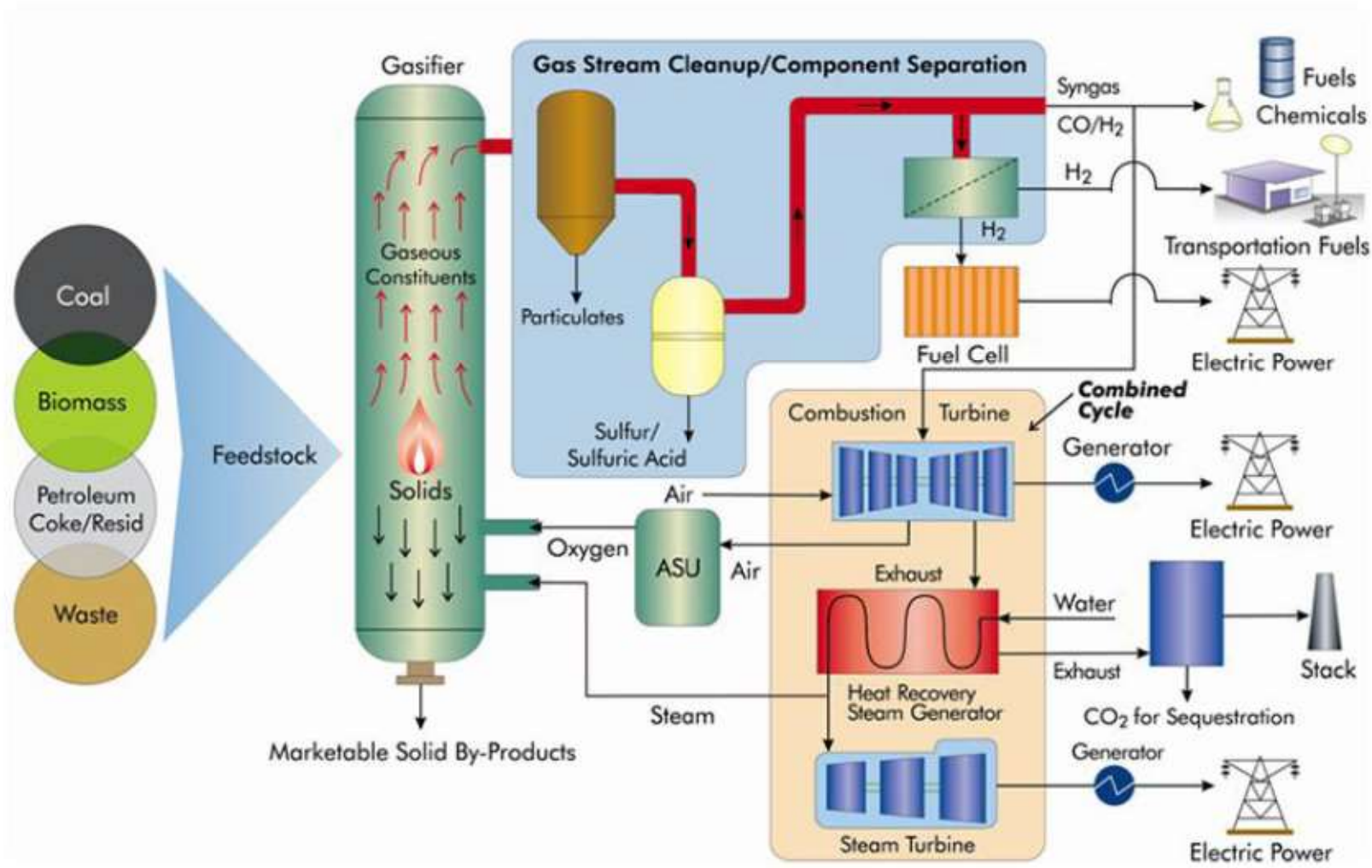
Coal Gasification

FutureGen Plant Schematic



Gasification Technology

Open Options





Se destacan tres tecnologías como las más prometedoras, actualmente o en el futuro:

Electrólisis Alcalina (AE)

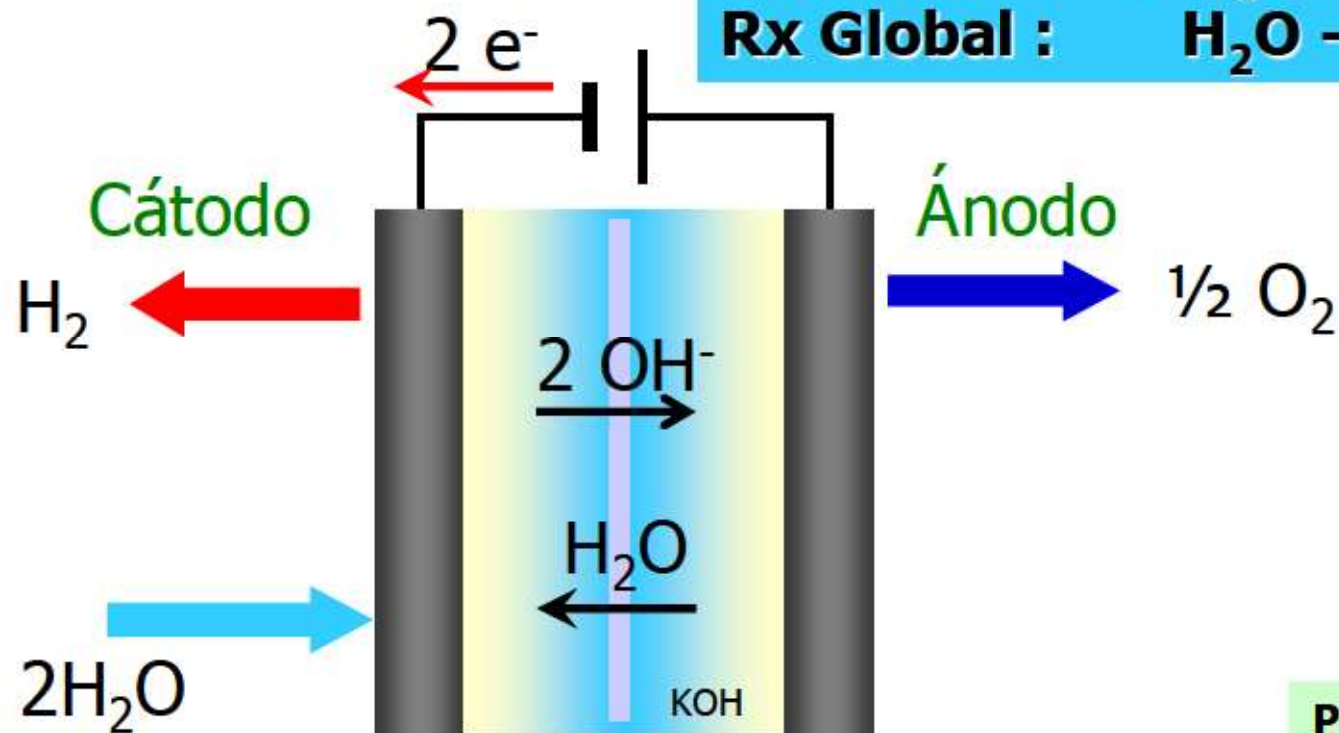
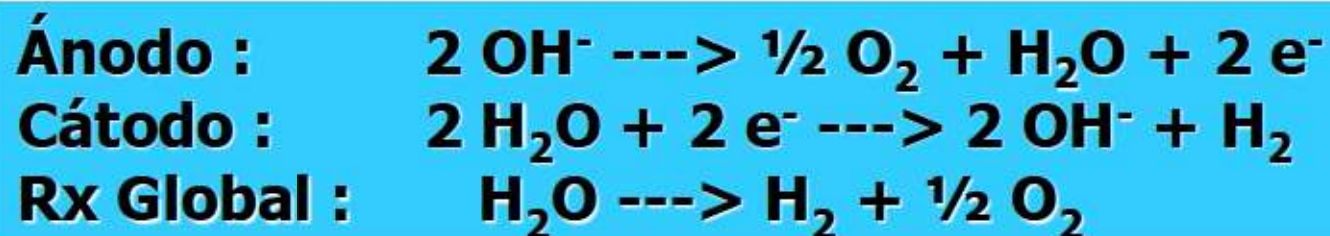
Proton Exchange Membrane Electrólisis (PEM)

Celdas de electrólisis de Óxido Sólido (SOEC)

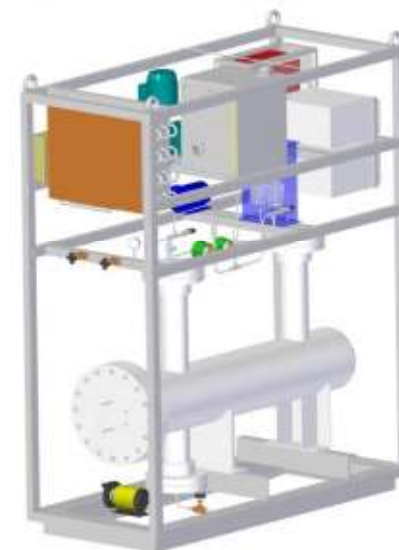
Siendo la tecnología madura con varias plantas de más de 100 MW en funcionamiento el siglo pasado, la electrólisis alcalina (AE) se está ampliando nuevamente. La tecnología SOEC es la menos desarrollada de las tres tecnologías de electrólisis y aún no se ha ampliado ni comercializado en gran escala. Las SOEC funcionan a alta temperatura, normalmente entre 700 y 800 °C, con una ventaja de eficiencia energética inherente en comparación con las tecnologías AE y PEM de baja temperatura. Sin embargo, cuando se integran con una reacción química que genera calor, como la síntesis de amoníaco, la eficiencia energética general se vuelve particularmente atractiva y no se necesitan metales preciosos para las SOEC.

Electrólisis del agua

AWE



electrolizador

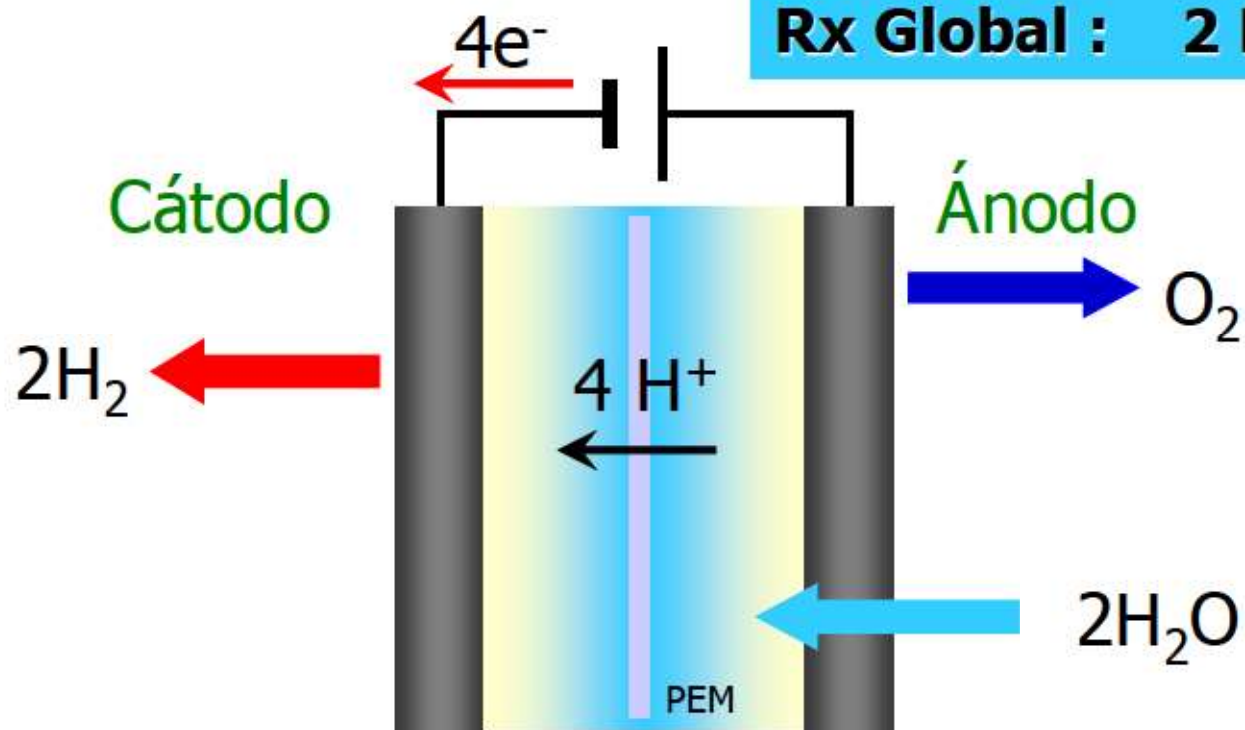
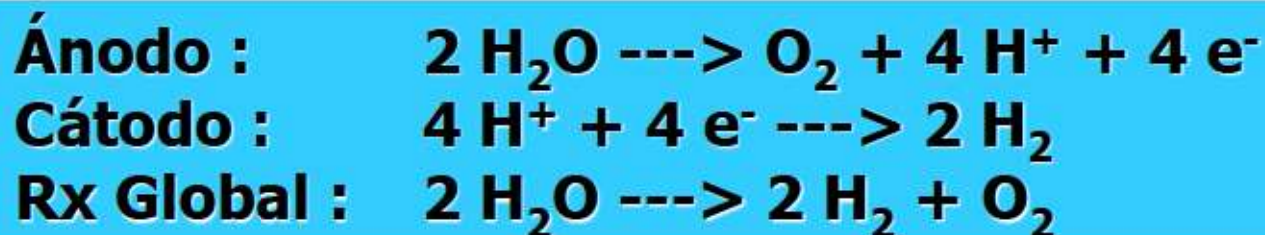


Potencial de descomposición teórico del agua por electrólisis en condiciones estándar: 1,48 V

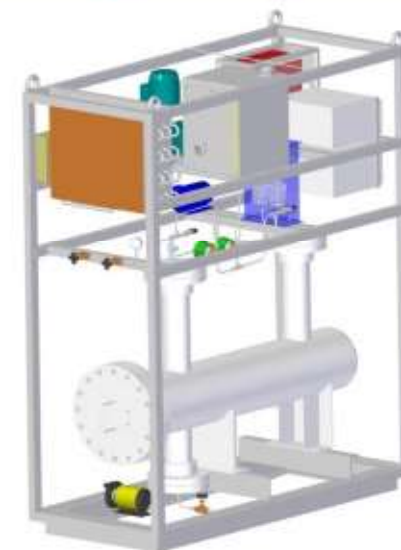
Para obtener 1 Nm³ de gas hidrógeno por electrólisis se requieren aproximadamente 4,5 kWh y 0,8 litros de agua desmineralizada.

Electrólisis del agua

PEM



electrolizador

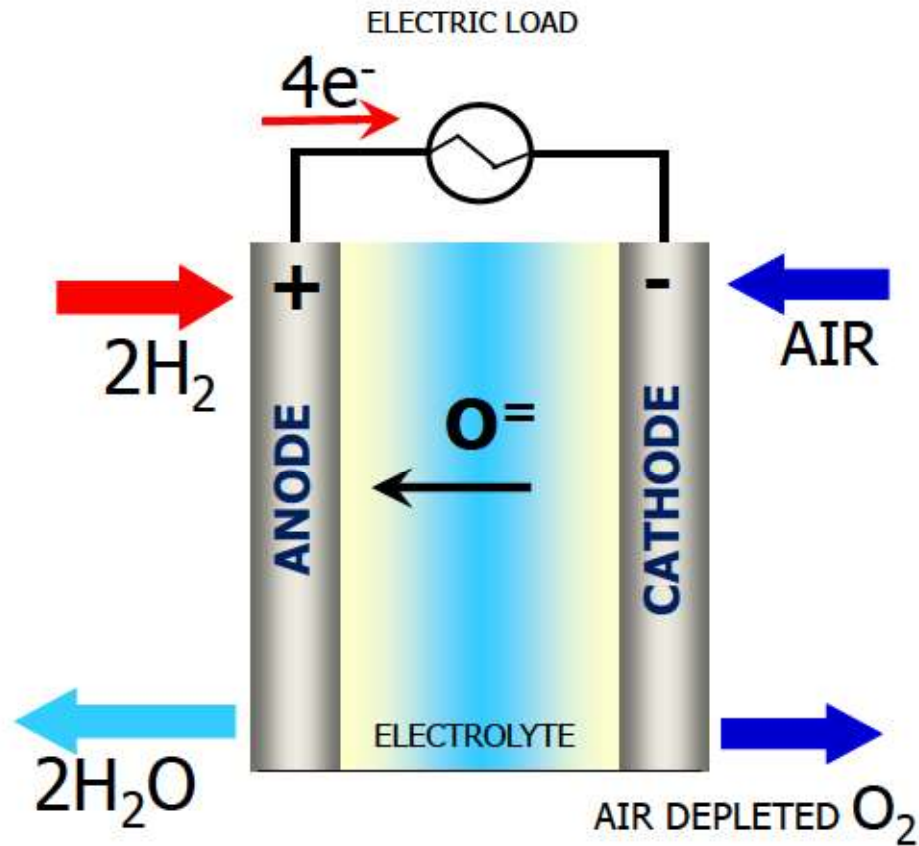


Potencial de descomposición teórico del agua por electrólisis en condiciones estándar: 1,48 V

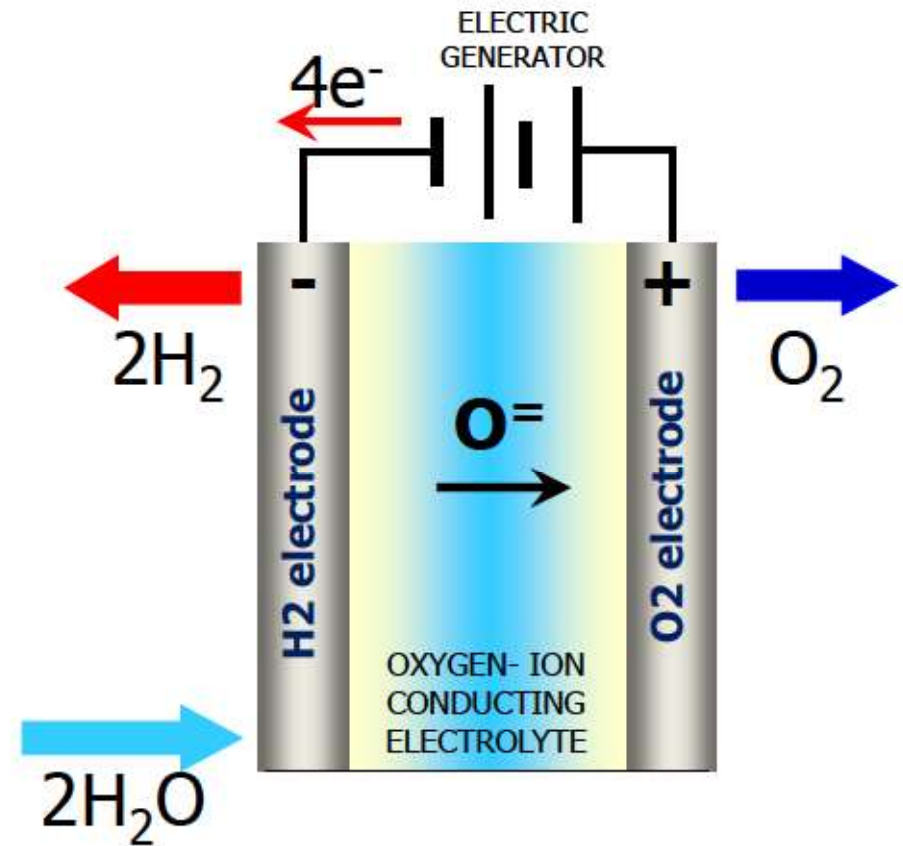
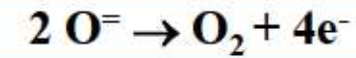
Para obtener 1 Nm³ de gas hidrógeno por electrólisis se requieren aproximadamente 4,5 kWh y 0,8 litros de agua desmineralizada.

ELECTROLYZER TYPES

Solid Oxide Fuel Cell and Electrolysis Cell



SOFC
Fuel Cell
Technology



SOEC
Electrolyzer

GHG EMISSIONS SUMMARY FOR ELECTROLYSIS

ISO/DTS 19870:2023

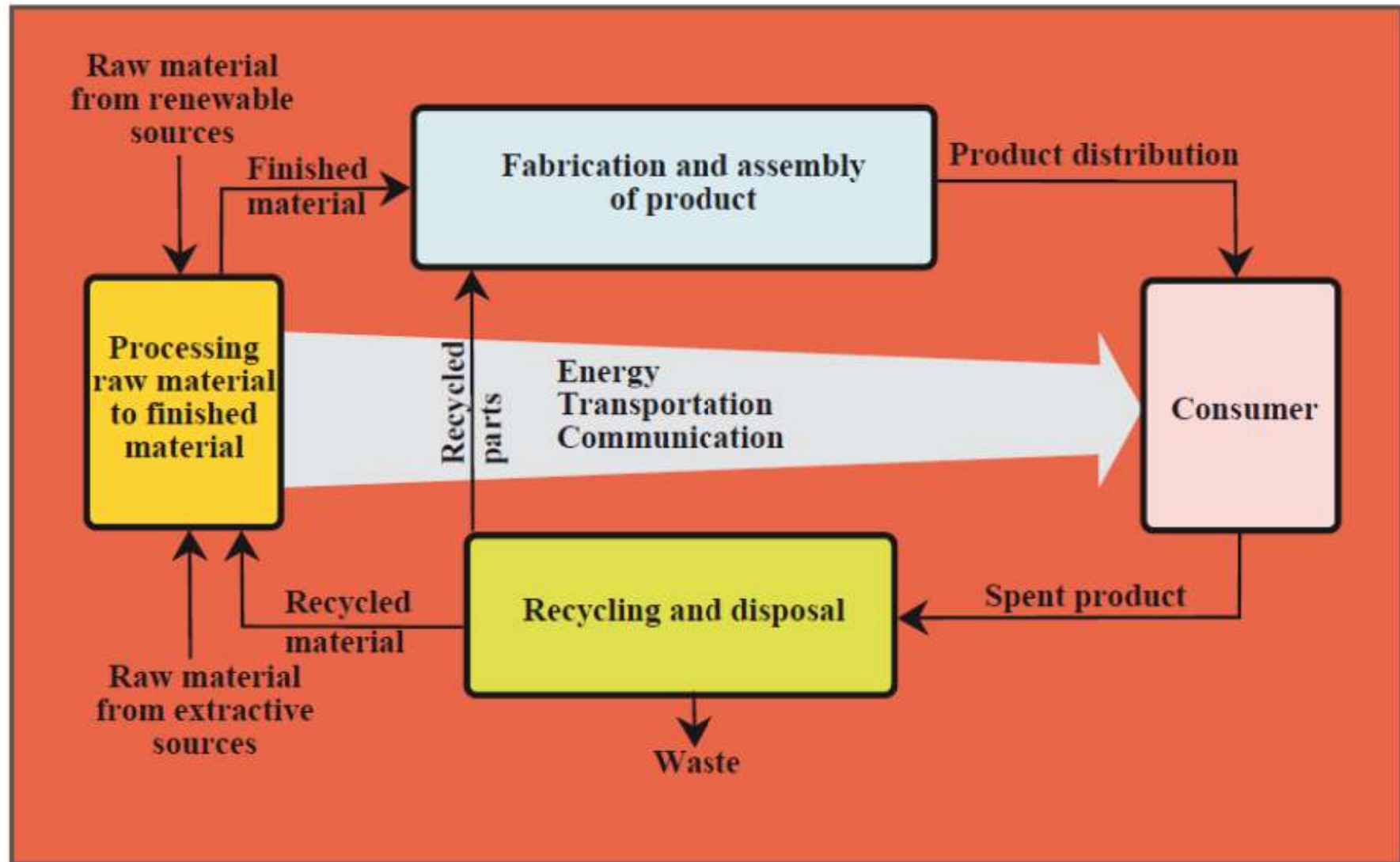
Procesos unidad/etapa	Fuentes claves de emisioness	Otras Fuentes de emisiones
Suministro de agua y tratamiento	Electricidad para purificación y filtración	
Producción de Hidrógeno	Electricidad para las unidades de electrolizadores	<ul style="list-style-type: none">• Vapor (cuando se lo compra)• Combustión de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos para generación de vapor• Combustión de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos para generación de electricidad
Compresión de Hidrógeno, purificación, secado y enfriamiento	Electricidad para las unidades relevantes	<ul style="list-style-type: none">• Vapor (cuando se lo compra)• Combustión de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos para unidades relevantes y/o generación de vapor

Demanda de Agua

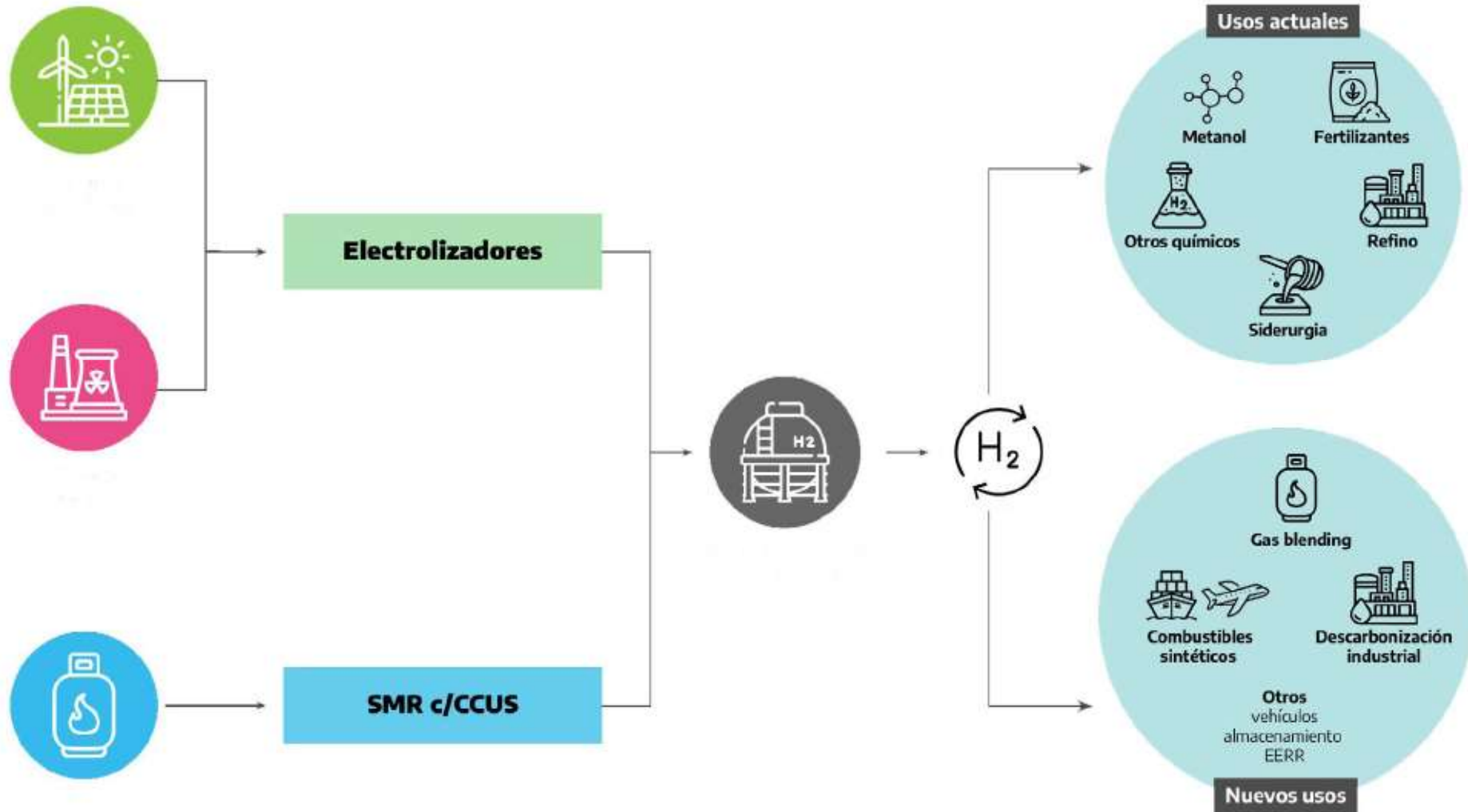
ELECTRÓLISIS

La demanda de agua es de 9 litros por kg de hidrógeno, pero se considera que el uso del agua puede variar entre 18 y 30 litros, dependiendo de la fuente y de la tecnología utilizada (Irena, 2023).

Consumption & Sustainability



Aplicaciones



FEEDSTOCK APPLICATIONS



ENERGY APPLICATIONS



INDUSTRIAL PROCESSES

Refining
Ammonia and methanol Synthesis
Direct Reduced Iron (DRI) for Steel production



POWER SECTOR

Flexible power generation
Off-grid power supply
Large-scale Energy storage



POWER TO FUEL

Renewable gases
Synthetic fuels
Ammonia



HEATING

Industrial heating
Residential heating
Commercial heating



TRANSPORT SECTOR

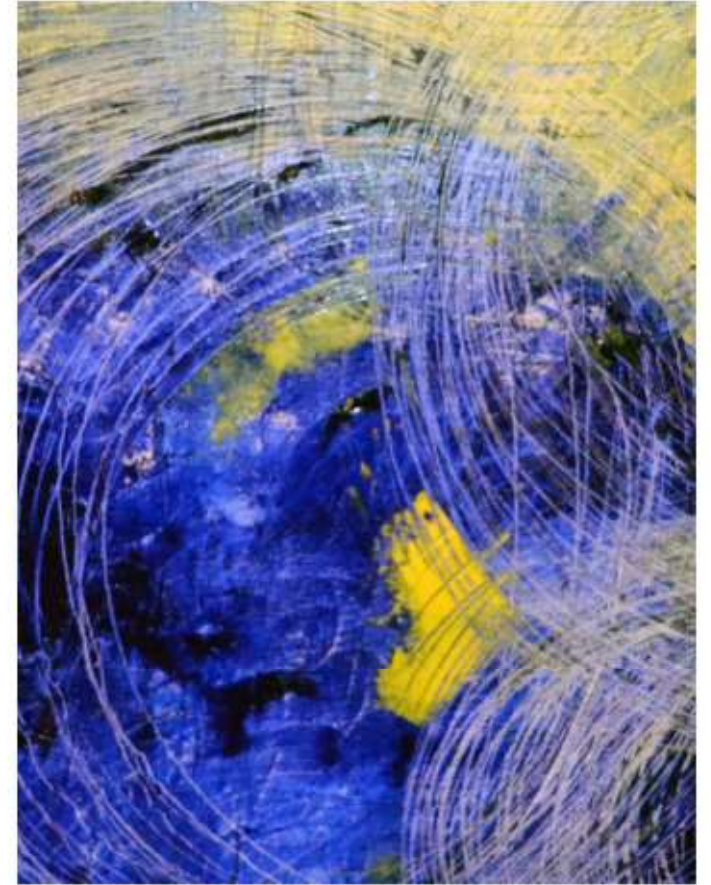
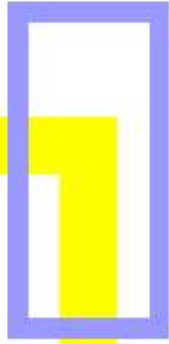
Road Transportation
Trains
Aviation – Shipping

APLICACIONES

HYDROGEN FUTURE



ALGUNAS CONCLUSIONES



Si bien existen numerosos métodos de producción, la enorme mayoría del H2 se produce con recursos fósiles

La producción y economía del H2 debe ser sustentable



Seguridad Tecnologías del Hidrógeno

Curso Postgrado
URUGUAY

1CAP-2024

1

FIN

H2 PRODUCTION

aprea.infovia@gmail.com

Safety
Hydrogen Technologies



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

José Luis APREA

FEBRERO 2024

NOTAS

