Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riiit.com.mx

Una visión general de la producción renovable de hidrógeno
An overview of renewable hydrogen production

Yepez-Madrigal, A.J., Sosa-Villalobos, C.A.*, Domínguez-Sánchez, G., Reyes-Díaz, M.
Tecnológico Nacional de México Campus Veracruz; C.P. 91897 Veracruz, México.
alxypz@gmail.com; cinthya.sv@veracruz.tecnm.mx*; genoveva.ds@veracruz.tecnm.mx; mareydi@hotmail.com

Área de aplicación industrial: Producción de energía.
Innovación tecnológica: Procesos renovables para producir hidrógeno.

Recibido: 13 junio 2023
Aceptado: 09 enero 2024

Abstract

Hydrogen is a fuel that can generate heat, energy and be used as a raw material, however, it´s main production methods use non-renewable sources (natural gas, oil and steam reforming) that damage the environment. Its versatility as a fuel outlines it as a viable energy vector, so it is important to identify and prioritize sustainable production methods that use renewable sources. This document discusses six technologies that produce hydrogen through water, biomass and renewable sources. The splitting of water molecules is a process used in four important methods: electrolysis, thermolysis, photocatalysis, and sonolysis. Electrolysis uses cells in which electrical energy is applied to a pair of electrodes to split molecules. Thermolysis is a process that uses heat, rather than electrical energy, to perform such separation. Photocatalysis converts solar energy into chemical energy on a solid semiconductor material used as a catalyst. Finally, sonolysis uses ultrasonic frequencies to force water to split. Biomass is also used to produce hydrogen. The dark fermentation method uses reactors where microorganism, substrate and inoculum react to produce the fuel. While the biocatalysis method uses photonic energy and photosensitive microorganisms. Electrolysis is the method with the best performance in hydrogen production, this technology has had the greatest development with equipment on the market producing 1 kg of fuel for every 47.5 kWh fed to the electrolytic cell. The application of the hydrogen focuses on supplying the petrochemical and chemical industry with raw material for production and treatment processes. However, by 2050, hydrogen is expected to be used in means of transport to mobilize automotive vehicles, maritime vessels and aircraft. That is why the correct production methods must be used for such an energy system.

Keywords: Hydrogen, Methods, Biomass, Water, Separation.

Resumen

El hidrógeno es un combustible que puede generar calor, energía y ser utilizado como materia prima, sin embargo, sus principales métodos de producción utilizan fuentes no renovables (gas natural, petróleo y reformado de vapor) que dañan el ambiente. Su versatilidad como combustible lo perfila como un vector energético viable, por lo cual, es importante identificar y dar prioridad a métodos de producción sustentables que utilicen fuentes renovables. En este documento se comentan seis tecnologías que producen hidrógeno a través de agua, biomasa y fuentes renovables. La división de las moléculas del agua es un proceso utilizado en cuatro importantes métodos: electrólisis, termólisis, fotocatálisis y sonólisis. La electrólisis utiliza celdas electroquímicas donde aplica una energía eléctrica a un par de electrodos para dividir las moléculas. Termólisis es un proceso que utiliza calor, en vez de energía eléctrica, para realizar dicha separación. La fotocatálisis convierte la energía solar en energía química sobre un material sólido semiconductor utilizado como catalizador. Por último, la sonólisis utiliza frecuencias ultrasónicas para forzar la división del agua. La biomasa también es utilizada para producir hidrógeno. El método de fermentación oscura utiliza reactores donde microrganismo, sustrato e inóculo reaccionan para producir el combustible. Mientras que el método de biocatálisis utiliza energía fo-tónica y microorganismos fotosensibles. La electrólisis es el método con mejor rendimiento de producción de hidrógeno, esta tecnología ha tenido el mayor desarrollo con equipos en el mercado que producen 1 kg de combustible por cada 47.5 kWh alimentados a la celda electrolítica. La aplicación del hidrógeno se centra en suministrar a la industria petroquímica y química de materia prima para producción y procesos de tratamiento. No obstante, se plantea que para el 2050 el hidrógeno sea utilizado en medios de transporte para movilizar vehículos automotrices, embarcaciones marítimas y aeronaves. Es por ello que se deben emplear los métodos de producción correctos para dicho sistema energético.

Palabras clave: Hidrógeno, Métodos, Biomasa, Agua, Separación.

1. Introducción

La actividad humana moderna requiere grandes cantidades de energía, el aumento poblacional genera un crecimiento en la mancha urbana e industrialización, especialmente en los países en desarrollo. El uso de combustibles fósiles como; el petróleo, gas y carbón, han sido las principales fuentes de energía durante décadas. Esto implica una desmesurada emisión de gases de efecto invernadero (GEI) que han contribuido al cambio climático. La transición a tecnologías que, aporten suministro a la demanda energética y reduzcan por completo o significativamente las emisiones de GEI, ayudaran a equilibrar la temperatura global [1,2].

El hidrógeno (H_2) es una fuente de energía limpia que puede ser producida a partir de diversas fuentes de energía primaria, incluyendo la energía solar, la energía eólica y la energía hidroeléctrica. No produce emisiones de GEI ni contaminantes atmosféricos cuando se quema o se utiliza en celdas de combustible, esto lo convierte en una opción interesante para reducir las emisiones de GEI y la contaminación del aire. Puede ser almacenado y transportado de manera eficiente y tiene la versatilidad de ser utilizado como combustible en diversos

sectores como: la industria, el transporte y la generación de energía eléctrica. Su producción, almacenamiento, transporte y uso constituyen un nuevo vector energético [3]. Sin embargo, el 96% del H_2 es generado con fuentes no renovables a través de gas natural, petróleo y reformado de vapor [4]. Estos métodos de producción emitieron 900 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO_2) en el año 2020 [5].

Existen métodos de producción que utilizan la división del agua parar producir hidrógeno, así como también métodos que utilizan biomasa con el mismo propósito. Al alimentar estos procesos con energía renovable se consigue la implementación de un método más limpio. Los procesos que dividen la molécula del agua son: electrólisis, fotocatálisis, sonólisis y termólisis. Y los métodos que utilizan la biomasa son: fermentación oscura y biocatálisis. La producción de hidrógeno a través de la electrólisis es el método más prometedor. Tendrá un impacto económico significativo, particularmente en el área del transporte, lo que conducirá a la creación de una nueva cadena de suministro y mercado, impactando directamente en el mercado energético. El objetivo de este documento es concientizar a la población sobre los métodos de producción de hidrógeno bajo en carbono.

2. Electrólisis

La electrólisis se lleva a cabo a través de la aplicación de energía eléctrica al agua para dividir sus moléculas. Las celdas de electrólisis es la tecnología que realiza la separación a fin de obtener hidrógeno, dentro de ella se encuentran dos electrodos que reaccionan con el agua [6]. Se produce gas hidrógeno en el cátodo, representado en la Ec. (2), y gas oxígeno en el ánodo, representado en la Ec. (1). La reacción general se muestra en la Ec. (3) [7].

$$H_2O \rightarrow {}^1/_2\, O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad \text{(Ec. 1)}$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H^+ \quad \text{(Ec. 2)}$$
$$H_2O \rightarrow H_2 + {}^1/_2\, O_2 \quad \text{(Ec. 3)}$$

Las celdas de electrólisis pueden categorizarse en tres tipos: electrólisis de agua alcalina (EAA), electrólisis de agua con membrana de intercambio de protones (EAMIP) y electrólisis de óxido sólido (EOS). Su categorización depende de factores como; electrolito, condiciones de operación y agentes iónicos involucrados (OH^-, H^+, O_2). No obstante, los principios de funcionamiento son similares [8].

Entre las características que las diferencian es la temperatura, como en la EOS la cual consume mucha energía debido a la alta temperatura requerida que oscila entre 700-850 °C. Por otro lado, la celda EAMIP trabaja entre 50-80 °C y utiliza una membrana de intercambio de protones (MIP) para la división del agua en condiciones ácidas, lo que ofrece una alta conductividad de protones y una menor permeabilidad al gas. La tecnológica EAMIP emplea electrodos de óxido de iridio en la cámara del ánodo y la cámara del cátodo utiliza electrodos con nanopartículas de platino sobre carbón negro. Por otro lado, la EAA realiza la división del agua en condiciones alcalinas, lo que amplía la selección de los electro-catalizadores a metales no nobles u óxidos metálicos en comparación con las celdas que emplean medios ácidos. Se utilizan electrodos de acero inoxidable perforados con níquel para las celdas EAA. Por último, las EOS utilizan electrodos de perovskita en la cámara del ánodo y Ni/YSZ en la cámara del cátodo [9,10,11].

2.1 Electrólisis de agua alcalina (EAA)

Durante las últimas décadas las celdas EAA han llegado a ser una tecnología madura y bien establecida en el campo comercial con equipos que tienen una eficiencia de 62-82 %

[12]. Esta tecnología emplea una solución acuosa alcalina como electrolito, siendo los electrolitos más comunes el KOH y NaOH, con concentraciones que oscilan entre 20% a 40% cada uno. El sistema puede operar en un rango de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta los 80 °C. Esta metodología está bien establecida en el mercado con equipos que tienen capacidad de trabajar en megavatios (MW) [13, 14].

El diseño de las EAA incluye un diafragma poroso que se impregna con el electrolito y separa la cámara del ánodo y cátodo. La reducción del espacio entre las cámaras tiene un impacto directo en la resistencia óhmica del sistema [15]. Los materiales utilizados en la actualidad para los diafragmas son cerámicos o porosos y se basan en polímeros que aumentan la conductividad del sistema. Esto permite reducir la energía necesaria para alcanzar las mismas tasas de producción de H_2 [16]. La tecnología actual ha permitido estar a la vanguardia en cuanto a diafragmas, con productos subyacentes de un mercado competitivo. Un ejemplo son los diafragmas compuestos de tejidos de sulfuro de polifenileno recubiertos simétricamente con un polímero y dióxido de circonio (ZrO_2) manufacturados por la marca Zirfon^{TM}, que ofrecen resultados eficientes para la separación de gases y transferencia de iones [17].

Se han hecho diferentes arreglos para realizar la electrólisis con la celda EAA, además de utilizar electrodos de acero inoxidable 316 L y 40 wt. % de hidróxido de potasio (KOH), la cual produjo 0.033 kg H_2/min con la ayuda de una membrana de fibra de poliéster a 30 A [18]. Otra celda EAA alcanzó una producción de 0.57 kg/min · m^2 con electrodos compuestos de nanotubos grafeno-carbono con electrolito de hidróxido de sodio (NaOH) 1 M [19]. Incluso se han creado sistemas que incluyen la implementación de paneles solares como fuente de alimentación eléctrica. Una celda EAA con rango de operación entre 2-5.8 kW puede ser alimentada con un arreglo de panel solar con capacidad de 6.7 kWp y una batería de 6 kW. El arreglo posee sus propios equipos de control integrados en el sistema de alimentación eléctrica y un sistema de almacenamiento de H_2. La celda, al absorber 8.68 kWh de energía, obtuvo un rendimiento de hidrógeno de 0.151 kg [20].

2.2 Electrólisis de agua con membrana de intercambio de protones (EAMIP)

Una celda EAMIP se postula como la tecnología de electrólisis con mayor eficiencia en el mercado (67-82 %) [12]. Poseen una delgada membrana polimérica conductora de protones de ácido perfluorosulfónico (PFSA) con un espesor de 90-200 µm que optimiza el intercambio de electrones y promueve las reacciones electroquímicas. La membrana actúa como una divisora que separa la celda de electrólisis en dos partes iguales, y se ubica en el centro de la misma. En cada lado de la membrana se encuentra una capa catalítica porosa, seguida por una capa difusora para el transporte de los gases reactantes. Estos difusores son parte de la segunda capa de la membrana. Después de las capas que conforman el centro de la membrana, se encuentran las cámaras del ánodo y cátodo, en donde se produce la reacción del agua. Por último, las paredes de metal delimitan la celda de electrólisis [21]. Un estudio reportó que la celda EAMIP de 5 cm x 5 cm, con un catalizador de nano-láminas de MoS_2 y nanopartículas de RuS_2, generó 0.012 kg/min cuando se aplicó una potencia de 41.8 W [22].

2.3 Electrólisis de óxido sólido (EOS)

Esta es la celda con menos participación en el mercado debido a que los proyectos que utilizan esta tecnología siguen siendo a nivel prototipo, sin embargo, su eficiencia se aproxima al 100%. La tecnología EOS es

capaz de operar a altas temperaturas, lo que le da una ventaja única sobre otras tecnologías de electrólisis que funcionan a temperatura ambiente. Funciona con vapor a presiones de hasta 3 MPa y un ion de oxígeno es el portador de energía para la reacción de electrólisis de vapor. Además, utiliza un electrolito sólido (cerámica), lo que hace que la celda EOS sea compacta y tenga tiempos de respuesta rápidos como la tecnología EAMIP. Los materiales de electrodos más comunes son el cermet de níquel-zirconia en el cátodo y la manganita de lantano dopada con estroncio, potencialmente con YSZ en el ánodo. Se requiere una gran cantidad de agua para las celdas EOS, estimada en 83.3 veces la producción de hidrógeno, debido al enfriamiento. EOS es una tecnología prometedora con alta flexibilidad de aplicación, alta escalabilidad, producción de hidrógeno puro y una cinética de reacción y termodinámica mejoradas a temperaturas más altas con bajos costos de capital. Sin embargo, también presenta desventajas, como la degradación de los electrodos y el electrolito cerámico a alta temperatura, lo que significa que la durabilidad y la estabilidad deben mejorarse antes de que la tecnología EOS pueda estar disponible comercialmente. Además, el hidrógeno producido con esta tecnología es menos puro en comparación con otros métodos de electrólisis debido al vapor residual en el sistema como resultado del portador de carga de oxígeno [12]. En la tabla 1, se muestran los diferentes rendimientos de hidrógeno que presenta la electrolisis en comparación a los otros métodos de separación de agua.

Tabla 1. Rendimiento de hidrógeno mediante métodos de división de agua.

Método	Condiciones	Rendimiento	Referencia
Electrólisis	Celda electrolítica comercial EAA.	1 kg H_2/47.5 kWh	[23]
Electrólisis	Celda electrolítica de agua alcalina con 0.5 A cm^{-2}, 85 °C y 1.51 V.	1 kg H_2/40.4 kWh	[23]
Termólisis	Estructura de nanocables de núcleo-capa CeO_2/SnO_2, 800 °C.	0.15 g H_2/g de CeO_2 · min	[24]
Termólisis	Estructura de plantilla de corcho CeO_2, 1050 °C.	0.11 g H_2/g de CeO_2 · min	[25]
Sonólisis con ablación laser	40 kHz, 70 W, aluminio con fluencia láser de 1.8 J/cm^2.	92.05 g H_2/g Al · min	[26]
Sonólisis con hidrólisis	216 W, aluminio.	112.01 g H_2/g Al · min	[27]
Fotocatálisis	Semiconductor Ni_2P/SNO/CdS-D, Cocatalisis Ni_2P, $\lambda > 420$ nm (Xe).	402.91 μg H_2/g · min	[28]
Fotocatálisis	Semiconductore CoP/g-C_3N_4, Cocatalisis CoP, $\lambda > 420$ nm (Xe).	34.87 μg H_2/g · min	[29]

3. Termólisis

La producción de hidrógeno por termólisis del agua con energía solar implica el uso de concentradores solares para colectar directamente la energía solar y calentar el agua a 2500 ºK, esta temperatura es capaz de disociar la molécula del agua en H_2 y O_2 [30]. La disociación tiene lugar al contacto del vapor de agua con una superficie sólida caliente. El límite de temperatura de reacción técnicamente tolerable es de alrededor de 2500 °K, lo que teóricamente permite un

nivel de disociación de poco más del 4% a presión atmosférica [31]. La separación de H_2 y O_2 se expresa en la Ec. (4) y representa uno de los principales desafíos de este método de producción. Para separar estos gases, se utilizan membranas semipermeables que solo funcionan a una temperatura máxima de 2500 ^oK, así que se requiere enfriar la mezcla de gases antes de enviarse al proceso de separación. Este método alcanza el 90% del equilibrio a un tiempo de residencia de 1 milisegundos a una temperatura de 2500 °K. La recombinación de H_2 y O_2 puede evitarse si los gases de producto se enfrían rápidamente a 1500 o 2000 °K en cuestión de milisegundos. Las membranas deben ser a base de paladio con un material poroso que soporte las altas temperaturas para una correcta separación de hidrógeno [32].

$$H_2O + Calor \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (Ec.4)$$

La producción de hidrógeno mediante la tecnología de termólisis ha sido reportada desde hace varias décadas. La producción mediante este método reporta rendimientos bajos de hidrógeno [33]. Además, la tasa de rendimiento es baja comparada con el método de electrólisis. Un estudio reciente demuestra que la termólisis se combina con otras tecnologías para aumentar la producción de hidrógeno. La incorporación de una celda de electrólisis de óxido sólido (EOS) mejora el rendimiento, obteniendo 0.53 kg H_2/min a una temperatura de 650 °C utilizando agua salina. Claramente, el uso de la celda EOS permite que la termólisis se lleva a cabo a menos temperatura. Sin embargo, se tiene que considerar todo lo que implica la incorporación de una nueva tecnología al sistema [34]. El uso del borano de amoníaco en condiciones de calentamiento isotérmico (100 °C) reporta una mejora en la energía de activación de 174 kJ/mol a 163 kJ/mol. Por lo tanto, una menor cantidad de energía calorífica es necesaria para la producción de hidrógeno [35]. Incluso, se ha utilizado el concentrador solar borano de amoniaco en presencia de ácido múcico como catalizador mejorando el rendimiento de hidrógeno de 5% a 10.77% [36].

4. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un fenómeno en el que se genera un par electrón-hueco en un material semiconductor expuesto a la luz dentro de un medio con agua desalinizada, esto origina que se dividan las moléculas del agua. El semiconductor se denomina sustrato y actúa como catalizador de reacciones químicas, también se le llama fotocatalizador [37]. La división fotocatalítica del agua para formar hidrógeno y oxígeno ha generado una atención considerable como un medio potencial de producción de energía renovable. Los sistemas fotocatalíticos exitosos actuales para la división del agua se pueden dividir en dos enfoques principales. El primero consiste en dividir el agua en H_2 y O_2 utilizando un solo fotocatalizador sensible a la luz visible con un potencial suficiente para lograr la división del agua. En este sistema, el fotocatalizador debe tener un potencial termodinámico adecuado para la división del agua, un ancho de banda lo suficientemente estrecho para cosechar fotones visibles y estabilidad contra la fotocorrosión. El otro enfoque es aplicar un mecanismo de excitación de dos pasos utilizando dos fotocatalizadores diferentes. Este sistema se inspiró en la fotosíntesis natural en plantas verdes y se llama esquema Z [38].

El uso de metal libre y co-catalizador influye positivamente en la eficiencia. Los compuestos $Mn_{0.25}Cd_{0.75}S/MoS_2$ sintetizados por el método hidrotermal de un solo paso usados para la producción de hidrógeno a partir de la división del agua bajo irradiación de luz visible. Muestra una mejor eficiencia que el $Mn_{0.25}Cd_{0.75}S$, porque la capa

interfacial entre $Mn_{0.25}Cd_{0.75}S$ y MoS_2 acelera el proceso de transferencia de electrones de $Mn_{0.25}Cd_{0.75}S$ a MoS_2, lo que ayuda directamente en la separación del portador de carga [39]. El uso de semiconductores compuestos por dos o más elementos han demostrado buen rendimiento de hidrógeno. Se han probado compuestos duales para la fotocatálisis como el compuesto nitruro de carbono grafítico (g-C3N4) y fosfuro de cobalto (CoP), demostró generar un rendimiento de 34.87 μg/g · min [29]. Mientras que un compuesto ternario Ni2P/SNO/CdS-D generó 402.91 μg/g · min [28].

5. Sonólisis

La sonólisis utiliza el ultrasonido de potencia, este es el espectro de sonido desde 20 kHz hasta 1MHz. El ultrasonido interactúa con burbujas de gas en líquidos para generar reacciones químicas y fuertes fuerzas físicas que se pueden utilizar para diversas aplicaciones de procesamiento y para promover reacciones químicas. La fuerza impulsora para la generación de fuerzas químicas y físicas es la cavitación acústica, que genera temperaturas y presiones extremas [40]. El evento de una burbuja colapsada es una implosión microscópica que genera una alta turbulencia local y la liberación de energía térmica. La consecuencia es un aumento significativo de la temperatura y la presión de hasta varios miles de grados kelvin y varios cientos de bares. Gracias a este proceso se puede disociar la molécula del agua para obtener hidrógeno, siendo el peróxido de hidrógeno el producto más obtenido de este método [41].

La tecnológica de sonólisis es combinada con otras tecnologías para mejorar su rendimiento de hidrógeno, tal es el caso de la sonólisis acoplada a la ablación laser. Se pueden utilizar metales como titanio, magnesio y aluminio, siendo este último el que posee el mejor rendimiento (92.05 g H_2/g Al · min) [26]. También se han utilizado elementos más complejos para la ablación laser, tal es el caso de las Nano-láminas de $Mg_2Al(OH)_7$ que reportaron 46 mg/min en cuanto a rendimiento de hidrógeno [42]. Incluso se ha implementado un sistema sono-hidrólisis donde se presenta la hidrólisis acelerada por irradiación de ultrasonidos para lograr una alta velocidad de hidrólisis y un rendimiento del 100% en poco tiempo, el rendimiento de hidrógeno fue de 0.112 kg/min [27].

6. Fermentación oscura

La fermentación oscura es una digestión anaerobia de la materia orgánica y se considera el proceso más simple de obtención de biohidrógeno. La fermentación ocurre en la oscuridad a presión ambiente y generalmente muestra altas tasas de producción de hidrógeno en comparación con los métodos fotosintéticos [43]. En este proceso, los protones (H^+) pueden actuar como aceptores de electrones para neutralizar los electrones generados por la oxidación microbiana del sustrato para generar hidrógeno. En general, el proceso de fermentación del hidrógeno comienza con la descomposición de los azúcares derivados de carbohidratos en piruvato, produciendo la forma reducida de NADH a través de la vía glucolítica [44].

El tipo de reactor, junto al inoculo y sustrato, impactan en el rendimiento del proceso. En la tabla 2 se presentan más condiciones de operación, como; pH, temperatura, tiempo de retención hidráulica y carga orgánica, las cuales también afectan la producción de hidrógeno.

El Reactor Batch es un tipo de reactor que trabaja por lote, en este se vierten los reactivos, pasan por agitación y se descargan cuando la reacción finaliza. No trabaja en condiciones estacionarias, así que puede

variar la temperatura constantemente. Los reactores industriales tienen grandes magnitudes, sin embargo, para experimentación a nivel laboratorio se puede considerar un frasco erlenmeyer o serológico como reactor batch [45]. Otro tipo de reactor ampliamente utilizado es el CSTR (del inglés *Continuous Stirred Tank Reactor*), operan en modo continúo alimentando y eliminando masa y energía. Esto implica que al modelar un reactor CSTR, se deba considerar como una mezcla perfecta sin variaciones de temperatura, concentración, propiedades del fluido y velocidad de reacción [46]. Por último, los reactores UASB (del inglés Upflow Anaerobic Sludge Blanket) se presentan como un tipo de reactor anaerobio y se utilizan principalmente para tratar diversas aguas residuales. Este tipo de reactor se utiliza para la producción de hidrógeno ya que las aguas residuales de varias industrias se pueden utilizar como sustrato para el inoculo en la fermentación oscura [47,48].

Los inóculos comúnmente utilizados son: *Enterobacter sp., Bacilus sp. y Clostridium sp*. Se distinguen por su naturaleza gram-negativa, estrictamente anaerobia y forma de bastoncillos. En específico las bacterias *Clostridium sp.* convierten la glucosa en AGV, H_2 y CO_2. Las especies típicas son *C. buytricum, C. thermolacticum, C. pasteurianum y C. bifermentantes*. Los microorganismos capaces de producir H_2 existen en suelos, lodos de tratamiento de aguas residuales y composta. Los sustratos como glucosa, maltosa y xilosa se emplean en gran medida, mientras que otros sustratos como el almidón, requieren una transformación preliminar en glucosa o maltosa, ya sea por ácido o por hidrólisis enzimática. Los desechos ricos en carbohidratos, como las aguas residuales de los ingenios azucareros, de las cervecerías o del procesamiento de yuca, pueden servir como sustrato y reducir los costos del proceso [48].

Tabla 2. Rendimiento de hidrógeno con diferentes condiciones de operación en fermentación oscura.

Reactor	Condiciones	TRH	Carga orgánica	Inoculo	Sustrato	Rendimiento	Ref.
Reactor discontinuo	Ph 6, 37 °C	6	13.55 g	Lodos anaeróbicos	Pañales desechables y residuos sólidos	0.28 kg H_2/L día	[49]
Frascos Erlenmeyer	pH 5.5, 30 °C	6	10 g	Lodo de planta de tratamiento	Biomasas agroindustriales	0.016 kg H_2/L día	[50]
UASB	pH 7, 35 °C	4	11.3 g	Lodo residual anaerobio	Sacarosa	0.43 kg H_2/L día	[51]
UASB	pH 5.5, 35 °C	4	11.26 g	Lodo anaeróbico	Aguas residuales sintéticas	0.53 kg H_2/L día	[52]

7. Biocatálisis

El proceso de biofotólisis utiliza energía fotónica y microorganismos fotosensibles para producir hidrógeno utilizando agua como recurso material. La producción total de hidrógeno se muestra en la Ec. (5) y Ec. (6). La energía solar es utilizada por el fotosistema II (PSII) para romper el agua en oxígeno, energía y un agente reductor. Este agente se utiliza para producir hidrógeno mediante la reducción de protones utilizando enzimas de nitrogenasa o hidrogenasa. Los electrones obtenidos al romper el agua pasan a través de la cadena de transporte de

electrones que consiste en PSI y PSII. Luego produce trifosfato de adenosina (ATP) y reduce el compuesto de ferredoxina. Estos participan en diversas reacciones metabólicas para producir hidrógeno [53,54].

$$6H_2O + 6CO_2 \overset{hv}{\rightarrow} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad (Ec.5)$$

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \overset{hv}{\rightarrow} 6CO_2 + 12H_2 \ (Ec.6)$$

La biofotólisis directa divide las moléculas de agua utilizando la luz solar como fuente de energía en el PSII. Después de transferir el e^- residual al fotosistema I (PSI), la hidrogenasa ayuda a producir hidrógeno sin generar gases de efecto invernadero dañinos. La biofotólisis indirecta se realiza mediante microalgas en condiciones anóxicas. Las microalgas pueden producir biohidrógeno a través de la fermentación o la respiración. No es continuo ya que un retorno del período de luz hace que el crecimiento se vuelva fotosintético y dificulta la hidrogenasa. En general, el beneficio de la biofotólisis es que puede llevarse a cabo en condiciones moderadas de temperatura y presión [53, 55].

Los microorganismos con mayor afinidad a este proceso se conocen como microalgas. La principal razón es que se pueden cultivar y trabajar en sistemas cerrados, facilitando la captura del hidrógeno [53]. En la tabla 3 se observan los rendimientos de H_2 con diferentes microalgas y sus respectivos medios de cultivo.

Tabla 3. Rendimientos de producción de hidrógeno mediante biofotólisis.

Microalga	Medio de cultivo	Rendimiento de H_2 por minuto	Referencia
C. reinhardtti	Sin acetato y con absorción de oxígeno.	0.003 g/L	[56]
C. reinhardtii C3	TRIS-Acetato-Fosfato	0.0001 g/L	[57]
Chlorella vulgaris MACC360	TRIS-Acetato-Fosfato	0.002 g/L	[58]
C. reinhardtii (YH1)	TRIS-Acetato-Fosfato	0.004 g/L	[59]
Scenedesmus obliquus	Agua residual artificial	0.01 g/L	[60]
Chlorella vulgaris	Agua residual artificial	0.001 g/L	[60]

8. Aplicaciones

El hidrógeno tiene el potencial de ser un excelente portador de energía debido a su versatilidad para ser utilizado en motores de combustión interna, máquinas de vapor y celdas de combustible. Es fácilmente convertido en energía mecánica, térmica y eléctrica, incluso se perfila como un combustible que será altamente utilizado en la industria aeroespacial [61]. Al día de hoy el hidrógeno se utiliza principalmente para refinerías de petróleo e industria química en la producción de amoniaco (NH_3) y metanol (CH_3OH) [62].

8.1 Refinerías de petróleo e industria química

La refinación del petróleo comprende varios procesos para convertir cadenas de hidrocarburos en cadenas más cortas, como; gas licuado de petróleo (GLP), diésel, queroseno, nafta y combustóleo. Estos procesos son importantes ya que eliminan compuestos contaminantes como azufre, mercurio, nitrógeno y aromáticos. El hidrotratamiento es uno de los dos principales procesos con hidrógeno, esta hidrogenólisis es un tipo de hidrogenación que convierte enlaces C-X (C representa carbón y X puede representar oxígeno, azufre o nitrógeno) a enlaces C-H y H-X. El segundo proceso con

hidrógeno es el hidrocraqueo, este tratamiento rompe con los enlaces R-C-C-R´ (R y R´ representan cualquier tipo de hidrocarburo) de las cadenas de hidrocarburos pesados. Se logra reducir el peso molecular y la viscosidad de los hidrocarburos indeseables a un rango de ebullición deseado, como el del diésel [3].

En la industria química se utiliza al hidrógeno como materia prima para producir amoníaco (NH_3). El método Haber-Bosch homogeniza en una proporción de 3:1 el H_2 y N_2 para producir amoniaco a temperatura de 450-600 °C y presión de 100-250 bar. El resultante se utiliza para fabricación de fibras, polímeros, papeles, ácidos, fertilizantes agrícolas, refrigeración a gran escala, es combustible potencial para motores de combustión interna y celdas de combustible para generar energía [63]. El metanol (CH_3OH) es un compuesto orgánico ligeramente soluble en grasa y aceite. representa una de las materias primas químicas más importantes. Se puede sintetizar a partir de varias materias primas que contienen carbono como gases naturales, carbón, biomasa o el CO_2 recuperado directamente de la atmósfera. El 90% del metanol se produce a partir de gas natural, su producción involucra el gas de síntesis (mezcla de H_2, CO y CO_2). Lo sigue un proceso de conversión del gas de síntesis en metanol crudo y por último la estabilización del efluente del reactor (metanol crudo) para lograr la pureza deseada. El uso principal del metanol es en la industria química, ya sea como materia prima, solvente o cosolvente. Por otro lado, el metanol se puede utilizar como un portador de energía para el almacenamiento y transporte de hidrógeno [64].

8.2 Aplicaciones a futuro

En el plan "*Net Zero By 2050*", se espera que en el año 2050 la demanda mundial se eleve a 530 millones de toneladas de H_2. En dicho año el hidrógeno tendrá más presencia en la industria para producción de químicos y metales, representando el 40% de la demanda global. El uso en tecnologías para medios de transporte figura en un 30%, generando electricidad con técnicas como las celdas de hidrógeno. También produciendo combustibles a base de H_2, por ejemplo, el amoniaco, estipulado para su uso en los medios de transporte marítimo. Por otra parte, se prevé su utilización en la producción de metano sintético mezclado en redes de gas y en la industria aérea mediante la utilización de queroseno sintético. El 17% de dicha demanda comprenderá su uso en centrales eléctricas de gas y almacenamiento de energía debido al crecimiento de la generación de electricidad mediante energía solar fotovoltaica y eólica. Por último, se espera que los combustibles a base de H_2 formulen el 13% restante de la demanda de H_2 para el 2050 [62].

9. Conclusiones

Los métodos abordados requieren de diferentes condiciones para producir hidrógeno, lo importante es que todos tienen la posibilidad de producirlo de manera sustentable con fuentes renovables. Para lograr un sistema completamente sustentable, esta energía eléctrica debe de proceder de fuentes de energías renovables y no de plantas de ciclo combinado que comúnmente nutren la red nacional de electricidad. Esto se entiende en los equipos que necesitan energía eléctrica para funcionar, la implementación de un sistema de energía renovable (como lo podría ser la solar o eólica) convierte estos métodos sistemas amigables con ambiente.

La materia prima es un factor determinante, ya que se priorizan sustancias que no generen contaminación. Cuatro de las tecnologías mencionadas utilizan el agua y dos de ellas la biomasa. La fermentación oscura es un método que puede obtener su materia prima

de diferentes residuos. La oportunidad que tienen para suministrarlos de manera económica es mayor comparada a los demás, esto gracias a que muchos residuos de la industria alimentaria pueden ser utilizados. Incluso lodos generados por plantas de tratamiento de aguas negras son aprovechados. A pesar de ello, los rendimientos de hidrógeno son bajos, reportando 0.53 kg H_2 por cada litro de sustrato al día. La biocatálisis también utiliza biomasa, pero deben ser microalgas fotosensibles específicas. Esto limita más su facilidad de obtención de materia prima en comparación a la fermentación oscura, con rendimientos bajos, reportados en 0.01 g H_2/L.

En lo que respecta a los métodos que dividen las moléculas del agua, la sonólisis tiene las características sustentables anteriormente mencionadas, se utiliza el agua como materia prima y aunque se necesita de electricidad para hacer trabajar sus equipos, la utilización de energía eléctrica renovable crea un sistema sustentable para la producción de hidrógeno. Sin embargo, esta producción es minina, lo cual la ha llevado a combinarse con otras tecnologías, como la ablación laser para aumentar su rendimiento. Aun así, sus tasas de producción reportadas en este documento no exceden los 112.01 g H_2/g Al · min. Caso similar con la termólisis y fotocatálisis, con rendimientos de 0.15 g H_2/g de CeO_2 · min y 402.917 μg H_2/g · min, respectivamente.

La electrólisis es la tecnología más prometedora, teniendo un desarrollo avanzado en comparación con las otras. Las diferentes celdas desarrolladas en esta tecnología han sobresalido por su producción con equipos ya en el sector comercial. Se pueden encontrar electrolizadores que con una alimentación de 47.5 kWh pueden generar 1 kg de hidrógeno. Sin embargo, todavía se necesita más desarrollo para que pueda competir con los métodos de producción que utilizan fuentes no renovables, ya que este recurso sigue siento más accesible.

La importancia de estos métodos reside en la posibilidad de un vector energético viable alrededor del hidrógeno y su contribución en los objetivos del plan *Net Zero By 2050* al superar los retos de rendimiento y viabilidad económica. Su uso en la industria ya es importante y la demanda solo aumentara con el pasar de las décadas. Esto bebido al desarrollo de tecnologías para que el hidrógeno pueda mover al sector de transporte y aportar calor y energía a casas y edificaciones.

9. Agradecimientos

Al CONAHCYT por la beca otorgada número 817480, para realizar estudios de Maestría.

Referencias

1. Tol, R. S. J., “The Economic Impacts of Climate Change”, *Review of Environmental Economics and Policy*. 12. 1, 2018, 4–25, https://doi.org/10.1093/reep/rex027

2. Solaun, K., & Cerdá, E., “Climate change impacts on renewable energy generation. A review of quantitative projections”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 116, 2019, 109415, https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109415

3. Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., & Khalilpour, K. R., “Hydrogen as an energy vector”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 2020, 109620, https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620

4. Dou, B., Zhang, H., Song, Y., Zhao, L., Jiang, B., He, M., Ruan, C., Chen, H., & Xu, Y., "Hydrogen production from the thermochemical conversion of biomass: issues and challenges", *Sustainable Energy & Fuels*. 3 (2). 2019. 314–342. https://doi.org/10.1039/c8se00535d

5. IEA, 2023, *Hydrogen Patents for a Clean Energy Future*, IEA, Paris, https://www.iea.org/reports/hydrogen-patents-for-a-clean-energy-future

6. Scott Keith, 2019, *Chapter 1. Introduction to Electrolysis, Electrolysers and Hydrogen Production*, Royal Society of Chemistry, khttps://doi.org/10.1039/9781788016049-00001

7. Chi Jun & Yu Hongme., "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production", *Chinese Journal of Catalysis*, 39, 3, 2018, https://doi.org/10.1016/s1872-2067(17)62949-8

8. Shiva Kumar & Himabindu Vurimindi, "Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review", *Materials Science for Energy Technologies*, 2, 3, 2019, https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002

9. Maggio, G., Nicita, A., & Squadrito, G., "How the hydrogen production from RES could change energy and fuel markets: A review of recent literature", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 23, 2019, 11371–11384, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.121

10. Marian Chatenet, Bruno G. Pollet, Dario R. Dekel, Fabio Dionigi, Jonathan Deseure, Pierre Millet, Richard D. Braatz, Martin Z. Bazant, Michael Eikerling, Iain Staffell, Paul Balcombe, Yang Shao-Horn, Helmut Schafer, "Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments", *Royal society of Chemistry*, 51, 2022, 4583–4762, https://doi.org/10.1039/d0cs01079k

11. Shan Wang, Aolin Lu & Chuan-Jian Zhong, "Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts", Nano Convergence, 8, 1, 2021, https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x

12. Pinsky, R., Sabharwall, P., Hartvigsen, J., & O'Brien, J, "Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems", *En Progress in Nuclear Energy*, 123, 2020, 103317, https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103317

13. Haverkort, J. W., & Rajaei, H., "Electro-osmotic flow and the limiting current in alkaline water electrolysis", *Journal of Power Sources Advances*, 6, 2020, 100034, https://doi.org/10.1016/j.powera.2020.100034

14. de Fátima Palhares, D. D., Vieira, L. G. M., & Damasceno, J. J. R., "Hydrogen production by a low-cost electrolyzer developed through the combination of alkaline water electrolysis and solar energy use", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 9, 2018, 4265–4275, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.051

15. Haverkort, J. W., & Rajaei, H., "Voltage losses in zero-gap alkaline water electrolysis", *Journal of Power Sources*,

497, 2021, 229864, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229864

16. Kuleshov, V. N., Kurochkin, S. V., Kuleshov, N. V., Blinov, D. V., & Grigorieva, O. Y., "Electrode-diaphragm assembly for alkaline water electrolysis", *Journal of Physics: Conference Series*, 1683, 5, 2020, 052011. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/5/052011

17. Brauns, J., Schönebeck, J., Kraglund, M. R., Aili, D., Hnát, J., Žitka, J., Mues, W., Jensen, J. O., Bouzek, K., & Turek, T., "Evaluation of Diaphragms and Membranes as Separators for Alkaline Water Electrolysis", *Journal of The Electrochemical Society*. 168, 1, 2021, 014510, https://doi.org/10.1149/1945-7111/abda57

18. Barco-Burgos J., Eicker Ursula, Saldaña-Robles Nóe, Saldaña-Robles Alberto L., & Alcántar-Camarena Víctor, "Thermal characterization of an alkaline electrolysis cell for hydrogen production at atmospheric pressure". *Fuel*, 276, 2020, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117910

19. Patel Chaudhary Ravi Prakash, Prashant Tripathi, Vishwakarma Alok Kumar, Talat Mahe, Soni Pawan Kumar, Yadav Thakur Prasad & Srivastava, Onkar Nath, "Enhanced hydrogen generation by water electrolysis employing carbon nano-structure composites", *International Journal of Hydrogen Energy*. 43. 6. 2018, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.142

20. Cao X, Wang J, Zhao P, Xia H, Li Y, Sun L, He W., "Hydrogen Production System Using Alkaline Water Electrolysis Adapting to Fast Fluctuating Photovoltaic Power", *Energies*, 16, 8, 2023, 3308, https://doi.org/10.3390/en16083308

21. Bessarabov, D., 2018, *PEM water electrolysis*, Elsevier, Amsterdam.

22. Sarno Maria & Ponticorvo Eleonora, "High hydrogen production rate on RuS2@MoS2 hybrid nanocatalyst by PEM electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 9, 2019, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.229

23. Hodges, A., Hoang, A. L., Tsekouras, G., Wagner, K., Lee, C.-Y., Swiegers, G. F., & Wallace, G. G., "A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen", *Nature Communications*, 13, 1, 2022, https://doi.org/10.1038/s41467-022-28953-x

24. Seo, K., Lim, T., Mills, E. M., Kim, S., & Ju, S., "Hydrogen generation enhanced by nano-forest structures", *RSC Advances*, 6, 16, 2016, 12953–12958, https://doi.org/10.1039/c5ra26226g

25. Costa Oliveira, F. A., Barreiros, M. A., Haeussler, A., Caetano, A. P. F., Mouquinho, A. I., Oliveira e Silva, P. M., Novais, R. M., Pullar, R. C., & Abanades, S., "High performance cork-templated ceria for solar thermochemical hydrogen production via two-step water-splitting cycles", *Sustainable Energy & Fuels*, 4, 6, 2020, 3077–3089, https://doi.org/10.1039/d0se00318b

26. Escobar-Alarcón, L., Iturbe-García, J. L., González-Zavala, F., Solis-Casados, D. A., Pérez-Hernández, R., & Haro-Poniatowski, E., "Hydrogen production by laser irradiation of metals in water under an ultrasonic field: A novel

approach", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 3, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.158

27. Huang Haijun. "Hydrolysis acceleration in an Al-Ga-Gr particle material utilizing ultrasound irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*. 65, 2020, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105064

28. Hu, T., Dai, K., Zhang, J., & Chen, S., "Noble-metal-free Ni2P modified step-scheme SnNb2O6/CdS-diethylenetriamine for photocatalytic hydrogen production under broadband light irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 269, 2020. 118844, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118844

29. Liu Yazi, Zhang Jinqiang, Li Xiaojie, Yao Zhengxin, Zhou Li, Sun Hongqi & Wang Shaobin. "Graphitic Carbon Nitride Decorated with CoP Nanocrystals for Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical H2 Evolution". *Energy & Fuels*. 33.11. 2019. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02705

30. Wang, M., Wang, G., Sun, Z., Zhang, Y., & Xu, D. "Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation". *Global Energy Interconnection*. 2. 5. 2019. https://doi.org/10.1016/j.gloei.2019.11.019

31. Baykara, Sema Z, "Experimental solar water thermolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 14, 2004, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.02.011

32. Dincer, I., & Acar, C., "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 34, 2015, 11094–11111, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035

33. Graf, D., Monnerie, N., Roeb, M., Schmitz, M., & Sattler, C., "Economic comparison of solar hydrogen generation by means of thermochemical cycles and electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 17, 2008, 4511–4519, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.086

34. Butt, Muhammad Salim, Hifsa Shahid, Farhan Ahmed Butt, Iqra Farhat, Munazza Sadaf, Muhammad Raashid, and Ahmad Taha, "Power Generation Analysis of Terrestrial Ultraviolet-Assisted Solid Oxide Electrolyzer Cell", *Energies*, 15, 3, 2022, https://doi.org/10.3390/en15030996

35. Komova, Oxana V., Olga V. Netskina, Anna M. Ozerova, Galina V. Odegova, Sergei S. Arzumanov, and Valentina I. Simagina, "The Effect of Storage-Induced Changes in Ammonia Borane on Hydrogen Release during Its Low-Temperature Thermolysis", *Inorganics*, 7, 8, 2019, https://doi.org/10.3390/inorganics7080096

36. Shin, S., Jin, J.-H., & Jung, J., "Sugar Acid–Assisted Thermolysis of All-Solid-State Ammonia Borane Hydrogen Fuel", *Energy Technology*, 8, 3, 2020, https://doi.org/10.1002/ente.201901195

37. Rakshit Ameta, Meenakshi S. Solanki, Surbhi Benjamin, Suresh C. Ameta, 2018, *Procesos avanzados de oxidación para el*

tratamiento de aguas residuales. Prensa Académica.

38. Maeda Kazuhiko & Domen Kazunari, "Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 18, 2010, https://doi.org/10.1021/jz1007966

39. Huang, Q.-Z., Xiong, Y., Zhang, Q., Yao, H.-C., & Li, Z.-J., "MoS 2 modificado sin metales nobles 0.25 Cd 0.75 S para la evolución fotocatalítica H 2 impulsada por luz visible altamente eficiente", *Catálisis Aplicada B: Ambiental*, 209, 2017, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.035

40. Bhangu Sukhvir K. & Ashokkumar Muthupandian, "Theory of Sonochemistry", *Topics in Current Chemistry*, 374, 4, 2016, https://doi.org/10.1007/s41061-016-0054-y

41. Leong Thomas, Ashokkumar Muthupandian & Kentish Sandra, "The fundamentals of power ultrasound - A review", *Acoustics Australia*, 39, 2011.

42. Escobar-Alarcón, L., Iturbe-García, J. L., González-Zavala, F., Solis-Casados, D. A., Pérez-Hernández, R., & Haro-Poniatowski, E., "Hydrogen production by ultrasound assisted liquid laser ablation of Al, Mg and Al-Mg alloys in water", *Applied Surface Science*, 478, 2019 https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.213

43. Vicelma Cardoso, Betania B. Romao, Felipe Thalles M. Silva, Julia G. Santos, Fabiana Regina X. Batista, & Juliana S. Ferreira, "Hydrogen production by dark fermentation", *Chemical Engineering Transactions*, 38, 2014, https://doi.org/10.3303/CET1438081

44. Yang, G., & Wang, J., "Various additives for improving dark fermentative hydrogen production: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 95, 2018, https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.029

45. Samuel Ibáñez Vega, Néstor Berbel Artal, Manel Lis, 2020, *Sistemas de control "online" de reactores químicos batch*, Universitat Politècnica de Catalunya.

46. Michele Rigon Spier, Luciana Porto de Souza Vandenberghe, Adriane Bianchi Pedroni Medeiros and Carlos Ricardo Soccol, 2011, *Application of different types of bioreactors in bioprocesses*, Federal University of Parana.

47. Kaviyarasan, K., "Application of UASB reactor in industrial wastewater treatment–a review", *Int. J. Sci. Eng. Res*, 5(1), 2014, 584-589.

48. Baeyens, J., Zhang, H., Nie, J., Appels, L., Dewil, R., Ansart, R., & Deng, Y., "Reviewing the potential of bio-hydrogen production by fermentation" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131, 2020, 110023, https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110023

49. Zagklis, Dimitris, Marina Papadionysiou, Konstantina Tsigkou, Panagiota Tsafrakidou, Constantina Zafiri, and Michael Kornaros, "Effect of pH on the Economic Potential of Dark Fermentation Products from Used Disposable Nappies and Expired Food Products" *Applied Sciences*, 11, 9, 2021, 4099, https://doi.org/10.3390/app11094099

50. Rangel Carol, Sastoque Jeisson, Calderon Juan, Mosquera Jhessica, Velasquez Pablo, Cabeza Ivan, & Acevedo Paola, "Hydrogen Production by Dark Fermentation Process: Effect of Initial Organic Load", *Chemical Engineering Transactions*, 79, 2020, 133–138, https://doi.org/10.3303/CET2079023

51. Hernández, D.M., Hurtado, L.A., Rodríguez, C., & Tatiana, A., "Hydrogen production in a novel configuration of UASB reactor under different hydraulic retention time", *Revista Ion, DYNA*, 85, 205, 2018, 57-162.

52. Moreno, C., León, E., Zapata, Z., Arley, D., "Producción de biohidrogeno por codigestion de residuos de frutas y verduras y mucilagos de café", *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 72, 3, 2019, 9007-9018.

53. Acar, C., & Dincer, I., "3.1 Hydrogen Production", *Comprehensive Energy Systems*, 2018, 1–40, https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809597-3.00304-7

54. Jiménez-Llanos, J., Ramírez-Carmona, M., Rendón-Castrillón, L., & Ocampo-López, C., "Sustainable biohydrogen production by Chlorella sp. microalgae: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 15, 2020, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.059

55. Ahmed, S. F., Rafa, N., Mofijur, M., Badruddin, I. A., Inayat, A., Ali, M. S., Farrok, O., & Yunus Khan, T. M., "Biohydrogen Production From Biomass Sources: Metabolic Pathways and Economic Analysis", *Frontiers in Energy Research*, 9. 2021. https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.753878

56. Nagy, V., Podmaniczki, A., Vidal-Meireles, A., Tengölics, R., Kovács, L., Rákhely, G., Scoma, A., & Tóth, S. Z., "Water-splitting-based, sustainable and efficient H2 production in green algae as achieved by substrate limitation of the Calvin–Benson–Bassham cycle", *Biotechnology for Biofuels*, 11, 1, 2018, https://doi.org/10.1186/s13068-018-1069-0

57. Krishna, P. S., Styring, S., & Mamedov, F., "Photosystem ratio imbalance promotes direct sustainable H2 production in Chlamydomonas reinhardtii", *Green Chemistry*, 21, 17, 2019, 4683–4690, https://doi.org/10.1039/c9gc01416k

58. Shetty, P., Boboescu, I. Z., Pap, B., Wirth, R., Kovács, K. L., Bíró, T., Futó, Z., White, R. A., III, & Maróti, G., "Exploitation of Algal-Bacterial Consortia in Combined Biohydrogen Generation and Wastewater Treatment". *Frontiers in Energy Research*, 7, 2019, https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00052

59. Kanygin, A., Milrad, Y., Thummala, C., Reifschneider, K., Baker, P., Marco, P., Yacoby, I., & Redding, K. E., "Rewiring photosynthesis: a photosystem I-hydrogenase chimera that makes H2in vivo", *Energy & Environmental Science*, 13, 9, 2020, 2903–2914, https://doi.org/10.1039/c9ee03859k

60. Ruiz-Marin, A., Canedo-López, Y., & Chávez-Fuentes, P., "Biohydrogen production by Chlorella vulgaris and Scenedesmus obliquus immobilized cultivated in artificial wastewater under different light quality", *AMB Express*, 10,

1, 2020, https://doi.org/10.1186/s13568-020-01129-w

61. Burton, N. A., 2021. *Increasing the efficiency of hydrogen production from so-lar powered water electrolysis*. Renewable and Sustainable Energy Reviews.

62. IEA, 2021, *Net Zero by 2050*, IEA, Paris.
63. Zhang, H., Wang, L., Van herle, J., Maréchal, F., & Desideri, U., "Techno-economic comparison of green ammonia production processes", *Applied Energy*, 259, 2020, 114135, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114135

64. Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M., & Basile, A., "Methanol Production and Applications: An Overview", *Methanol*, 2018, 3–28, https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63903-5.00001-7