



**Facultat de Nàutica de Barcelona**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

---

Titulació:

**Enginyeria Tècnica Naval, especialitat en Propulsió i Serveis del Vaixell, Pla 2000.**

Alumne:

**Albert Gay González**

Títol PFC:

**Les piles de combustible al sector naval**

Directora del PFC:

**Marcel·la Castells Sanabra**

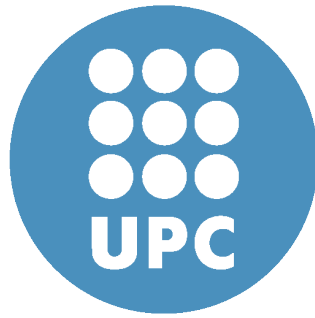
Convocatòria d'entrega del PFC:

**Desembre del 2011**

Contingut d'aquest volum:

**Memòria**

---



Universitat Politècnica de Catalunya

Facultat de Nàutica de Barcelona

## PROJECTE FINAL DE CARRERA

---

# Les piles de combustible al sector naval

---

Titulació: ETN, especialitat en Propulsió i Serveis del Vaixell, Pla 2000

Autor: Albert Gay González  
Tutora: Marcel·la Castells Sanabra

Desembre 2011



## **Resum**

En aquest Projecte de Final de Carrera es pretén estudiar les piles de combustible i el seu ús i impacte en l'àmbit naval.

Durant el PFC es tracten des dels punts més bàsics com són els elements principals que formen les piles, els tipus de pila que podem trobar actualment, junt amb les seves propietats i característiques, i els combustibles que podem utilitzar per tal d'alimentar directament les piles de combustible o per tal d'obtenir-ne el seu combustible principal.

A més aquest tema també es pot enfocar de cara a potenciar la conservació del medi ambient, ja que la substitució dels motors auxiliars per piles de combustible que treballin de la mateixa manera aporta reducció d'emissió de gasos a l'atmosfera, i reducció de consum de combustible, d'aquesta manera inclús es podria destinar més espai del vaixell per a càrrega, ja que reduiríem el volum dels tancs de combustible.

També s'estudia la seva aplicació, ja sigui com a sistema de propulsió principal o com a font de generació d'energia elèctrica en vaixells que es troben actualment en servei, i se'n treuen els avantatges de la seva utilització.

Finalment es treuen les conclusions sobre l'estat general de les piles de combustible a l'actualitat i es resumeixen els punts forts i febles d'aquesta tecnologia a nivell general i també a nivell específic del sector naval.

## Índex general

<b>Resum</b> .....	1
<b>Índex general</b> .....	2
<b>Índex de figures</b> .....	6
<b>Índex de taules</b> .....	8
<b>Glossari</b> .....	9
<b>Acrònims</b> .....	10
<b>1. Agraïments</b> .....	12
<b>2. Introducció</b> .....	13
<b>3. La pila de combustible</b> .....	14
3.1 Introducció .....	14
3.2 Història .....	16
3.3 Descripció de la pila de combustible .....	18
3.4 Principi de treball .....	20
3.5 Components de les piles de combustible .....	21
3.5.1 Matriu .....	22
3.5.2 Elèctrode .....	23
3.5.3 Electròlit .....	24
3.5.4 Catalitzador .....	24
3.5.5 Combustible .....	24
3.5.6 Oxidant .....	25
3.5.7 Exemple pràctic .....	26
3.6 Paràmetres de les piles de combustible .....	27
3.6.1 Eficiència .....	27
3.6.2 Potència de descàrrega .....	28
3.6.3 Voltatge de descàrrega .....	28
3.6.4 Corrent de descàrrega .....	29
3.6.5 Corrents admissibles .....	29
3.6.6 Potència màxima admissible .....	29
3.6.7 Voltatge crític .....	29
3.6.8 Pèrdues .....	29
3.7 Aportacions de les piles de combustible .....	30
3.8 Beneficis i problemes de la seva utilització .....	31

<b>4. Tipus de piles de combustible</b>	<b>33</b>
4.1 Pila de Membrana d'Intercanvi de Protons (PEMFC)	33
4.2 Pila de combustible Alcalina (AFC)	35
4.3 Pila de combustible d'Àcid Fosfòric (PAFC)	36
4.4 Pila de combustible de Carbonat Fos (MCFC)	38
4.5 Pila de combustible d'Òxid Sòlid (SOFC)	40
4.6 Pila de combustible PEM de metanol directe (DMFC)	41
4.7 Altres tipus de piles de combustible.	43
<b>5. Combustibles utilitzats per les piles de combustible</b>	<b>45</b>
5.1 Introducció	45
5.2 Combustibles fòssils	45
5.2.1 Combustibles gasosos	46
5.2.1.1 El Gas Natural	46
5.2.1.2 Gas Lìquid del Petrolí (LPG)	47
5.2.2 Gasolina	48
5.2.2.1 Gasolina d'automoció	48
5.2.2.2 Gasolina d'aviació	49
5.2.2.3 Gasohol	50
5.2.2.4 Índex d'octà	50
5.2.2.5 Additius de la gasolina	51
5.2.2.5.1 Antioxidants	51
5.2.2.5.2 Inhibidors de la corrosió	51
5.2.2.5.3 Demulsificants	52
5.2.2.5.4 Anti-gel	52
5.2.2.5.5 Colorants i marcadors	52
5.2.2.5.6 Reductors d'arrossegament	52
5.2.2.5.7 Additius oxigenats	53
5.2.2.6 Adulteració	53
5.2.3 El querosè	53
5.2.4 El combustible dièsel	55
5.2.5 El combustible d'aviació	57
5.2.6 El fuel oil	57
5.3 Els combustibles oxigenats	59
5.3.1 Metanol	59
5.3.2 Etanol	60
5.3.3 Dimetil èter	61
5.3.4 Biodièsel	62
5.4 Hidrogen	64
5.4.1 Introducció	64
5.4.2 Producció, emmagatzematge i distribució	65
5.4.2.1 La producció de l'hidrogen	65
5.4.2.2 Emmagatzematge i distribució	67

<b>6. Medi ambient</b>	<b>70</b>
6.1 Introducció	70
6.2 Beneficis pel medi ambient	71
6.3 Eficiència	71
6.4 Disponibilitat de combustible	72
6.5 Baix nivell d'emissions	72
6.5.1 Reducció dels gasos d'hivernacle.	72
6.6 Seguretat Energètica	74
6.7 Residus generats	74
6.7.1 Fabricació	74
6.8 Cicle de vida	74
<b>7. Sector naval</b>	<b>75</b>
7.1 Piles de combustible en propulsió marina	75
7.1.1 Piles de combustible en vaixells de guerra i mercants	78
7.1.2 Un sistema eficient i no contaminant	79
7.1.3 Piles de combustible de diferents tecnologies	79
7.2 Viking Lady	80
7.2.1 HotModule	81
7.2.2 Obstacles del projecte	83
7.2.3 Sense carboni	83
7.2.4 Característiques	84
7.2.5 Avantatges	85
7.3 Aplicació de piles de combustible a submarins	91
7.3.1 La planta de piles de combustible	91
7.3.2 Modularitat i components	92
7.3.3 Mòduls de les piles de combustible PEMFC	92
7.3.4 Sistema d'oxigen	92
7.3.5 Sistema d'hidrogen	93
7.3.6 Sistema de control de les piles de combustible	93
7.3.7 Sistema de refrigeració d'auxiliars de les piles de combustible	93
7.3.8 Sistema de nitrogen	94
7.3.9 Tancs de reacció d'aigua	94
7.3.10 Principals característiques operatives	94
7.3.10.1 Disminució de la firma tèrmica i sonora	94
7.3.10.2 Dades i característiques	95
7.3.10.3 Rendiment	95
7.3.10.4 Seguretat de concepte i infraestructura	95
7.3.11 Submarins U-31, U-32 i U-33	96
7.3.12 Submarí S-80	98
7.4 Remolcadors Híbrids d'Hidrogen (Green Tug)	101
7.5 Alsterwasser de ZEMSHIP (Vaixells d'Emissió Zero)	103
7.6 H2 Nemo	106
7.7 Undine	109

7.8 Tsekoi II .....	112
7.9 Catamarà ECO SLIM (Drassanes Dalmau) .....	114
7.10 Piles de combustible de baixa temperatura per a una embarcació a vela .....	117
<b>8. Conclusions</b> .....	<b>118</b>
<b>9. Bibliografia</b> .....	<b>120</b>
9.1 Bibliografia consultada .....	120
9.2 Pàgines web consultades .....	121
<b>10. Annexos</b>	
Annex A. BV Guidelines for the safe application of fuel cell systems on ships	
Annex B. Característiques Viking Lady	
Annex C. Greentug	
Annex D. Equacions de les piles de combustible	
Annex E. Normativa GL	
Annex F. METHAPU	
Annex G. New Developments for Maritime Fuel Cell Systems	
Annex H. Característiques Undine	

## Índex de figures

Figura 3.1: Evolució preu del petroli .....	14
Figura 3.2: Sir William Robert Grove .....	15
Figura 3.3: La pila de Grove .....	15
Figura 3.4: La pila de Bacon .....	16
Figura 3.5: Sistema de piles de combustible Projecte Apollo .....	17
Figura 3.6: Esquema funcionament pila de combustible d'òxid sòlid .....	18
Figura 3.7: Esquema funcionament pila galvànica .....	21
Figura 3.8: Elements que formen la pila de combustible .....	22
Figura 3.9: Corba de polarització d'una pila de combustible .....	30
Figura 3.10: Comparació eficiència entre sistemes .....	31
Figura 4.1: Esquema pila PEMFC .....	34
Figura 4.2: Pila PEMFC .....	34
Figura 4.3: Esquema pila AFC .....	35
Figura 4.4: Pila AFC .....	35
Figura 4.5: Esquema pila PAFC .....	37
Figura 4.6: Esquema pila MCFC .....	39
Figura 4.7: Vaixell "Viking Lady" amb MCFC .....	39
Figura 4.8: Esquema pila SOFC .....	41
Figura 4.9: SOFC tubular .....	41
Figura 4.10: Esquema pila DMFC .....	42
Figura 4.11: Esquema general de les diferents reaccions piles de combustible .....	43
Figura 5.1: Producció de l'hidrogen .....	65
Figura 6.1: Evolució concentració CO <sub>2</sub> .....	73
Figura 7.1: Característiques Viking Lady .....	86
Figura 7.2: Característiques Viking Lady .....	87
Figura 7.3: Plànols Viking Lady, vista longitudinal .....	88
Figura 7.4: Plànols Viking Lady, vista de popa .....	89
Figura 7.5: Plànols Viking Lady, vista de proa .....	89
Figura 7.6: Plànols Viking Lady, diferents cobertes .....	90
Figura 7.7: Plànols Esquema U-33 .....	97
Figura 7.8: Informació S-80 .....	98
Figura 7.9: Esquema sistema AIP .....	99
Figura 7.10: Esquema S-80 .....	99
Figura 7.11: Característiques generals S-80 .....	100
Figura 7.12: Green Tug .....	101
Figura 7.13: Característiques Green Tug .....	102
Figura 7.14: Disseny del FCS Alsterwasser .....	103
Figura 7.15: Distribució del FCS Alsterwasser .....	104

Figura 7.16: FCS Alsterwasser .....	105
Figura 7.17: Construcció H2Nemo .....	106
Figura 7.18: Instal·lació unitat PEMFC a H2Nemo .....	107
Figura 7.19: Monitorització sistema H2Nemo .....	107
Figura 7.20: H2Nemo en funcionament .....	108
Figura 7.21: Característiques Undine .....	109
Figura 7.22: Instal·lació unitat SOFC a bord .....	110
Figura 7.23: Esquema funcionament pila SOFC .....	111
Figura 7.24: Imatge generada del futur Tsekoa II. ....	112
Figura 7.25: Imatge generada de l'embarcació Eco Slim .....	114
Figura 7.26: Disposició panells solars de l'embarcació Eco Slim .....	115
Figura 7.27: Embarcació Eco Slim navegant .....	116

## Índex de taules

Taula 4.1: Característiques principals dels tipus de piles de combustible .....	44
Taula 5.1: Propietats generals del Gas Natural .....	46
Taula 5.2: Comparació de l'hidrogen i altres combustibles .....	64



## Glossari

A continuació s'adjunta un llistat de les variables que es poden trobar al PFC, cadascuna representada pel seu corresponent símbol o lletra. Al final de la descripció de cada variable es pot trobar entre claus les unitats en què s'expressa.

G	–	Energia lliure de Gibbs (J).
H	–	Entalpia (J).
T	–	Temperatura absoluta (K).
S	–	Entropia ( $JK^{-1}$ ).
E	–	Potencial de Nernst (V).
F	–	Constant de Faraday ( $96487 C mol^{-1}$ ).
n	–	Nombre d'electrons que participen en la reacció.
P	–	Potència de descàrrega (W).
$U_i$	–	Voltatge de descàrrega (V).
$U_o$	–	Voltatge en circuit obert (V).
$R_{int}$	–	Resistència interna (Ohms).
$R_{ext}$	–	Resistència externa (Ohms).
I	–	Corrent de descàrrega (A).
$I_{max}$	–	Corrent admissible màxim (A).
$I_{min}$	–	Corrent admissible mínim (A).
$P_{adm}$	–	Potència màxima admissible (W).
$U_{crit}$	–	Voltatge crític (V).

## Acrònims

AFC→ Alkaline Fuel Cell  
AIP→ Air-Independent Propulsion  
ASTM→ American Society for Testing and Materials  
ASW→ Anti-Submarine Warfare  
BFC→ Biological Fuel Cell  
BV→Bureau Veritas  
CFC→ ChloroFluoroCarbon  
DC→Direct Current  
DMFC→ Direct-Methanol Fuel Cell  
DNV→Det Norske Veritas  
EUA→Estados Unidos de América  
FC→Fuel Cell  
GDL→Gas Difusion Layer  
GL→Germanischer Lloyd  
HDW→Howaldtswerke-Deutsche Werft  
HHHT→ Hydrogen Hybrid Harbour Tug  
HHV→Higher Heating Value  
IATA →International Air Transport Association  
IGF→International Code of Safety for Gas-Fuelles Engine Installations in Ships  
ISO→ International Organization for Standardization  
I+D→ Investigación y Desarrollo  
LHV→Lower Heating Value  
LNG→Liquefied Natural Gas  
LPG→ Liquefied Petroleum Gas  
MCFC→ Molten-Carbonate Fuel Cell  
MEA→ Membrane Electrode Assembly  
NASA→ National Aeronautics and Space Administration  
OMI→Organización Marítima Internacional  
PAFC→ Phosphoric-Acid Fuel Cell  
PCFC→ Protonic Ceramic Fuel Cell  
PEMFC→ Proton exchange membrane fuel cells  
PM→Partículas en suspensión  
SCR→Selective Catalytic Reduction  
SOFC→ Solid Oxide Fuel Cell  
SOLAS→ *Safety Of Life At Sea*  
SSS→Short Sea Shipping  
SYNGAS→ Synthesis Gas  
UE→Unión Europea  
ULSD →Ultra Low Sulfur Diesel  
UPC→Universitat Politècnica de Catalunya  
ZAFC→ Zinc-Air Fuel Cell  
ZEMSHIP→Zero Emmision Ships



## **1.Agraïments**

Aquest projecte de final de carrera ha sigut difícil d'afrontar ja que és el primer que es fa en aquesta facultat d'aquesta temàtica específica, i per tant era un repte. Agrair a la meva tutora del PFC, la professora Marcel·la Castells Sanabra, el seu interès, dedicació i bons consells que m'ha donat durant tot el desenvolupament del treball.

També vull agrair a tota la meva família, parella i amics el seu suport durant tots aquests anys a la facultat i a la vida que hem compartit. Sense els seus consells, idees i ànims res no hauria sigut possible. N'hem passat de molt bones i encara de molt més dolentes però finalment ens en sortirem.

Moltes gràcies a tots.

## **2.Introducció**

Les piles de combustible són uns dispositius electroquímics que converteixen de manera continua i directa l'energia química que es troba en un combustible, en energia elèctrica. Aquestes piles de combustible proporcionen electricitat mentre el combustible es subministra.

Fruit d'aquest procés obtenim com a elements resultants aigua, electricitat i energia tèrmica, sense cap residu que sigui nociu pel medi ambient. Aquesta diferència amb els combustibles fòssils (els més utilitzats actualment) a nivell d'impacte ambiental i també en rendiment (són més eficients les piles de combustible que els motors de combustió interna actuals) és un dels motius principals pel que es tracta d'ampliar el mercat d'aquest tipus de tecnologia en tots els àmbits, i també en el marítim.

Durant aquest treball s'estudiaran les piles de combustible en diferents aspectes, per finalment analitzar la seva implantació actual al sector naval per veure què ens poden oferir per tal d'anar millorant la indústria naval, ja sigui tecnològica com mediambientalment.

### 3. La pila de combustible

#### 3.1 Introducció

La pila de combustible, també anomenada cèl·lula de combustible, és un dispositiu electroquímic de conversió d'energia que presenta certa semblança amb les bateries convencionals però amb la diferència que les piles de combustible estan dissenyades per permetre el re-abastiment dels reactius que es consumeixen de manera continuada.

En altres paraules, produeix electricitat d'una font de combustible i d'oxidant externes, i una bateria normal té una capacitat limitada per emmagatzemar energia. Una altra diferència és que els elèctrodes d'una bateria reaccionen i canvien segons la càrrega que presenti la bateria, mentre que a la pila de combustible els elèctrodes són catalítics.

Els reactius típics utilitzats en una pila de combustible acostumen a ser hidrogen al costat de l'ànode i oxigen al costat del càtode (sempre que sigui una pila de combustible d'hidrogen, però s'exposa el cas més típic), en una bateria es consumeixen reactius sòlids (níquel, cadmi, plom, ferro, entre d'altres). Un cop s'ha produït la reacció a la pila de combustible, els productes resultants dels que disposem són aigua, energia tèrmica i electricitat.

Té la capacitat de transformar energia química d'un reactiu en energia elèctrica de manera directa i amb una gran eficiència. El combustible reacciona amb l'oxidant i dona pas a la reacció electroquímica i s'allibera certa energia que en circumstàncies normals és a voltatge baix de corrent continua i també obtenim energia tèrmica. Un dels principals punts favorables que tenen les piles de combustible és que no tenen emissions contaminants i mentre se'ls subministri combustible poden funcionar de manera continuada.

Tot i que existeixen des de 1839, s'han desenvolupat molt poc des de la seva creació. Alguns dels principals motius pels quals aquesta tecnologia no s'ha desenvolupat més àmpliament són els següents: Cost elevat dels components, la seva relativa curta vida davant altres sistemes com els motors de combustió interna, entre d'altres.

Tenint en compte les circumstàncies que es viuen a l'actualitat en tema de problemàtiques amb els combustibles fòssils, les piles de combustible poden representar una alternativa ja que no depenen tant del petroli i els seus derivats.



Figura 3.1: Evolució preu del petroli. Font: [compartiendoconocimiento.files.wordpress.com](http://compartiendoconocimiento.files.wordpress.com)

### 3.2 Història

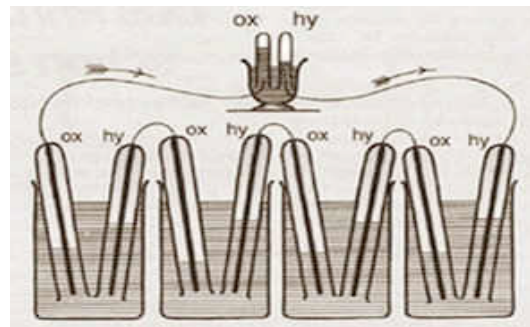
El concepte de pila de combustible va ser introduït per primer cop l'any 1894 pel físic Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), que va establir els seus principis electroquímics, tot i que el seu descobriment se situa uns anys abans. La idea principal era utilitzar una conversió d'un sol pas de l'energia química a elèctrica. L'artefacte encarregat de realitzar aquesta tasca va ser anomenat pila de combustible.

Sir William Robert Grove (1811-1896), advocat de Londres, va desenvolupar els primers prototips de laboratori del que actualment coneixem com a pila de combustible. No obstant, els principis bàsics de funcionament de la pila de combustible els va descobrir el suís Christian Friedrich Schoenbein (1799-1896) l'any 1838.



*Figura 3.2: Sir William Robert Grove. Font: Wikipedia*

Al 1839 Grove havia publicat un experiment que demostrava la possibilitat de generar corrent elèctrica a partir de la reacció electroquímica entre l'hidrogen i l'oxigen. El seu experiment consistia en unir una sèrie de quatre cel·les electroquímiques, cada una de les quals estava composta per un elèctrode amb oxigen i una altra amb hidrogen, tot separats per un electròlit.



*Figura 3.3: La pila de Grove. Font: www.cienciateca.com*

Grove va llegir les notes que William Nicholson i Anthony Carlisle havien escrit el 1800 descrivint el procés del trencament de l'aigua emprant electricitat, i la posterior recomposició de l'aigua mitjançant la combinació d'elèctrodes connectats en sèrie.

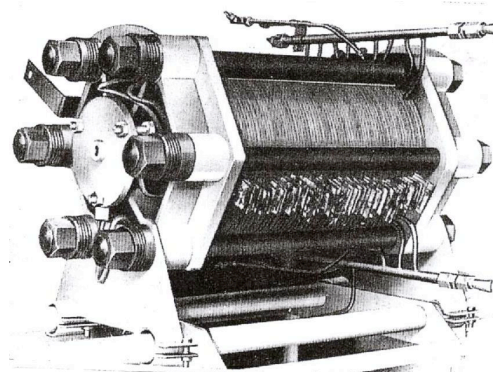
Amb aquest experiment va comprovar que la reacció d'oxidació de l'hidrogen a l'elèctrode negatiu combinada amb la reducció de l'oxigen al positiu generava un corrent elèctric que es podia utilitzar per generar hidrogen i oxigen.

Precisament en aquesta època, científics de tot el món estaven intentant descobrir i aprendre els misteris de l'electricitat, amb la qual cosa el descobriment de Grove podria haver suposat un pas endavant molt important en la temàtica de la generació de potència. Durant aquells anys va ser Nernst el que va deduir la llei termodinàmica que domina el principi de funcionament de les piles de combustible, i a més, va ser el primer en construir un model real de pila d'òxids sòlids i ceràmica.

D'aquesta manera i degut a la dificultat d'obtenir elèctrodes fiables a bon preu i amb bones propietats la idea de la pila de combustible es va desestimar i va acabar per oblidar-se. Els tècnics es van decantar per sistemes que possibilitaven l'opció de generar potència a partir de l'energia química que es troba als combustibles mitjançant màquines de combustió, tot i que aquestes tenien un rendiment molt inferior a la pila de combustible. Analitzant aquest fet i veient-lo des de la perspectiva dels nostres temps resulta evident que la tecnologia electroquímica de les piles de combustible és molt més sostenible i produeix molts menys derivats contaminants que les màquines tèrmiques (motors i altres).

Tot i els avantatges que les piles de combustible presenten davant de les màquines tèrmiques, hi ha una sèrie de pèrdues a considerar i que feien que els primers convertidors electroquímics tinguessin un rendiment molt similar a les màquines de combustió interna d'aquells temps, però el que els científics de l'època desconeixien per complet era que aquestes pèrdues eren totalment extrínseques al propi convertidor electroquímic. Aquestes pèrdues les coneixem com a polaritzacions. Degut a aquest desconeixement els tècnics d'aquell temps van derivar els seus esforços directament cap a un altre costat. Va ser als anys 50 quan es van construir alguns models de piles de combustible que funcionaven correctament i va quedar patent que aquest sistema generava electricitat de manera silenciosa que permetia substituir un procés de combustió per un altre amb un rendiment molt superior al de les màquines tèrmiques.

Va passar més d'un segle des del descobriment de Grove per a que Bacon construís una estructura apilada que tingués la suficient densitat de corrent per a poder generar potència útil. L'any 1939 Bacon va construir la primera pila de combustible d'electròlit alcalí (AFC) basada en elèctrodes de malla de níquel. Va pensar que aquestes piles de combustible podrien proveir l'energia dels submarins de la Marina Real millor que les bateries que s'utilitzaven en aquell moment, que eren perilloses d'emmagatzemar.



**Figura 3.4:** La pila de Bacon. Font: [electrochem.cwru.edu](http://electrochem.cwru.edu)



Hi ha dades amb les quals s'ha analitzat detalladament el procés històric de les piles de combustible. Appleby explica com la pila de Bacon modificada va ser el sistema de producció d'energia dels vehicles espacials que van permetre la missió a la Lluna de 1969. A principis dels 60, Thomas Grubb i Leonard Niedrach van inventar la tecnologia de la pila de membrana d'intercanvi de protons (PEMFC) a General Electric. Els programes americans de la NASA, Gemini i Apollo, van utilitzar piles de combustible alcalines i de polímers sòlids per disposar d'electricitat i poder utilitzar els components electrònics de la nau espacial. La NASA inicialment va investigar en la tecnologia PEMFC per al Projecte Gemini, però requeria una font d'energia que durés una quantitat molt gran de temps. Aquesta és la raó per la qual la NASA va escollir les piles alcalines enlloc de les PEMFC. Aquest fet va ser possible gracies a la tecnologia d'apilament de cel·les.



**Figura 3.5: Sistema de piles de combustible Projecte Apollo. Font: [electrochem.cwru.edu](http://electrochem.cwru.edu)**

La crisi de combustibles que va patir la societat durant els anys 70 i la posterior Guerra del Golf del 90 van provocar que alguns governs estudiessin la possibilitat d'utilitzar generadors electroquímics per a la producció de potència, i va ser durant aquells anys quan es van començar a finançar gran diversitat d'estudis per a poder desenvolupar molt més aquesta tecnologia i aprofitar els seus beneficis.

Actualment l'ús de les piles de combustible està molt més estès i li trobem aplicacions en camps com l'automoció i el sector naval (aquest tipus de tecnologia és molt utilitzat en submarins) entre molts altres. L'ús de generadors electroquímics pot arribar a multiplicar per tres el rendiment dels motors actuals i com a conseqüència d'aquest fet podríem reduir el consum de combustibles fòssils en gran mesura.

Molts fabricants d'automòbils ja han vist que les piles de combustible amb membrana polimèrica, alimentades tant per hidrogen com per metanol, poden suposar una opció alternativa viable als motors de combustió interna.

Hi ha hagut diversos factors que han frenat el desenvolupament d'aquesta coneixement, el cost dels materials de construcció de les piles de combustible, el poc desenvolupament de la tecnologia, entre d'altres.

### 3.3 Descripció de la pila de combustible

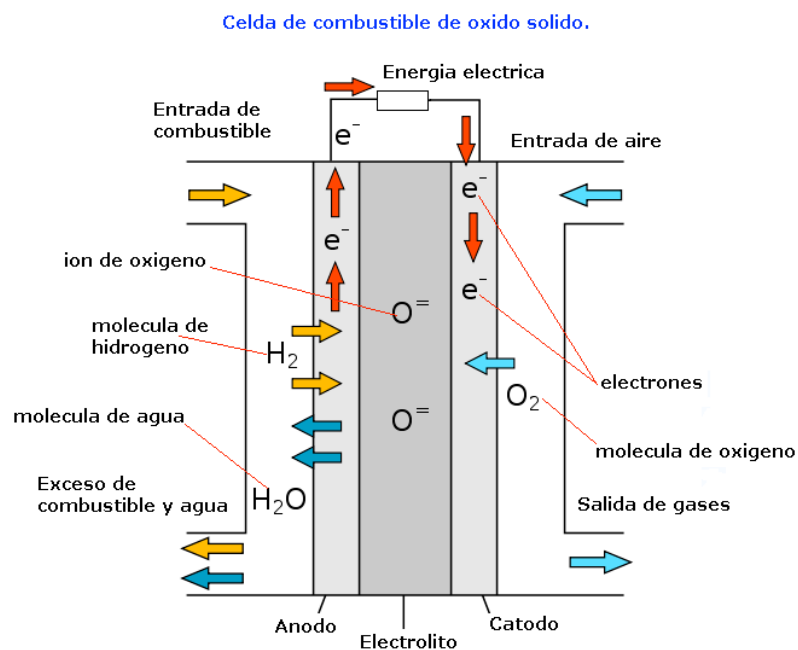
Les piles de combustible són dispositius electroquímics que transformen energia química a energia elèctrica. Aquest procés es realitza sense combustió i amb un alt rendiment. Les piles de combustible no tenen parts mòbils com els motors tèrmics, i necessiten que se'ls subministri un combustible per a que puguin produir electricitat.

Tampoc necessiten ser recarregades ni s'esgoten com les piles convencionals, funcionen mentre tinguin un subministrament de combustible i d'oxidant. Tenen certa semblança amb les bateries ja que disposen de dos elèctrodes, el càtode (positiu) i l'ànode (negatiu), amb un conductor electrolític entre ells.

El sistema opera amb dos tipus de gasos (combustible i oxidant) que circulen a través de les superfícies de l'ànode i el càtode que es troben oposades a l'electròlit. Aconsegueixen crear energia elèctrica per oxidació electroquímica del combustible (que normalment és hidrogen) i per reducció electroquímica de l'oxidant (normalment oxigen).

El mecanisme fonamental d'operació d'una pila de combustible és la reacció inversa a la hidròlisis. La oxidació catalítica del combustible a l'ànode i la reducció de l'oxidant al càtode creen una diferència de potencial entre els elèctrodes. Aquest fet pot ser causat mitjançant un circuit extern si es col·loca un electròlit aïllant entre l'ànode i el càtode que ens doni opció a un intercanvi iònic i amb aquest a una transferència de càrregues. Comentar que les piles les dividim en classes segons el tipus d'electròlit que incorporen, més endavant es realitzarà una classificació de les piles de combustible.

En aquesta figura podem observar l'esquema de funcionament bàsic de la pila de combustible d'òxid sòlid.



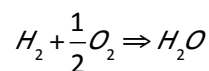
**Figura 3.6: Esquema funcionament pila de combustible d'òxid sòlid. Font: Bloom Energy**

Hi ha algunes piles en les quals hi ha transport de ions negatius a l'electròlit, mentre que a d'altres el transport de càrregues resulta ser positiu. Ens podem trobar que en alguns casos l'aigua formada a la reacció d'oxidació de l'hidrogen s'afegeixi al gas catòdic o anòdic, depenent del cas.

Realment podem optar a utilitzar qualsevol substància que pugui ser oxidada i reduïda dins de la pila de combustible, així segons del tipus de pila que tinguem podem utilitzar altres substàncies diferents al "clàssic" hidrogen com a combustible, com per exemple el metà.

En relació als combustibles utilitzats, les piles de combustible tenen un alt potencial de reducció de les emissions de gasos contaminants i de vapors d'aigua associats als processos de producció d'electricitat. Un rendiment elevat disminueix la quantitat de vapor d'aigua emès mentre que les emissions de  $CO_2$  i d'òxids de nitrogen són pràcticament nul·les.

Tot i que les piles fessin servir només oxigen i hidrogen com a reactants, les reaccions que trobem als elèctrodes resulten ser diferents en cada cas. Destacar que la reacció global sumant els efectes de l'ànode i el càtode és sempre la mateixa per a tots el tipus de pila de combustible, i és la següent.



La reacció que ens trobem al càtode és:  $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$

La reacció que tenim a l'ànode és:  $H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$

(Aquestes equacions corresponen a una pila alimentada d'hidrogen i oxigen).

Els processos que tenen lloc als elèctrodes permeten obtenir rendiments alts que no només afecten a la reacció elèctrica, a més és possible augmentar el rendiment total aprofitant l'energia tèrmica generada durant el funcionament normal per causa de la polarització i les pèrdues òhmiques que tenen lloc a l'interior de la pila. Aquesta darrera opció d'augmentar el rendiment global depèn del tipus de pila que utilitzem.

Per culpa de que les reaccions electroquímiques dels elèctrodes poden ser catalitzades per diversos materials a temperatures diverses, tenim una temperatura de treball que pot anar des dels 900-1000 °C fins a la temperatura ambient.

Per tant s'escollirà la pila de combustible més adient depenent de la temperatura de treball i de l'energia tèrmica de la que s'ha parlat anteriorment.

Generalment un pila de combustible està composta de diverses cel·les de caràcter individual i que es troben connectades elèctricament en sèrie entre elles. És en aquestes cel·les on es genera el flux d'electrons i el seu nombre total dependrà de la tensió total que es desitja que el conjunt proveeixi.

Totes les cel·les disposaran d'un parell de plaques bipolars col·locades a cada extrem i per elles entraran els gasos reactants i per on a més s'evacuaran els productes de la reacció i els reactants que no s'hagin fet servir. A cada placa i orientats al costat intern es situen l'ànode i el càtode.

Cada un d'aquests elèctrodes està proveït d'una capa amb un element catalitzador on els àtoms d'hidrogen es descompondran en electrons i protons, a més això proporciona la connectivitat elèctrica entre les diferents cel·les. Al mig dels elèctrodes trobem la membrana semipermeable que actua de medi conductor de ions.

Es coneix amb el nom de "stack" (o també apilament) a l'agrupació de tot el conjunt de cel·les amb finalitat de proporcionar una tensió elèctrica suficientment gran segons les necessitats de cada aplicació.

### **3.4 Principi de treball**

Una pila de combustible és un dispositiu d'energia que transforma directament energia química en elèctrica. Aquest principi de funcionament també el comparteixen les bateries. De fet, les piles de combustible i les bateries es poden considerar piles galvàniques.

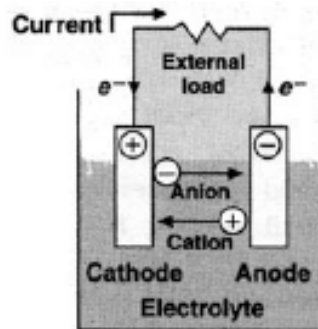
Una pila galvànica la formen dos elèctrodes (ànode i càtode) i un electròlit. Per una banda l'ànode és l'elèctrode negatiu i està fet d'una substància que pot alliberar electrons i de l'altra, el càtode és l'elèctrode positiu i està fet d'una substància que pot acceptar electrons. Quan es posen juntes, succeeix una reacció espontània d'oxidació-reducció i els electrons i els ions són intercanviats entre els elèctrodes.

Per a poder dur a terme aquesta reacció electroquímica, els elements reactius han d'estar en contacte entre ells. Pot passar que els elèctrodes estiguin en contacte directe, i si això passa, la reacció succeeix en les seves superfícies i els electrons són intercanviats directament, sense que això produeixi cap treball útil.

Per a poder obtenir treball útil, els electrons s'han de forçar a circular per un camí extern que inclogui una càrrega, a més, els elèctrodes s'han de separar amb un element que condueixi ions però no electrons.

L'element encarregat d'aquesta feina és l'electròlit, i ha d'estar situat entre els elèctrodes. Un cop tenim els elèctrodes separats, l'electròlit situat, i el camí extern establert, la reacció redox comença.

La següent figura il·lustra el principi operatiu d'una pila galvànica.



**Figura 3.7: Esquema funcionament pila galvànica. Font: Scientific Electronic Library Online Portugal**

En una bateria l'ànode es dissol en l'electròlit durant la reacció formant ions carregats positivament i deixant una acumulació d'electrons. Els ions positius (cations) viatgen a través de l'electròlit fins al càtode i els electrons circulen a través del circuit extern també fins al càtode.

Aquests fluxos continuen fins que l'ànode és consumit o l'electròlit no pot proporcionar més cations o s'elimina el circuit de la càrrega.

En una pila de combustible els gasos combustible i oxidant flueixen a través de canals situats als costats de l'electròlit de manera que poden fer la reacció electroquímica. Mentre s'aportin el combustible i l'oxidant la pila no parerà de funcionar.

Tot i que una pila de combustible pot treballar mitjançant diversos combustibles i oxidants, l'hidrogen ha estat considerat sempre com el combustible més efectiu per a un ús pràctic de les piles, ja que té una altíssima reactivitat electroquímica comparat amb d'altres. En el cas de l'oxidant, l'opció més clara és l'oxigen, ja que té una alta reactivitat i n'hi ha molt a l'aire.

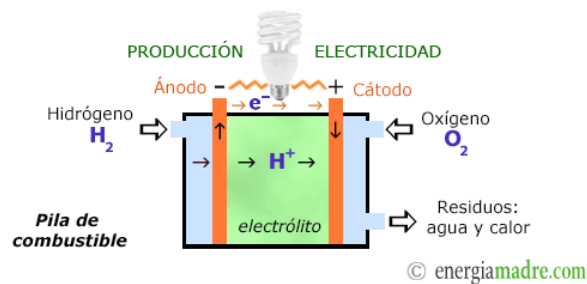
L'electròlit pot ser líquid o sòlid i és el tret característic entre els diferents tipus de piles de combustible, doncs cada electròlit condueix un ió en concret. També tenen un catalitzador (s'afegeix per fomentar les reaccions als elèctrodes) basat en un metall noble, com el platí (utilitzat només en piles que treballen a baixes temperatures, les que treballen a altes temperatures utilitzen materials més barats com el níquel).

### **3.5 Components de les piles de combustible**

Com s'ha parlat anteriorment, una pila de combustible no deixa de ser un conjunt de cel·les unitàries connectades en sèrie. Aproximadament es produeix 1 Volt de corrent contínua (0,8 Volts exactament), així que com més cel·les tenim connectades podem obtenir un voltatge global més alt.

Cada cel·la unitària està composta pels següents elements:

- 1) Matriu.
- 2) Electròlit.
- 3) Elèctrode: ànode i càtode.
- 4) Catalitzador (per afavorir les reaccions químiques).
- 5) Combustible.
- 6) Oxidant.



**Figura 3.8: Elements que formen la pila de combustible. Font: energiamadre.com**

El conjunt Electròlit + Ànode + Càtode és anomenat MEA, referent a les sigles en anglès de Membrane Electrode Assembly. Tot seguit passarem a parlar dels elements que formen la pila amb més profunditat.

### 3.5.1 Matriu

Un dels components específics per a la pila de combustible és la matriu, usualment composta de carbur de silici (SiC) i politetrafluoroetilè (PTFE), que és l'element que reté l'electròlit i s'usa entre parells d'elèctrodes difusors de gasos ( $H_2$  i  $O_2$ ). Les matrius han de ser prou poroses perquè l'electròlit es quedi permanentment retingut, deixant-lo amb prou feines humitejat, i evitant d'aquesta manera la barreja de gas.

A més, les matrius han de ser un aïllant electrònic, tenir una bona estabilitat química, tenir bona conductivitat iònica i posseir una espessor adequada per minimitzar la polarització òhmica entre els elèctrodes.

La resistència de la matriu és una característica important per ser la principal responsable de la inclinació de la corba de control corrent vs. potencial d'una pila de combustible. S'estan realitzant investigacions sobre l'acompliment de piles de combustible utilitzant mesclures de carbur de silici, carbur de niobi i silicat de zirconi, amb l'objectiu de millorar el potencial de la pila a altes densitats de corrent.

### **3.5.2 Elèctrode**

És un conductor utilitzat per a fer contacte amb una part no metàl·lica (electròlit). Hi ha un elèctrode positiu (càtode) i un de negatiu (ànode). Els elèctrodes consten de dues parts, la capa de difusió gasosa (GDL, Gas Difusion Layer) i la capa del catalitzador (que al ser d'un gruix molt petit no acostuma a dibuixar-se als esquemes).

Els elèctrodes han d'estar formats per un material porós, ja que els gasos reactius van dels canals de flux fins a la capa del catalitzador, on reaccionen i formen ions, electrons o molècules d'aigua (depenent de si es troben al càtode o a l'ànode).

La capa de difusió gasosa cal que presenti les següents propietats:

- 1) Alta conductivitat elèctrica.
- 2) Baix cost de fabricació.
- 3) Fabricació senzilla.
- 4) Estable mecànica i químicament dins del rang de temperatures de treball.
- 5) Bon comportament amb la resta de components.
- 6) Porositat adequada.

La capa de difusió ha d'estar feta d'un material porós i elèctricament conductor com pot ser el paper de carboni. L'estructura que presenta aquest material permet que el gas es pugui repartir mentre es difon per tal de maximitzar l'àrea de contacte amb la capa del catalitzador.

Aquesta capa presenta uns gruixos de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-4} m$ , amb unes porositats que es mouen al voltant del 70-80%. Aquesta capa de difusió gasosa també ajuda en la gestió de l'aigua, ja que permet el pas de la quantitat justa de vapor per tal de tenir la membrana amb l'índex de humitat corresponent. També ajuda a l'evacuació de l'aigua líquida formada al càtode evitant que es produeixin saturacions.

Les cares exteriors d'aquesta capa es troben en contacte amb el col·lectors de corrent, que tenen com a funció conduir els electrons formats a l'ànode per a que circulin pel circuit elèctric i tornar-los a introduir pel càtode, on reaccionaran.

La capa del catalitzador consisteix en una fina capa que presenta uns gruixos d'entre 5 i  $15 \cdot 10^{-6} m$  on té lloc la reacció electroquímica. El material que la forma es basa en platí suportat per una estructura amorfa de carboni amb una càrrega del catalitzador entre 1 i  $5 \cdot 10^{-3} kg \cdot m^{-2}$ .

Cal que la capa del catalitzador sigui efectiva per tal de separar les molècules en ions i electrons, fet que es pot dur a terme amb una gran àrea superficial (estructura granulada).

També ha de tenir vies d'entrada pels reactius perquè puguin arribar a establir el contacte amb el catalitzador i vies de sortida per tenir una bona evacuació dels productes de la reacció. Comentar que el gruix reduït de la capa del catalitzador és un punt favorable ja que millora el transport màssic i redueix molt el cost de la pila de combustible.

### **3.5.3 Electròlit**

L'electròlit és un element bàsic pel bon funcionament de la pila de combustible, ja que és el responsable del transport iònic (passen els ions positius de l'ànode al càtode impedit el pas d'electrons, que ho faran per un circuit extern). Pot ser sòlid o líquid i en general presenta les següents característiques:

- 1) Alta conductivitat iònica.
- 2) Impermeable davant dels reactius.
- 3) Estable mecànica i químicament dins del marge de temperatura de treball.
- 4) Baixa conductivitat elèctrica.
- 5) Fabricació senzilla.
- 6) Barata.

Ja que acostuma a ser difícil trobar un element que presenti totes les qualitats anteriors, s'agafen com a característiques principals la conductivitat iònica i l'estabilitat mecànica i química.

### **3.5.4 Catalitzador**

És l'element encarregat d'accelerar la reacció química als elèctrodes. Es fa servir un catalitzador diferent per l'ànode i el càtode. Ha d'anar suportat per altres elements, generalment per partícules de carboni, per a que es pugui estendre de la manera més fina possible. Com s'ha comentat abans, un dels catalitzadors més utilitzats és el platí.

### **3.5.5 Combustible**

El combustible més utilitzat fins ara en el desenvolupament de les piles de combustible és l'hidrogen. Aquest element presenta un poder calorífic inferior molt alt, de 120 MJ/kg. Aquest fet significa que té una densitat d'energia molt elevada. A més, es tracta d'un gas, que a temperatura ambient pot ser comprimit de manera que elevat la seva pressió ocupi poc espai. Aquest fet és especialment útil en les aplicacions per a vehicles. Les emissions que es produeixen en usar hidrogen pur són nul·les, per tant, aquest tipus de combustible és molt net.



L'obtenció d'hidrogen és molt diversa, ja que pot ser el resultat de processos químics com la síntesi de l'amoníac i del clorur d'hidrogen, a partir de l'electròlisi de l'aigua, que pot ser o bé mitjançant energies alternatives i renovables, o amb el reformat d'hidrocarburs. Els hidrocarburs poden ser biocombustibles, com el metanol, el metà, el biodièsel o el etanol, o bé, d'origen fòssil, provinent del petroli. No obstant això, el factor seguretat provoca recels respecte a l'ús d'aquest combustible, perquè es tracta d'un producte fàcilment inflamable en contacte amb l'oxigen de l'atmosfera.

L'energia obtinguda per ser usada en les piles de combustible també pot provenir de la biomassa, sistemes eòlics o bé sistemes solars. Tot i l'àmplia gamma de combustibles existents a utilitzar, s'ha pogut determinar que l'hidrogen en estat gasós és el més extensament usat i el que majors beneficis aporta. La resta de combustibles no són prou reactius pel que encareixen els costos dels elèctrodes.

El fet que els combustibles fòssils siguin majoritàriament emprats en l'actualitat i que hi hagi tota una indústria mundial al voltant d'ells pot condicionar el fet que inicialment les piles de combustible se serveixin d'ells per al seu funcionament (destacant la utilització de gas natural o algun tipus d'hidrocarbur dels anomenats lleugers) fins a ser acceptades o bé aquests combustibles fòssils s'encareixin per la seva escassetat i es produeixi, d'aquesta manera, el canvi cap al combustible ideal que és l'hidrogen.

En el cas d'usar metanol com a combustible, són necessaris una sèrie de subsistemes que transformin el metanol en hidrogen susceptible de ser alimentat a la pila de combustible. Aquests subsistemes inclouen, fonamentalment, un reformador que transformi el metanol en hidrogen, però són necessaris també un reactor d'oxidació preferencial que elimini les traces de monòxid de carboni a la sortida del reformador, sistemes d'alimentació i barreja del combustible amb aigua i sistemes de arrencada del reformador en fred. Tota aquesta sèrie de subsistemes redueixen l'eficiència energètica del procés, però tot i així s'espera que aquesta serà una de les solucions a curt termini aplicades a l'automoció.

Si la pila de combustible és usada en aparells electrònics de dimensions reduïdes, el gas ideal de partida és metà o bé metanol, ja que es redueix de manera important el volum destinat a l'emmagatzematge de combustible.

### **3.5.6 Oxidant**

Encara que en general es mostra l'oxigen com a oxidant, no cal utilitzar oxigen pur (l'oxigen criogènic s'usa fonamentalment en els programes espacials) ja que en general l'aire és l'oxidant que es prefereix en les aplicacions terrestres.

### **3.5.7 Exemple pràctic**

Com a exemple pràctic es proposa veure els components que portaria una pila de combustible del tipus PEMFC (de membrana d'intercanvi de protons, que s'explicarà més endavant).

La pila de combustible es compon dels següents elements:

- Conjunt membrana-elèctrode (MEA, Membrane Electrode Assembly) de Nafion consistent en una membrana conductora de ions polimèrica recoberta d'elèctrodes plans, que incorpora un full de paper de carbó o una tela de fibra de carboni.
- Catalitzador de platí.
- Plaques bipolars, que actuen com plaques separadores de grafit.
- Plaques de refrigeració.
- Perifèrics, que comprenen les plaques extremes de refrigeració, carcasses aïllants i cargols de fixació.
- Col·lectors de corrent.
- Caixa exterior aïllada elèctricament.

Un cop enumerats els components de la pila, s'han de destacar altres elements necessaris per al bon funcionament del sistema. Aquests elements es poden agrupar segons la seva funcionalitat amb:

- Dispositius que s'encarreguen d'alimentar de forma contínua amb aire i hidrogen a la pila de combustible i d'eliminar la calor produïda en la mateixa. Aquestes funcions són realitzades pels següents elements:
  - Processador de combustible (reformador i purificador de gas).
  - Sistema d'alimentació del combustible.
  - Tancs d'hidrogen a pressió i controlador de pressió.
  - Sistema de reserva per pics de potència en l'arrencada (amb una bateria).
  - Compressor d'aire per al càtode.
  - Circuit de refrigeració.
  - Bomba de re-injecció del gas d'escapament de l'ànode.
  - Separador d'aigua dels gasos de sortida del càtode.

- Dispositius electrònics que converteixin el corrent continu produït a la sortida de la pila de combustible en corrent altern, perquè aquesta pugui ser introduïda en el motor elèctric. Aquesta funció és realitzada pel condicionador de potència. Els elements que el componen són:
  - Convertidor CC / AC.
  - Inversor CC / CA.
  - Filtre de línies de CA.
  - Càrrega de xarxa elèctrica de CA.

Cal destacar que la incorporació del processador de combustible (reformador i purificador de gas) és opcional segons la tipologia de combustible que es vulgui utilitzar. S'ha escollit l'hidrogen, amb la qual cosa, es pretén acumular aquest combustible als tancs d'emmagatzematge fins al moment en què sigui necessari introduir més hidrogen a la pila de combustible. L'ús del reformador seria més adequat si es pretengués utilitzar un altre tipus de combustible.

### **3.6 Paràmetres de les piles de combustible**

En aquest apartat es pretén resumir les principals equacions relacionades amb el comportament de la pila. Per entendre fàcilment la resposta de la pila de combustible, primer de tot s'han de definir un seguit de conceptes que ens permetin realitzar una interpretació del seu comportament.

#### **3.6.1 Eficiència**

A diferència d'un motor de combustió interna, l'eficiència de les piles de combustible no ve determinada pel límit de Carnot. Aquesta circumstància no assegura una eficiència més gran, tot i que la majoria de vegades sigui així. Definir l'energia d'entrada al sistema és difícil, i per això és important conèixer l'energia lliure de Gibbs, que es defineix com l'energia disponible per a realitzar un treball extern, desestimant el treball fet per canvis de pressió o de volum, ja que aquest tipus de treball no pot ser utilitzat per una cèl·lula de combustible. En el cas d'una pila de combustible aquest treball extern involucraria als electrons del voltant del circuit extern. L'energia lliure de Gibbs ( $G$ ) està relacionada amb la temperatura del procés ( $T$ ), l'entropia ( $S$ ) i l'entalpia ( $H$ ) de la següent manera:

$$G = H - TS$$

L'energia alliberada per la pila de combustible és el canvi de l'energia lliure de Gibbs abans i després de la reacció química:

$$\Delta G = G_{\text{sortida}} - G_{\text{entrada}}$$

$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$  on  $n$  és el nombre d'electrons que participen a la reacció,  $F$  és la constant de Faraday i  $E$  és el potencial de Nernst.

Aquesta variació de l'energia lliure de Gibbs no és constant, i depèn de la temperatura i de l'estat de l'aigua que s'hagi creat (en estat vaporós o líquid). Aquest fet provoca que l'energia lliure de Gibbs no s'utilitzi sovint per calcular l'eficiència.

Com que els materials utilitzats en les piles de combustible normalment es cremen per alliberar energia es podria calcular l'eficiència en funció de l'entalpia de formació per mol de fuel ( $\Delta H$ ). S'afegeix un signe negatiu a l'equació ja que per conveni es considera negatiu quan s'allibera energia.

Però realment existeixen dos possibles valors de l'entalpia de formació, depenent si el producte final condensa el líquid o no (el valor absolut de l'entalpia de formació de líquid és més gran). El valor més alt (l'entalpia de formació del líquid) s'anomena límit superior de calor (HHV/Higher Heating Value), mentre que el més baix s'anomena límit inferior de calor (LHV/Lower Heating Value).

Si no s'especifica el contrari els valors d'eficiència són els de LHV ja que en aquest cas es tracta de l'eficiència més gran :

$$\eta_{\text{max}} = \frac{\Delta G}{-\Delta H}$$

### **3.6.2 Potència de descàrrega (P)**

És el producte del voltatge operatiu pel corrent de descàrrega de la pila de combustible.

### **3.6.3 Voltatge de descàrrega ( $U_i$ )**

És la diferència de potencial entre l'ànode i el càtode de la pila de combustible quan aquests estan connectats a través del circuit extern (quan s'està produint la reacció). El voltatge màxim de descàrrega succeeix quan tota l'energia lliure de Gibbs es transforma en energia elèctrica i per tant depèn de la temperatura. S'expressa de la següent manera ( $U_o$  és el voltatge en circuit obert).

$$U_i = U_o + R_{\text{int}} \cdot I$$

### **3.6.4 Corrent de descàrrega (I)**

És el corrent que circula quan la pila de combustible està funcionant. La seva fórmula és la següent:

$$I = \frac{U_i}{R_{ext}} = \frac{U_o}{R_{ext} + R_{int}}$$

### **3.6.5 Corrents admissibles ( $I_{min} / I_{max}$ )**

El corrent mínim admissible és aquell que assegura que les condicions tèrmiques són les correctes. El corrent màxim admissible és aquell per sobre del qual els components es poden arribar a trencar. Per tant per treballar dins del rang de temperatures adequat, el corrent ha d'estar entre el mínim i el màxim admissible.

### **3.6.6 Potència màxima admissible ( $P_{adm}$ )**

És el valor que es pot assegurar que per sota seu no es produirà el sobreescalfament del sistema.

### **3.6.7 Voltatge crític ( $U_{crit}$ )**

Diferència de potencial mínim entre elèctrodes de la pila de combustible per a assegurar que no es produiran desperfectes. Si es treballa a una diferència de potencial menor al voltatge crític, el corrent pot superar el màxim admissible amb el que es poden produir danys als components de la pila de combustible.

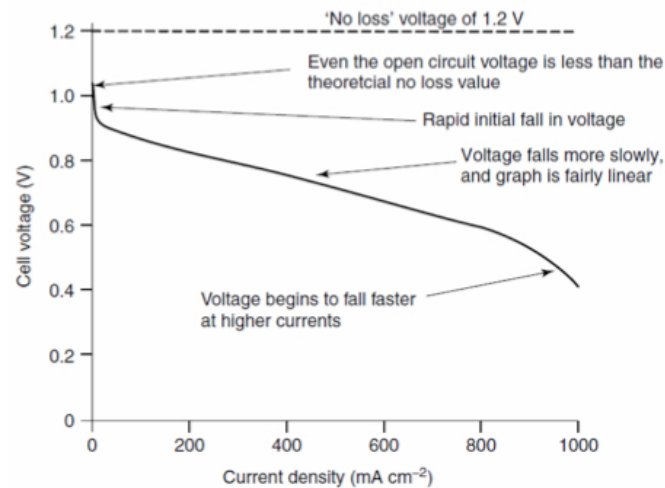
### **3.6.8 Pèrdues**

A causa de diversos tipus de pèrdues irreversibles, el potencial real de la pila disminueix respecte el potencial ideal, de la mateixa manera que disminueix l'eficiència. Les pèrdues es poden classificar en tres tipus:

- **Pèrdues d'activació:** Les reaccions que es duen a terme als elèctrodes de la pila necessiten certa energia d'activació, així que es consumeix una petita quantitat d'energia prèviament.
- **Pèrdues òhmiques:** Són les pèrdues causades per la resistència iònica a l'electròlit i als elèctrodes i la resistència electrònica als elèctrodes, als col·lectors de corrent i a les resistències de contacte.

- **Pèrdues de transport màssic:** Les pèrdues per transport de massa són el resultat de les limitacions en el transport màssic dels reactius, en situacions de gran demanda d'energia per part de la pila.

Una manera de representar el comportament real de la pila és la corba de polarització, on es mostra el potencial de la pila en funció de la densitat de corrent:



**Figura 3.9:** Corba de polarització d'una pila de combustible. Font: LARMINIE, J., DICKS, A., *Fuel Cell Systems Explained*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003

### 3.7 Aportacions de les piles de combustible

Quan utilitzem sistemes que implementen piles de combustible trobem que un dels principals beneficis que obtenim és la versatilitat de la seva font d'energia, ja que admet un ventall molt ampli de nivell de puresa del combustible.

Destacar que per a obtenir rendiments més alts és millor utilitzar un combustible molt pur.

La posada en funcionament d'una pila de combustible dóna com a resultat un corrent continu útil, i aigua com a producte final de la reacció així com altres derivats que depenen directament del nivell de puresa que presentin els reactius.

Per culpa de la necessària neteja dels gasos reactants i tenint en compte que les reaccions electroquímiques són relativament netes, els sistemes que utilitzen piles de combustible tenen nivells d'emissió de contaminants molt baix si ho comparem amb d'altres sistemes tradicionals.

Per altra banda és possible augmentar el rendiment de les piles si s'incrementen les pressions d'entrada d'oxidant i reductor. Això implica incorporar sistemes addicionals tals com equips de pressurització i també s'ha de comptar amb el seu pes i volum, que alhora significarà un cost més elevat i un major consum d'energia.

A més s'ha de tenir en compte que a pressions de més de 5 atmosferes els equips d'electròlits sòlids comencen a presentar danys.

Per tant quan es consideri la implantació d'un sistema amb piles de combustible s'han de tenir en compte certs aspectes per evitar comprometre la funcionalitat i el correcte ús de la instal·lació.

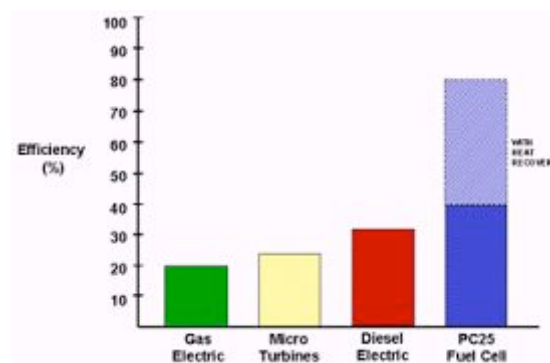


Figura 3.10: Comparació eficiència entre sistemes. Font: <http://www.gia-energias.com.ar/celdas.htm>

### **3.8 Beneficis i problemes de la seva utilització**

Els principals avantatges de la seva utilització són:

- 1) Rendiment. Tenen uns rendiments elèctrics del voltant del 40% i en els casos que aprofitem l'energia tèrmica generada podem obtenir rendiments de fins el 80%.
- 2) Combustibles diversos. Qualsevol combustible que tingui hidrogen és apte per ser utilitzat. Alguns exemples de combustibles són el metanol, l'etanol, la gasolina i molts d'altres. L'altre reactant que farem servir serà l'oxigen, que el podem trobar a l'aire ambiental.
- 3) Modularitat. La potència de les piles de combustible augmenta linealment amb la mida de la pila (poden acoblar més d'una unitat).
- 4) Poca contaminació. La reacció principal que es produeix dins de la pila no és contaminant, ja que l'únic producte que té és l'aigua. El cremador intern genera NOX, però el nivell d'emissió és molt petit (aproximadament de 3 ppm). Durant el processat de combustible a les piles es genera  $CO_2$  (causa efecte hivernacle), però altra vegada els nivells d'emissió són molt petits.

- 5) Poc manteniment. El fet que aquests equips no tinguin parts mòbils representa que no pateix desgast. El major handicap que limita la vida útil dels equips és la contaminació dels catalitzadors.
- 6) Poca contaminació sonora. Al no tenir parts mòbils produeix poc soroll. El poc soroll que produeixi l'equip vindrà dels elements auxiliars tals com les bombes o inversors.
- 7) Fàcil instal·lació. Al no requerir grans infraestructures ni grans obres, el cost d'instal·lació és molt petit.
- 8) Versatilitat. Segons el tipus de pila utilitzat podem realitzar grans o petites produccions d'electricitat, i aplicar-la a diversos tipus d'elements.
- 9) Alternativa. Donen la opció de no dependre tant dels combustibles fòssils.
- 10) Continuïtat. Poden generar energia mentre se'ls subministri combustible de manera continuada.
- 11) Altres possibilitats. Aquest tipus de sistema també admet la possibilitat de la cogeneració, que consisteix en la producció combinada de calor i electricitat (energia elèctrica i energia tèrmica útil) a partir d'una font d'energia primària. El gran avantatge de la cogeneració és l'alta eficiència energètica que es pot obtenir del combustible primari utilitzat.

Els principals problemes que ens trobem venen relacionats pel poc desenvolupament que té aquesta tecnologia en l'actualitat. S'hauria de solucionar el tema de la vida útil dels sistemes, el cost dels materials (ja que per la poca implantació que tenen aquests sistemes encara resulten tremendament cars), i millorar la fiabilitat dels equips.



#### **4. Tipus de piles de combustible**

Les piles de combustible es classifiquen segons el tipus d'electròlit que s'utilitzi. Segons l'aplicació que es vulgui donar a la pila de combustible s'escollirà una unitat o una altra tenint en compte característiques tals com la temperatura d'operació, el seu rendiment etc.

Així segons el tipus d'electròlit que tinguin podem trobar els següents tipus de piles de combustible:

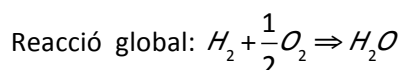
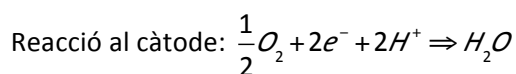
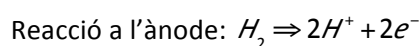
- 1) Pila de Membrana d'Intercanvi de Protons o també coneguda com a Membrana d'Intercanvi Polimèrica (PEMFC).
- 2) Pila de combustible Alcalina (AFC).
- 3) Pila de combustible d'Àcid Fosfòric (PAFC).
- 4) Pila de combustible de Carbonat Fos (MCFC).
- 5) Pila de combustible d'Òxid Sòlid (SOFC).
- 6) Pila de combustible PEM de metanol directe (DMFC).
- 7) Altres tipus de piles de combustible.

##### **4.1 Pila de Membrana d'Intercanvi de Protons (PEMFC)**

L'electròlit d'aquest dispositiu és una membrana que intercanvia protons, el material del que està feta la membrana és un polímer (per això també és coneguda com a Pila de Membrana Polimèrica) d'àcid sulfònic fluorat, que comercialment té el nom de Nafion. Els anions del Nafion estan fixats a la matriu de l'electròlit mentre que els protons associats estan lliures per passar de l'ànode cap al càtode. Els dos elèctrodes estan realitzats en tela de carboni porós dopat amb una mescla de platí i Nafion.

L'únic líquid que es troba present a la cel·la és aigua pel que els problemes de corrosió són mínims. No obstant, el manteniment del nivell d'aigua a l'interior de la pila dins del seu marge resulta molt difícil i complicat, afectant al correcte funcionament del conjunt. Si l'aigua que es forma com a conseqüència de les reaccions que tenen lloc s'evapora més ràpid del que es genera, la membrana s'asseca i el funcionament del conjunt empitjora molt.

Les reaccions que tenen lloc a les piles PEM són:



Aquest tipus de piles utilitzen hidrogen com a combustible i oxigen com a oxidant, però degut a que el diòxid de carboni ( $CO_2$ ) no representa perill de contaminació per a la membrana es pot utilitzar aire per alimentar el càtode i combustible reformat per alimentar l'ànode. Degut a la necessitat de mantenir humida la membrana, la temperatura d'operació de la pila està limitada a  $120^\circ C$  (la temperatura normal de treball és entre els  $70^\circ - 80^\circ C$ ). A aquestes temperatures les reaccions als elèctrodes són més lentes pel que és necessari que aquests tinguin un alt contingut de substàncies catalitzadores (gairebé tot platí). Tot això també implica que el contingut de monòxid de carboni (CO) al combustible hagi de ser proper a 0 (per sota de les 5 ppm), ja que quan les temperatures són baixes el monòxid de carboni actua com a contaminant del catalitzador i el faria malbé.

Com a avantatges, destacar que aquest tipus de pila pateix molt poc per corrosió i a més la seva fabricació és senzilla. Pot funcionar tant amb hidrogen com amb combustibles reformats i també té una bona tolerància al diòxid de carboni. Suposen menor pes, volum i cost que qualsevol altre tipus de pila de combustible que operi a una mateixa potència, en altres paraules, per a una mateixa tensió les cel·les de les PEMFC són capaces d'entregar molt més corrent, i com a conseqüència, més potència que els altres tipus de piles. Per això és important destacar que poden arribar a assolir altes densitats de corrent.

Com a part negativa comentar que el funcionament d'aquest tipus de piles a una temperatura molt baixa requereix que hi hagi una quantitat molt alta de platí, i això fa que el cost es dispari significativament ja que es tracta d'un material car. Si buscant reduir el cost per kilowatt produït s'intenta reduir la quantitat de platí utilitzada als elèctrodes, les densitats de corrent també es veurien reduïdes de manera important, i aquesta possibilitat no interessa. A més, i tal com s'ha dit anteriorment, s'ha de controlar molt rigorosament el contingut d'aigua a la membrana (la conductivitat de l'aigua és funció del nombre de molècules d'aigua per forat a l'àcid), com el de CO al combustible. També es necessita una font de calor addicional per al reformat del combustible, i això també afecta al rendiment de la instal·lació.

El desenvolupament actual de les PEMFC passa per la utilització de processos d'oxidació catalítica per eliminar el monòxid contingut al combustible i la utilització de nous materials als elèctrodes i electròlit que permetin arribar a aconseguir majors densitats de corrent amb menors càrregues de catalitzador.

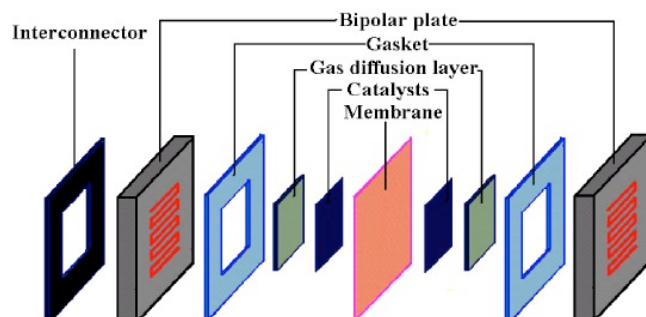


Figura 4.1: Esquema pila PEMFC. Font: [energi.kemi.dtu.dk](http://energi.kemi.dtu.dk)

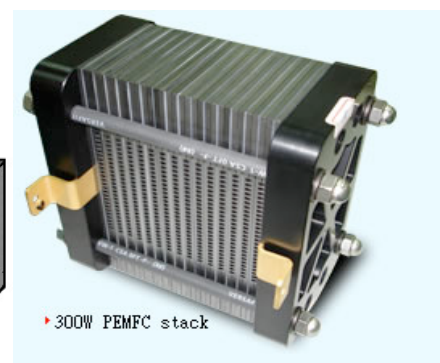


Figura 4.2: Pila PEMFC. Font: [pemfc.itri.org.tw](http://pemfc.itri.org.tw)

#### 4.2 Pila de combustible Alcalina (AFC)

Aquest tipus de pila de combustible va ser un dels primers tipus a desenvolupar-se, a principis de la dècada dels 60, i la seva temàtica d'aplicació era la dels vehicles espacials. Quan treballem amb hidrogen i oxigen presenta un funcionament molt bo ja que l'ambient alcalí afavoreix notablement la cinètica química en la reacció de reducció de l'oxigen a baixa temperatura.

L'electròlit és una solució alcalina aquosa com l'hidròxid de potassi (KOH), que varia la seva concentració en funció de la temperatura de funcionament: 85% per a temperatures elevades (aproximadament uns  $250^{\circ}\text{C}$ ) o 35-50% per a temperatures baixes (per sota dels  $120^{\circ}\text{C}$ , entre uns  $70-100^{\circ}\text{C}$ ), els percentatges estan expressats en volum.

S'eleva la pressió de funcionament fins als 4-6 bar per evitar que l'electròlit entri en ebullició. Els elèctrodes, que es mantenen en una matriu d'amiant, estan realitzats en carboni porós i dopats amb platí per a catalitzar les reaccions d'oxidació i de reducció. En concret, l'ànode conté un 20% de pal·ladi (Pd) i un 80% de platí, el càtode està dopat amb or (Au) i platí al 10% l'ànode i en un 90% el càtode (tots aquests percentatges són en pes).

El combustible aportat ha de satisfer una sèrie de restriccions per al correcte funcionament del conjunt. En primer lloc l'únic component actiu ha de ser l'hidrogen. El monòxid de carboni enverina els catalitzadors i el diòxid de carboni reacciona amb l'hidròxid de potassi formant carbonat potàssic ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) i per tant alterant l'electròlit i inhibint la difusió de gas. Aquest últim fenomen és tant important que ni tan sols és admissible una proporció de diòxid de carboni tant petita com l'existent a l'aire (300 ppm). La presència de nitrogen disminueix el rendiment de la cel·la i per tant no interessa.

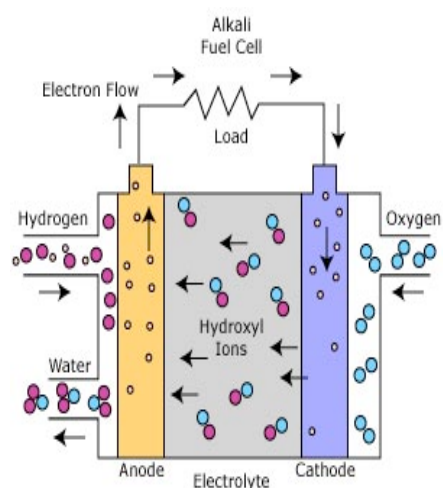


Figura 4.3: Esquema pila AFC. Font: fctec.com

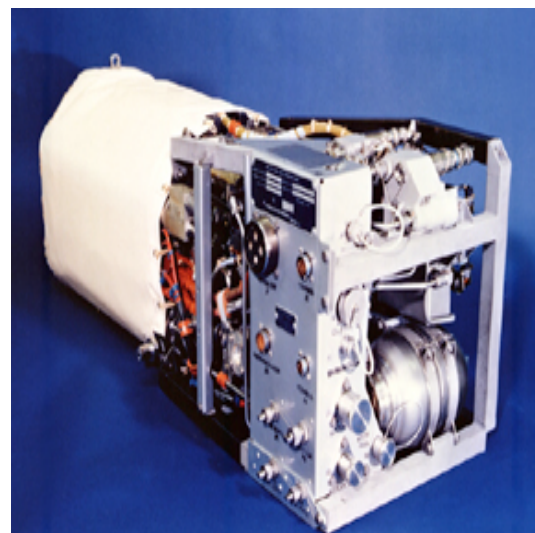
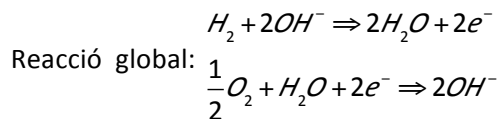
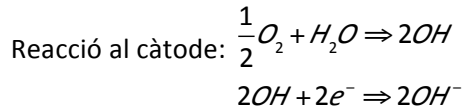
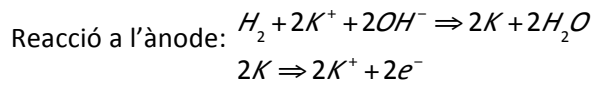


Figura 4.4: Pila AFC. Font: doitpoms.ac.uk/fuel-cells

Les reaccions que tenen lloc a les piles AFC són:



### 4.3 Pila de combustible d'Àcid Fosfòric (PAFC)

Les piles d'àcid fosfòric ( $H_3PO_4$ ) són juntament amb les piles de membrana polimèrica els únics tipus de pila que es troben actualment en fase de comercialització. Les PAFC operen a pressions que varien dels 8 bars fins a la pressió atmosfèrica, les temperatures de funcionament d'entre  $150-220^\circ C$  són per a poder garantir una bona conductivitat iònica a l'electròlit i aquest darrer està format per àcid fosfòric concentrat al 100% que es manté en una matriu de carbur de silici (*SiC*).

A baixes temperatures l'àcid fosfòric és un mal conductor de ions, i l'enverinament del platí pel monòxid de carboni al combustible pot arribar a ser molt important. Els elèctrodes estan realitzats amb paper de grafit dopat amb platí.

L'àcid fosfòric presenta avantatges davant dels altres àcids inorgànics. A altes temperatures, uns  $200^\circ C$  mantenen una alta estabilitat termoquímica i una volatilitat molt baixa, comparat amb d'altres elements tals com l'àcid fluorhídric (*FH*), l'àcid sulfúric ( $H_2SO_4$ ) o l'àcid clorhídric (*ClH*), circumstància per la qual és l'únic àcid inorgànic utilitzat com a electròlit en piles de combustible.

La reducció de l'oxigen és més lenta en un ambient àcid que en un d'alcalí, pel que es fa servir platí com agent catalitzador als elèctrodes. Ja que a altes temperatures l'enverinament del platí és menor, es permet fins a un 1% de contingut de monòxid de carboni al combustible utilitzat a la pila.

A més d'aquest monòxid format durant el procés de reformat del combustible, existeixen altres impureses el contingut de les quals s'ha de mantenir a nivells baixos. Els compostos amb sofre, fonamentalment sulfhídric ( $H_2S$ ), continguts al combustible poden enverinar l'ànode bloquejant les zones actives a la superfície del platí on es produeix l'oxidació de l'hidrogen.

Per altra banda, tot i que el nitrogen molecular sigui inert, els compostos nitrogenats com l'amoníac ( $NH_3$ ), l'àcid cianhídric ( $HCN$ ) o els òxids de nitrogen ( $NO_x$ ) representen seriosos problemes per al funcionament de la pila, ja que poden formar sals nitrogenades que si arriben a concentracions significatives a l'electròlit (+0,2% molar) incrementen les pèrdues de manera destacable.

L'aigua generada al càtode s'elimina amb l'excés d'oxigen i nitrogen ja que el gas utilitzat com a oxidant és aire.

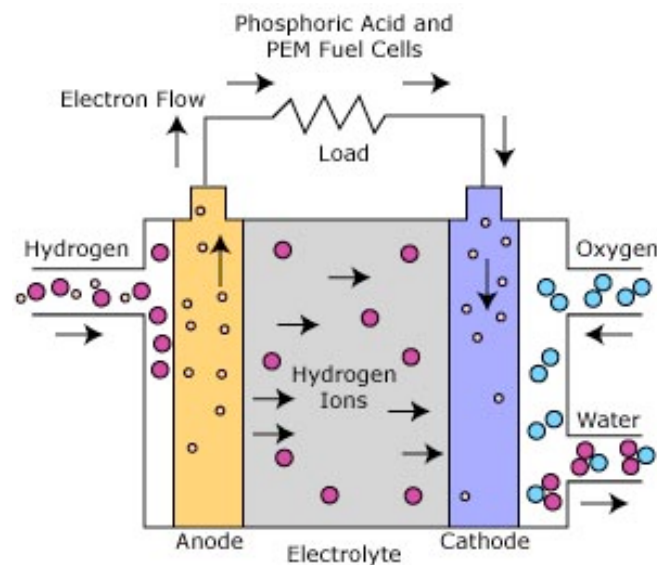
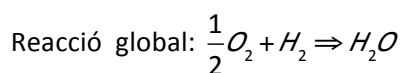
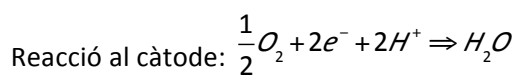
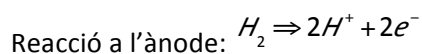


Figura 4.5: Esquema pila PAFC. Font: fctec.com

Les reaccions que tenen lloc a les piles PAFC són:



#### **4.4 Pila de combustible de Carbonat Fos (MCFC)**

L'electròlit està format per una combinació de carbonats alcalins tals com el liti (Li), el potassi (K), i el sodi (Na). Aquests carbonats es troben allotjats en una matriu ceràmica d'aluminat de liti ( $LiAlO_2$ ), que ha de ser pura i no contenir metalls alcalinoterris. La temperatura d'operació es troba entre els  $600-700^\circ C$  (aquesta temperatura és necessària per tal de que s'aconsegueixi una conductivitat iònica suficientment alta).

En aquestes condicions els carbonats formen una sal fosa i els ions de carbonat s'encarreguen de transportar les càrregues negatives des del càtode fins a l'ànode. Els elèctrodes no contenen platí com a catalitzador, fan servir níquel (Ni), ja que les altes temperatures afavoreixen les reaccions i es pot utilitzar una substància amb característiques catalitzadores més pobres.

Al càtode el níquel pot oxidar-se o reaccionar amb el liti que es troba present a l'electròlit de manera que el material actiu en aquest elèctrode passa a ser òxid de níquel dopat amb liti ( $Li-NiO$ ). Per desgràcia aquest compost és soluble dins del carbonat fos, cosa que pot derivar en la dissolució del càtode, i per tant del metall que el forma, a l'electròlit. Amb el pas del temps pot donar a lloc a un curtcircuit.

És convenient ressaltar que el níquel pot enverinar-se si el contingut de sofre dels corrents de reactius és superior a 10 ppm.

L'alta temperatura de funcionament d'aquest tipus de piles representa diversos avantatges associats fonamentalment a la varietat de combustibles que poden fer-se servir: gas natural, gas procedent de biomassa, alcohols etc. Així el monòxid de carboni (CO) que pugui formar-se durant el procés de reformat s'oxida fàcilment en diòxid de carboni ( $CO_2$ ) amb la presència d'aigua (reacció de desplaçament).

No obstant, tot i que pugui ser desitjable augmentar la temperatura d'operació per sobre dels  $700^\circ C$  això representa dos problemes fonamentals: per una banda l'evaporació de l'electròlit i de l'altre la corrosió dels components de la cel·la. En qualsevol cas les temperatures utilitzades actualment permeten eliminar el reformador extern i realitzar aquest procés de manera parcial però al propi ànode.

En general es pot dir que la pila de combustible de carbonat fos presenta problemes com la ràpida degradació del càtode per causa de l'ambient altament corrosiu que genera l'electròlit. Però una sèrie d'avantatges la fan molt apropiada per certes aplicacions ja que a més de tenir un alt rendiment i la seva flexibilitat d'ús amb diversos combustibles, proporciona un corrent de gasos a elevada temperatura que podrien ser utilitzats com a font de calor per algun procés secundari (per exemple el reformat de combustible). També és possible l'operació a pressions superiors a l'atmosfèrica quan això suposi una millora de prestacions del sistema del que forma part la pila.

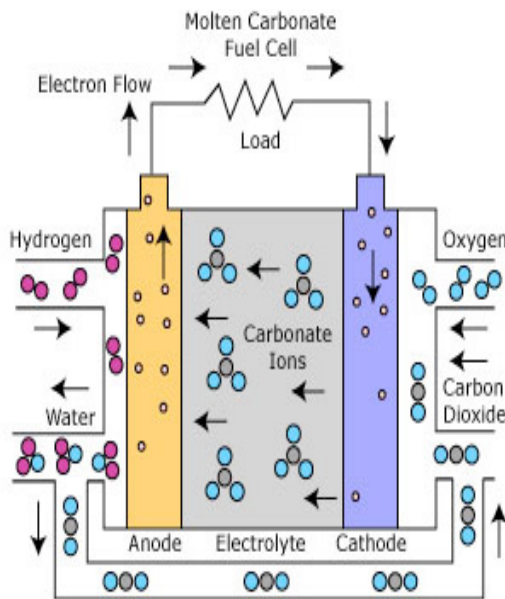
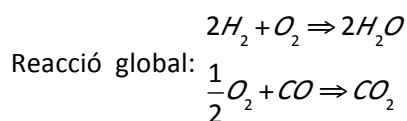
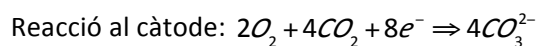
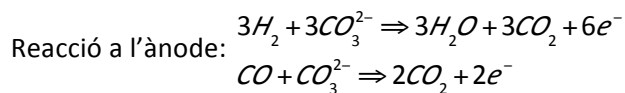


Figura 4.6: Esquema pila MCFC. Font: fctec.com

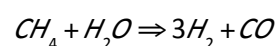


Figura 4.7: Vaixell "Viking Lady" amb MCFC. Font: fuelcellpower.org.uk

Les reaccions que tenen lloc a les piles MCFC són:



Quan un hidrocarbur és utilitzat com a combustible, absorbeix calor i es sotmet a la reacció de reformat intern. Pel cas del metà seria:





#### **4.5 Pila de combustible d'Òxid Sòlid (SOFC)**

L'electròlit està format per un òxid metàl·lic, generalment òxid de zirconi ( $ZrO_2$ ) estabilitzat amb òxid d'itri  $Y_2O_3$  al 8-10% molar, material ceràmic, sòlid i amb estructura cúbica estable. La temperatura d'operació es troba al voltant dels  $1000^\circ C$  i en aquestes condicions els ions  $O^{2-}$  són els encarregats de transportar càrregues del càtode a l'ànode.

Els elèctrodes estan realitzats amb materials compostos a partir de metalls i ceràmiques de cobalt-òxid de zirconi o més habitualment de níquel-òxid de zirconi, l'ànode, i de permanganat de lantà ( $LaMnO_3$ ) dopat amb estronci (Sr), el càtode.

Tal com les piles de carbonats fosos, les altes temperatures permeten realitzar el reformat de combustibles tals com el metà al propi ànode, sempre que hi hagi una presència suficient d'aigua, al temps que afavoreixen la cinètica de les reaccions d'oxidació-reducció als elèctrodes i eliminen la necessitat de fer servir catalitzadors que encareixin el procés.

És destacable també que aquestes condicions especials de funcionament eleven la tolerància a les impureses del combustible, però a la vegada també porten associats problemes de corrosió.

Tot i que la pila de combustible d'òxid sòlid presenta un rendiment lleugerament menor que la de carbonats fosos, la possibilitat d'integrar-la amb alguna màquina tèrmica que aprofiti la seva calor residual permet dissenyar sistemes combinats de cogeneració o híbrids de sistemes de piles de combustible i màquina tèrmica que assoleixin un rendiment global més alt si es fa servir una pila d'aquest tipus.

Com a la resta de piles de combustible és necessari combinar un elevat nombre de cel·les per arribar als nivells desitjats de tensió i de potència.

Al no tenir components líquids, la pila d'òxid sòlid ofereix la possibilitat de ser fabricada de diferents maneres amb l'objectiu de fer més compacte la pila i de poder millorar el comportament del conjunt.

Podem trobar configuracions planes i tubulars.

- 1) Configuració plana: Aquesta estructura és típica de piles d'àcid fosfòric o de carbonat fos i presenta l'avantatge de que la connexió en sèrie entre les cel·les és interna (a les tubulars és externa). El segellat del gas per compressió dels elements que formen la cel·la és complicat i sovint porta associat una degradació de les superfícies que es troben en contacte pel que el grau de desenvolupament es troba un pas enrere de la configuració tubular.



- 2) Configuració tubular: Aquest concepte és conseqüència dels problemes de segellat del gas comentat anteriorment. Consisteix en un cilindre buit la paret del qual està formada per dos elèctrodes i l'electròlit entre ells garanteix l'estanquitat dels conductes pels que circula el gas. Aquests tubs s'agrupen mitjançant connexions externes.

Les reaccions que tenen lloc a les piles SOFC són:

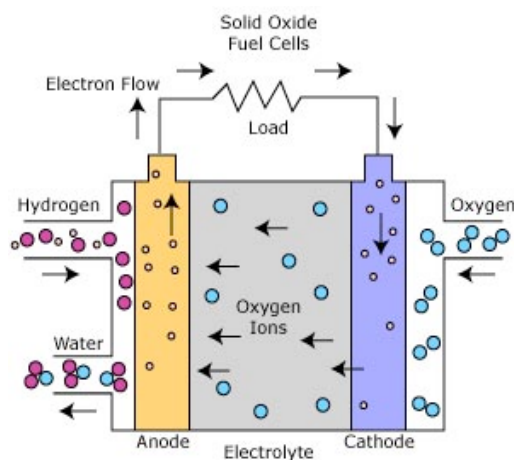
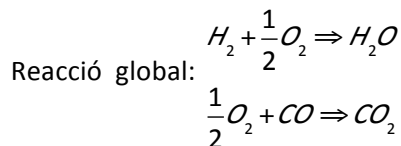
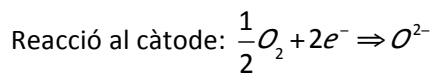
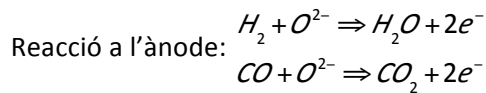


Figura 4.8: Esquema pila SOFC. Font: fctec.com

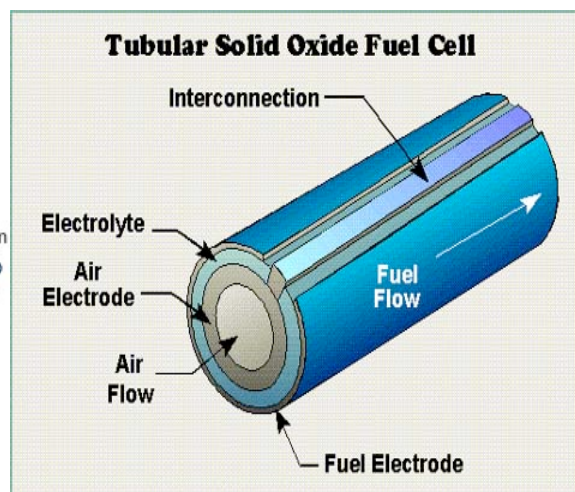


Figura 4.9: SOFC tubular.  
 Font: National Energy Technology Laboratory

#### 4.6 Pila de combustible PEM de metanol directe (DMFC)

Aquestes piles són un cas específic de les piles de combustible PEM, però en el cas de les DMFC es fa servir metanol com a combustible en lloc d'hidrogen. La reacció electroquímica quan s'utilitza metanol allibera menys energia que quan s'utilitza hidrogen pur, però és una tecnologia més segura ja que el combustible es troba en estat líquid en lloc de ser gas pressuritzat.

Els avantatges d'aquest tipus de pila són importants: el metanol és un combustible abundant i té un procés de reformat senzill, i la seguretat durant el funcionament augmenta ja que el combustible es troba en estat líquid. Com a desavantatges destacar que com a catalitzador necessiten un metall noble, i que el combustible que utilitzen (metanol) és una substància tòxica.

Les reaccions que tenen lloc a les piles DMFC són:

Reacció a l'ànode:  $CH_3OH + H_2O \Rightarrow 6H^+ + CO_2 + 6e^-$

Reacció al càtode:  $\frac{3}{2}O_2 + 6e^- + 6H^+ \Rightarrow 3H_2O$

Reacció global:  $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \Rightarrow CO_2 + 2H_2O$

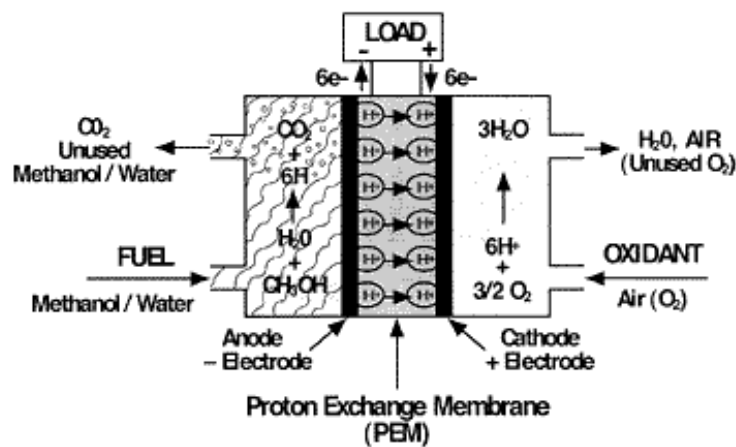


Figura 4.10: Esquema pila DMFC. Font: dtienergy.com

#### 4.7 Altres tipus de piles de combustible.

Les que tenen un caràcter més important avui dia són:

- 1) Pila de combustible de ceràmica protònica (PCFC).
- 2) Piles de combustibles biològiques (BFC).
- 3) Piles de combustible d'aire-zinc (Z AFC).
- 4) Piles de combustible d'hidrur metàl·lic.
- 5) Piles de combustible de borohidrur directe.
- 6) Piles de combustible d'etanol directe.
- 7) Piles de combustible d'àcid fòrmic.

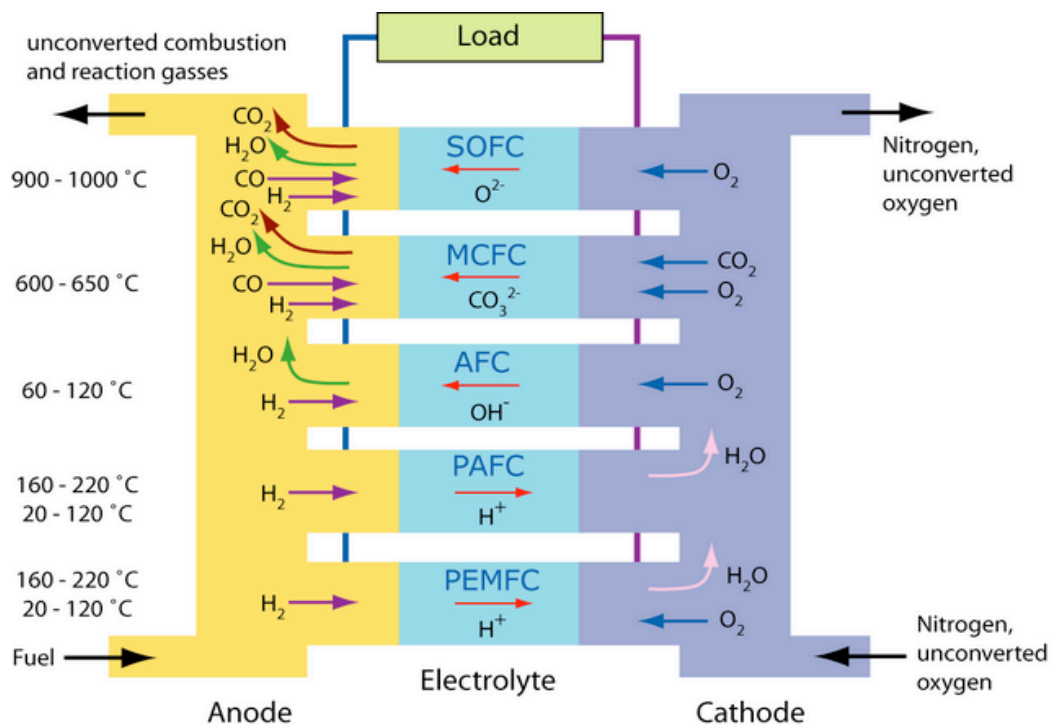


Figura 4.11: Esquema general de les diferents reaccions piles de combustible. Font: [doitpoms.ac.uk/fuel-cells](http://doitpoms.ac.uk/fuel-cells)

Tipus	Electròlit	Estat electròlit	Combustible	Catalitzador	Pressió (bar)	Rendiment
PEMFC (Pila de Membrana d'Intercanvi de Protons)	Nafion	Sòlid	$H_2$ Hidrogen	<i>Pt</i> Platí	Entre 1 i 3	Prop del 60 %
AFC (Pila de combustible Alcalina)	<i>KOH</i> Hidroxid de potassi	Solució aquosa	$H_2$ Hidrogen	<i>Pt, Ni</i> Platí o Níquel	Entre 1 i 6	Prop del 65 %
PAFC (Pila de combustible d'Àcid Fosfòric)	$H_3PO_4$ Àcid fosfòric	Líquid	$H_2$ Hidrogen	<i>Pt</i> Platí	Entre 3 i 10	Prop del 45 %
MCFC (Pila de combustible de Carbonat Fos)	<i>Li, K, Na</i> Liti, Potassi, Sodi	Solució líquida	$H_2, CO$ Hidrogen, Monòxid de Carboni	<i>Ni</i> Níquel	Entre 1 i 10	Prop del 50 %
SOFC (Pila de combustible d'Òxid Sòlid)	<i>YSZ</i> Òxid de zirconi estabilitzat amb ítria	Sòlid	$H_2, CO$ Hidrogen, Monòxid de Carboni	<i>Ni, YSZ</i> Níquel amb òxid de zirconi estabilitzat amb ítria	1	Prop del 65 %
DMFC (Pila de combustible PEM de metanol directe)	Nafion	Sòlid	$CH_3OH + H_2O$ Metanol i aigua	<i>Pt / Ru</i> Platí amb Ruteni	Entre 1 i 3	Prop del 40 %

Tipus	Temperatura d'operació (°C)	Avantatges	Inconvenients	Aplicacions
PEMFC (Pila de Membrana d'Intercanvi de Protons)	De temperatura ambient fins a 120	Poca corrosió de l'electrolit, poc manteniment, arrancada ràpida, baixa temperatura d'operació, accepta hidrocarburs lleugerament reformats	Catalitzadors cars i sensibles a impureses	Generació estacionària, portàtil i vehicles
AFC (Pila de combustible Alcalina)	De temperatura ambient fins a 250	Reacció catòdica ràpida i alta eficiència	Alta sensibilitat a les impureses, necessita hidrogen pur	Programes espacials, energia portàtil
PAFC (Pila de combustible d'Àcid Fosfòric)	Entre 150 i 220	Alta eficiència en cogeneració d'electricitat i calor, accepta hidrogen pur	Generen poc corrent i potència, gran pes i volum	Generació estacionària
MCFC (Pila de combustible de Carbonat Fos)	Entre els 600 i 700	Alta eficiència per l'alta temperatura, catalitzadors barats	Poca vida útil per culpa de la corrosió a altes temperatures, accepta hidrocarburs reformats però no tolera el sofre	Generació estacionària
SOFC (Pila de combustible d'Òxid Sòlid)	Entre els 600 i 1000	Alta eficiència per l'alta temperatura, catalitzadors barats	Poca vida útil per culpa de la corrosió a altes temperatures, accepta hidrocarburs reformats però no tolera el sofre	Generació estacionària, APU (Auxiliary Power Unit)
DMFC (Pila de combustible PEM de metanol directe)	De temperatura ambient fins a 120	Més seguretat al tenir el combustible en estat líquid, també és abundant i es reforma fàcilment	Necessiten metall noble com a catalitzador, el metanol és una substància tòxica	Electrònica portàtil, APU

Taula 4.1: Característiques principals dels tipus de piles de combustible.

## **5. Combustibles utilitzats per les piles de combustible**

### **5.1 Introducció**

Durant les passades dècades els combustibles hidrocarburs (majoritàriament petroli i derivats) han sigut la força motora dels països industrialitzats. La seva dependència i consum s'han disparat de manera exponencial, hi s'ha arribat al punt on la demanda d'hidrocarburs s'ha convertit en insostenible.

Això s'ha traduït en una pressió sobre les refineries existents, fet que provoca un nou punt de vista tecnològic per optimitzar la seva eficiència i rendiment. Les principals companyies petrolieres i els proveïdors de tecnologia d'explotació dels seus productes estan realitzant grans inversions per tal de poder modernitzar les seves tecnologies de refinament en un esforç per atendre les creixents necessitats dels seus clients.

Així com un combustible habitual genera energia mitjançant la combustió, una pila de combustible genera electricitat amb una reacció química. L'hidrogen és el combustible bàsic per les piles de combustible, però malauradament la manca de fonts alternatives d'hidrogen fa que s'hagin de derivar dels hidrocarburs. Depenent de les necessitats de la pila es pot disposar d'una àmplia gamma de combustibles convencionals, tals com el gas natural, el gas liquat, metanol, etanol, entre d'altres, que podrien ser utilitzats durant els processos de reformat per tal de produir hidrogen per a les piles de combustible.

Tot seguit es farà una revisió dels combustibles importants i les seves propietats. No es tracta de fer una descripció exhaustiva, sinó només d'aquelles que es deriven del processament de combustible per tal de proporcionar hidrogen per a les piles de combustible, la qual cosa pot afectar als catalitzadors utilitzats per al processament de combustible.

### **5.2 Combustibles fòssils**

Els combustibles fòssils (petroli, gas natural, i d'altres) són combustibles formats per la descomposició anaeròbica de matèria orgànica enterrada en general durant un període de milions d'anys. Durant els anys aquesta matèria orgànica es va barrejar amb fang, i va se enterrada sota pesades capes de sediments. La calor resultant i la pressió exercida sobre els canvis químics de la matèria orgànica va donar lloc a una varietat de combustibles gasosos, líquids i sòlids.

Els combustibles sòlids tenen una àmplia gamma de varietats, com per exemple: compostos volàtils amb una gran proporció d'hidrogen, materials no volàtils com el quitrà i el carbó que contenen una menor proporció d'hidrogen i una major quantitat de carboni.

Una barreja de combustible normalment conté una àmplia gamma de compostos orgànics (en general hidrocarburs). La barreja específica d'hidrocarburs dóna lloc a les diferents

propietats del combustible com ara el punt d'ebullició, el punt de fusió, la seva densitat i viscositat, així com una sèrie d'altres propietats.

### **5.2.1 Combustibles gasosos**

Els combustibles gasosos són els combustibles que existeixen en forma gasosa i es pot aïllar de fonts naturals o bé manufacturar-se a partir d'altres fonts. Els tipus de combustibles gasosos són molt variats, tal i com també ho són les seves característiques i propietats. Alguns tipus de combustibles gasosos comuns són el LNG (Gas Natural Liquefiet), el propà i el butà.

#### **5.2.1.1 El Gas Natural**

El gas natural és un combustible fòssil gasós d'origen natural que es pot trobar en jaciments de petroli, dipòsits de gas natural i en jaciments de carbó.

El component principal del gas natural és el metà, altres components que també s'hi poden trobar poden ser alcans tals com età, propà, butà etc. Molts gasos naturals contenen nitrogen, així com diòxid de carboni i sulfur d'hidrogen i en alguns casos també podem trobar argó, hidrogen i heli. En general els hidrocarburs tenen un pes molecular més alt que el metà. Els gasos produïts en una refinaria poden contenir metà, età, etilè, propilè, hidrogen, monòxid de carboni, diòxid de carboni i nitrogen, amb baixa concentració de vapor d'aigua, oxigen i altres gasos.

Relative molar mass	16–20
Carbon content (wt%)	73–75
Hydrogen content (wt%)	27–25
Oxygen content (wt%)	0–0.4
Hydrogen-to-carbon atomic ratio	3.5–4.0
Density relative to air @15 °C	0.6–1.5
Boiling temperature (°C)	–162
Autoignition temperature (°C)	540–560
Vapor flammability limits (vol%)	5–15
Flammability limits	0.7–2.1
Lower heating/calorific value (kJ/mole)	950
Methane concentration (vol%)	80–100
Ethane concentration (vol%)	0–5
Nitrogen concentration (vol%)	0–15
Carbon dioxide concentration (vol%)	0–5
Sulfur concentration (ppmw)	0–5

**Taula 5.1: Propietats generals del Gas Natural. Font: James J. Spivey. Fuel Cells: Technologies for fuel processing Elsevier B.V, cop.2011**

La composició del gas natural pot variar àmpliament i un sol conjunt d'especificacions no podria cobrir totes les situacions. Els requisits generalment es basen en els rendiments dels cremadors i de l'equip, en el contingut mínim de calor i en el contingut màxim de sofre.

El servei de gas a la majoria de països es troba sota la supervisió de les comissions o dels organismes reguladors, s'ha de proporcionar un gas que sigui acceptable per a tots els tipus de consumidors i que doni un rendiment acceptable en tota classe d'equips on es consumeix el gas.

Els diferents mètodes per l'anàlisi del gas natural inclouen l'absorció, la destil·lació, la combustió, l'espectroscòpia de masses, l'espectroscòpia infraroja i la cromatografia de gasos. Els mètodes escollits dependran de la composició del gas natural i la quantitat de compostos de sofre que cal eliminar.

Els mètodes d'absorció impliquen l'absorció dels components individuals en dissolvents adequats i l'enregistrament de la contracció en el volum mesurat. Els mètodes de destil·lació depenen de la separació dels components per destil·lació fraccionada i el mesurament dels volums de destil·lat. En els mètodes de combustió, alguns elements es deuen a la crema de diòxid de carboni i aigua, i els canvis de volum s'utilitzen per calcular la composició. L'espectroscòpia infraroja és útil en casos particulars. Per les anàlisis més precises, l'espectroscòpia de masses i la cromatografia de gasos són els millors mètodes.

El poder calorífic dels gasos es determina generalment a pressió constant en un calorímetre de flux el qual absorbeix la calor alliberada per la combustió d'una quantitat determinada de gas per una quantitat determinada d'aigua o aire. Un calorímetre de gravació continua està disponible per al mesurament dels valor de calor del gas natural.

Tot i no ser un derivat del petroli, el gas provinent del carbó és un combustible inflamable que es pot subministrar al consumidor a través d'un sistema de canonades. Va ser molt utilitzat a la primera meitat del segle XX quan es feia servir com a gas d'il·luminació. Aquest gas va ser fabricat a partir de la destil·lació destructiva del carbó, un procés que produïa un producte que era químicament i físicament diferent de la gamma de combustibles gasosos tals com el gas de síntesis (syngas) i el productor de gas, que es fan per la combustió parcial de la matèria prima en una barreja específica d'aire, oxigen o vapor d'aigua. No obstant això, aquesta distinció sobre el procés de producció és irrellevant per al propi producte.

### **5.2.1.2 Gas Liquefiet del Petroli (Liquefied Petroleum Gas /LPG)**

El terme LPG és aplicat a uns hidrocarburs específics i les seves barreges, que existeixen en estat gasós en condicions ambientals però que es poden convertir a estat líquid amb condicions de pressions moderades i a temperatura ambient.

Aquests són la fracció d'hidrocarburs alcans de baix punt d'ebullició, i són derivats de processos a les refineries, de plantes d'estabilització del petroli cru i de les plantes de processament de gas que comprèn butà, propà, isobutà, propilè i en menor mesura butilè.



Els productes més comercials són el propà, el butà o una barreja dels dos, i són extrets del gas natural o del petroli cru. El propilè i el butilè són resultat del procés de cracking d'altres hidrocarburs en una refinaria de petroli i són importants matèries primes d'àmbit químic.

### **5.2.2 Gasolina**

La gasolina és un dels combustibles líquids derivats del petroli, i és una barreja d'hidrocarburs líquids volàtils i inflamables utilitzat bàsicament als motors de combustió interna. La gasolina va ser originalment un subproducte de la indústria del petroli i es va convertir en el combustible preferit al món de l'automòbil per la seva alta energia de combustió i la capacitat per barrejar-se fàcilment amb l'aire en un carburador d'un motor. Aquesta mescla d'hidrocarburs sol bullir per sota dels  $180^{\circ}\text{C}$  o com a màxim per sota dels  $200^{\circ}\text{C}$ . Els hidrocarburs que trobem dins aquest marge de temperatures són els que tenen de 4 a 12 àtoms de carboni en la seva estructura molecular i es divideixen en tres tipus generals: alcans, alquens i compostos aromàtics.

La gasolina es fabrica per tal de complir amb especificacions i reglaments del mercat. Destacar que la composició química d'aquest combustible acaba definint les seves propietats. Per exemple la volatilitat es defineix pels components individuals d'hidrocarburs, i el punt d'ebullició més baix d'aquests components defineix la volatilitat segons el que determinen els mètodes de test determinats.

Al principi la gasolina es produïa per destil·lació, simplement separant les fraccions volàtils més valuoses del petroli cru. Més endavant es van dissenyar processos tecnològicament més avançats que tenien la missió d'augmentar el rendiment del producte extret, descomponent tèrmicament els components de més pes molecular en productes de menor pes molecular.

El cracking tèrmic utilitzant la calor i altes pressions va ser introduït l'any 1913 però va ser substituït després de 1937 pel procés de cracking catalític que consistia en l'aplicació de catalitzadors que facilitaven les reaccions químiques per produir més gasolina. Altres mètodes utilitzats per millorar la qualitat de la gasolina i augmentar el seu estoc són la polimerització, el reformat, l'alquilació i la isomerització.

La polimerització és la conversió d'alquens gasosos tals com el propilè i el butilè en molècules més grans dins del rang de la gasolina. L'alquilació és un procés que combina un alquè i alcans com l'iso-butà. L'isomerització és la transformació dels hidrocarburs de cadena lineal en hidrocarburs de cadena ramificada. El reformat és l'ús de calor o d'un catalitzador per tal de reorganitzar l'estructura molecular.

#### **5.2.2.1 Gasolina d'automoció**

La gasolina d'automoció conté al voltant d'uns 200 compostos d'hidrocarburs, i les concentracions relatives d'aquests varien considerablement depenent de la font de petroli cru, del procés de refinació d'aquest i també depèn directament de les especificacions finals que hagi de tenir el producte. La longitud habitual de la cadena de components dels



hidrocarburs va des del 4 als 12 carbonis, amb una distribució d'hidrocarburs que en general consisteix en alcans (entre un 4 i un 12%), alquens (entre un 2 i un 5%), iso-alcans (entre un 25 i un 40%), cicloalcans (entre un 3 i un 7%), cicloalquens (entre un 1 i un 4%) i compostos aromàtics (entre un 20 i un 50%).

Destacar que les proporcions comentades anteriorment poden variar considerablement. Els alcans altament ramificats, que són els components altament valuosos de la gasolina, generalment no són els constituents principals d'alcans de la primera destil·lació de la gasolina. Els components alcans més predominants de la primera destil·lació de la gasolina solen ser els isòmers normals (de cadena lineal), que poden arribar a dominar l'isòmer ramificat. Això succeeix per tal d'indicar la tendència a produir llargues cadenes de carboni sense interrupcions durant la maduració del petroli en lloc de produir-se una ramificació.

No obstant això, aquesta tendència es una mica diferent dels components cíclics de la gasolina, compostos com els cicloalquens i els compostos aromàtics. En aquests casos, la preferència sembla ser de diverses cadenes laterals curtes.

### **5.2.2.2 Gasolina d'aviació**

La gasolina destinada al món de l'aviació és un tipus de la gasolina d'automòbil que ha estat especialment preparada per a l'ús de motors aeronàutics. Té un índex d'octà adequat per al motor, un punt de congelació de  $-60^{\circ}\text{C}$  i un rang de destil·lació en general dins dels límits de  $30-180^{\circ}\text{C}$  comparat amb el de la gasolina d'automòbil, de  $-1-200^{\circ}\text{C}$ . El rang més ajustat de temperatures d'ebullició assegura una millor distribució del combustible vaporitzat a través dels sistemes d'inducció dels complicats motors de les aeronaus. Els avions operen a altituds en les quals la pressió existent és menor que la pressió de la superfície de la Terra (la pressió a 5300 m és de 0,05 MPa, davant dels 0,1 MPa de la superfície de la Terra).

Per tant la pressió de vapor de la gasolina d'aviació s'ha de limitar per tal de reduir el punt d'ebullició als tancs, a les canonades de combustible i als carburadors. Com a conseqüència, la gasolina d'aviació no sol contenir hidrocarburs gasosos (butà) que confereixen a la gasolina d'automoció les altes pressions del vapor per a poder posar en marxa el motor a baixes temperatures.

La gasolina d'aviació es compon d'alcans i iso-alcans (entre un 50 i un 60%), també conté quantitats moderades de cicloalcans (entre un 20 i un 30%) i de compostos aromàtics (entre un 10%), i normalment no conté alquens. La gasolina d'automoció pot contenir fins a un 30% d'alquens i fins un 40% de compostos aromàtics.

La fabricació de la gasolina d'aviació depèn de la disponibilitat i selecció de fraccions que continguin d'hidrocarburs acceptables. Els hidrocarburs que tenen un punt d'ebullició més baix es troben generalment en nafta procedent de petroli cru. Aquestes fraccions tenen un alt contingut d'iso-pentà i iso-hexà i proporcionen la volatilitat necessària, així com

components d'alt índex d'octà. Els iso-alcans d'alt punt d'ebullició són proporcionats per alquilats, que consisteixen principalment d'octans ramificats.

Compostos aromàtics com el benzè i el toluè s'obtenen a partir del reformat catalític del combustible.

### **5.2.2.3 Gasohol**

Durant el segle XX l'augment del petroli i els seus derivats ha sigut constant, i motivat per aquest fet es crea el gasohol (barreja de 90% gasolina sense plom i 10% d'etanol o alcohol etílic). El gasohol crema bé als motors de gasolina i com a combustible alternatiu és desitjable ja que hi ha disponibilitat d'etanol dins del mercat, ja que aquest pot ser produït a partir de patates i d'altres matèries primes.

El metanol i una sèrie d'altres alcohols i èters es consideren potenciadors d'alt índex d'octà de la gasolina. Poden ser produïts a partir de diverses fonts d'hidrocarburs que no siguin derivats del petroli i també poden oferir avantatges mediambientals per la utilització de compostos oxigenats que presumiblement suprimeixen l'emissió de contaminants dels vehicles cap a l'atmosfera.

### **5.2.2.4 Índex d'octà**

El rendiment de la gasolina i per tant la qualitat de la gasolina d'automoció són determinats per la seva resistència a la detonació durant el funcionament del motor, entre d'altres. La qualitat antidetonant del combustible limita la potència i el treball que un motor pot arribar a produir amb aquest combustible. Com més gran sigui el poder antidetonant del combustible, més potència i eficiència del motor podrem tenir.

L'any 1922 es va descobrir que el tetraetil plom era un component antidetonant excel·lent quan s'afegeix en petites quantitats a la gasolina, a partir d'aleshores la gasolina amb tetraetil plom es va estendre ràpidament pel món.

No obstant això, el problema de com augmentar les característiques antidetonants de la gasolina craquejada es va aguditzar durant la dècada de 1930. Una de les característiques principals del problema era la necessitat de poder mesurar les característiques antidetonants de la gasolina amb certa precisió, ja que fins aleshores això no era possible. Això va ser resolt l'any 1933 utilitzant un motor d'un sol cilindre com a prova, fet que va permetre comparacions de les característiques antidetonants de la gasolina, i es va començar a parlar del terme nombre d'octà.

El nombre d'octà es va formar amb una escala que anava del 0 al 100, així com més gran és el nombre major poder antidetonant tenim a la gasolina. L'any 1939 es va realitzar una segona prova amb el mateix motor que es va utilitzar per dur a terme la primera, i els resultats de l'experiment també es van anotar en nombre d'octà.

El nombre d'octà s'obté pels dos procediments de prova anteriors: els obtinguts pel primer mètode s'anomenen nombres d'octà motor, i els obtinguts pel segon mètode s'anomenen nombre d'octà de recerca. Els nombres d'octà indicats són en general els de recerca.

En els mètodes de prova utilitzats per a determinar les propietats antidetonants de la gasolina, les comparacions que es realitzen es fan amb mescles de dos hidrocarburs purs, n-heptà i iso-octà. L'iso-octà té un octanatge de 100 (resistència a la detonació alta), mentre que el n-heptà té un octanatge de 0 (resistència a la detonació baixa).

Els n-alcans tenen les característiques menys desitjables, i aquestes es van convertint en pitjors a mesura que s'augmenta el pes molecular. Els iso-alcans tenen l'octanatge major dels isòmers normals, i el seu octanatge augmenta a mesura que el grau de ramificació de la seva cadena és major. Els alquens tenen significativament major octanatge que els alcans, els naftens són generalment millor que els n-alcans (però poques vegades tenen un nombre molt alt d'octanatge) i els compostos aromàtics solen tenir també un octanatge alt.

#### **5.2.2.5 Additius de la gasolina**

Els additius són compostos químics solubles que es barregen amb la gasolina per millorar certes característiques de rendiment o per proporcionar característiques noves. Els additius es deriven generalment de materials derivats del petroli, i la seva funció i la seva química són molt específiques. Produeixen el seu efecte en unitats de part per milió (ppm).

##### **5.2.2.5.1 Antioxidants**

Els inhibidors de l'oxidació (antioxidants) són amines aromàtiques i fenols bloquejats que impedeixen que els components de la gasolina (especialment alquens) reaccionin amb l'oxigen de l'aire per formar peròxids i d'altres compostos no desitjats. Els peròxids poden degradar la qualitat antidetonant, causar un desgast de la bomba de combustible o atacar el plàstic o les peces electromèriques del sistema de combustible. Les gomes solubles poden donar lloc a dipòsits al motor i les gomes insolubles poden bloquejar els filtres de combustible.

La inhibició de l'oxidació és particularment important per als combustibles utilitzats als moderns sistemes d'injecció de combustible dels vehicles, ja que el seu disseny de recirculació de combustible pot sotmetre al combustible a més temperatura i a estrès per exposició d'oxigen.

##### **5.2.2.5.2 Inhibidors de la corrosió**

Els inhibidors de corrosió són àcids carboxílics i carboxilats que tenen la funció d'evitar aigua lliure en circulació amb la gasolina, cosa que podria provocar oxidació o corrosió a les canonades de circulació o als tancs d'emmagatzematge. Els inhibidors de la corrosió són menys importants un cop que la gasolina es troba dins del vehicle. Les parts metàl·liques dins dels sistemes de combustible dels vehicles d'avui dia estan fets d'aliatges resistent a la corrosió, o d'acer revestit amb una capa resistent a la corrosió.

S'estan reemplaçant les parts metàl·liques dels sistemes de combustible amb elements plàstics, i a més, els sistemes de les estacions de servei i les seves operacions de subministrament de combustible estan dissenyades per tal d'evitar l'entrada d'aigua lliure en circulació dins dels dipòsits de combustible dels vehicles.

#### **5.2.2.5.3 Demulsificants**

Aquests productes són derivats de poliglicols que milloren les característiques de separació de l'aigua a la gasolina, prevenint la formació d'emulsions estables.

#### **5.2.2.5.4 Anti-gel**

Els additius anti-gel són tensioactius, alcohols i glicols que impedeixen la formació de gel al carburador i al sistema de combustible. La necessitat d'aquest additiu s'està reduint ja que els models antics de cotxes amb carburadors són substituïts per sistemes d'injecció de combustible.

#### **5.2.2.5.5 Colorants i marcadors**

Els colorants són olis solubles sòlids i líquids utilitzats per distingir visualment els lots, graus o aplicacions dels productes de la gasolina. Per exemple la gasolina d'aviació general que es fabrica amb diferents requisits i és més exigent, es tenyeix de blau per distingir-la de la gasolina dels motors d'automoció per raons de seguretat.

Els marcadors són un mitjà per tal de poder diferenciar els lots específics de la gasolina sense proporcionar una pista visual òbvia. Una refineria pot afegir un marcador a la seva gasolina pel que es pot identificar a mesura que avança dins del sistema de distribució.

#### **5.2.2.5.6 Reductors d'arrossegament**

Els reductors d'arrossegament són polímers d'un alt pes molecular, i milloren les característiques de circulació del fluid dels productes del petroli de baixa viscositat. Els reductors d'arrossegament aconseguen reduir els costos de bombeig de la gasolina

mitjançant la reducció de fricció entre la gasolina que es troba en circulació i les parets de la canonada.

#### **5.2.2.5.7 Additius oxigenats**

Els additius oxigenats són combustibles líquids que contenen carboni, hidrogen i oxigen que s'afegeixen a la gasolina per tal de millorar el seu rendiment. L'addició d'additius oxigenats a la gasolina no és un mètode nou ja que l'etanol ha estat afegit a la gasolina durant dècades. Per tant la gasolina oxigenada és una barreja d'hidrocarburs convencionals basats en la gasolina i d'uns additius oxigenats.

Els compostos oxigenats actuals pertanyen a una de les dues classes de molècules orgàniques: alcohols i èters. Els compostos oxigenats més utilitzats són l'etanol, el metil ter-butil èter (MTBE), i el ter-amil metil èter (TAME). L'etil ter-butil èter (ETBE) és un altre èter que es podria utilitzar junt amb els anteriors.

De tots els compostos oxigenats, el MTBE és el més atractiu per una sèrie de raons tècniques. Té una baixa pressió de vapor, es pot barrejar amb altres combustibles, sense separació de fases, i té les característiques desitjables de l'octà.

Si els compostos oxigenats aconseguixen el reconeixement com a combustibles per a vehicles, el major contribuent segurament sigui el metanol, la producció del qual majoritàriament consta del gas síntesis derivat del metà.

Els alcohols superiors també ofereixen un potencial com a combustibles per a motors. Aquests alcohols es poden produir a temperatures per sota de  $300^{\circ}\text{C}$ , utilitzant catalitzadors de coure amb òxid d'alumini o d'òxid de zinc amb potassi. El iso-butanol és de particular interès per la seva qualificació d'octanatge alt, el que el fa desitjable com a agent de mescla de gasolina. Aquest alcohol pot reaccionar amb metanol en presència d'un catalitzador per produir MTBE.

#### **5.2.2.6 Adulteració**

L'adulteració es diferencia de la contaminació en que en l'adulteració s'adhereixen materials inacceptables de manera deliberada dins de la gasolina. Aquesta activitat fa disminuir el nombre d'octans i també afecta negativament a la volatilitat, i a la seva vegada influeix al rendiment. En alguns països els tints i marcadors s'utilitzen per detectar l'adulteració.

#### **5.2.3 El querosè**

El querosè és un líquid inflamable de color groc clar o incolor amb una olor característica. S'obté del petroli i s'utilitza com a combustible a llums i escalfadors domèstics o inclús als forns, també s'utilitza com a combustible de motors a reacció i com a dissolvent de greixos i com a insecticida.

El querosè presenta una volatilitat intermèdia entre la gasolina i el gasoil. La seva temperatura de destil·lació es situa entre els 150–300°C. Presenta un punt d'inflamació a uns 25°C i és adequat per al seu ús com una font lluminosa quan es crema en un llum.

No obstant això, les propietats del querosè poden variar depenent del rang del punt d'ebullició i de la separació del petroli.

El terme querosè s'aplica incorrectament a diferents olis combustibles, però un oli combustible és en realitat qualsevol producte líquid provinent del petroli o líquid que produeix calor quan es crema en un recipient adequat o que produeix energia quan es crema en un motor.

El querosè era el producte principal de refinaria abans del començament de l'era de l'automòbil, però en l'actualitat el querosè es pot classificar com un dels diversos productes secundaris derivats del petroli, després de la gasolina i dels productes de refinaria primaris.

Aquest producte es va originar com una fracció de petroli de la primera destil·lació (d'origen natural i destil·lat directament del petroli) que bull aproximadament entre els 205–260°C. Alguns olis crus contenen fraccions de querosè de molt alta qualitat, però altres tipus d'olis crus com ara els que tenen una base d'asfalt, han d'estar ben refinats per tal d'eliminar la majoria dels compostos aromàtics (tot i que en alguns hi ha presència de querosè) i de sofre per tal d'obtenir una fracció de querosè satisfactòria.

Químicament el querosè és una barreja d'hidrocarburs, la composició química depèn del seu origen, però en general consisteix en una varietat d'hidrocarburs cada un dels quals conté de 10 a 16 àtoms de carboni per molècula, els components inclouen alquil benzens i els seus derivats.

Degut al seu ús com a fuel-oil, ha d'estar lliure de compostos aromàtics i d'hidrocarburs insaturats, així com lliure de compostos de sofre. Els components desitjables del querosè són hidrocarburs saturats, i és per això que el querosè es fabrica com una fracció de primera destil·lació i no pas per un procés de craqueig.

Encara que els components de querosè són majoritàriament materials saturats, hi ha evidència de la presència de tetrahidronaftalè. Els di-cicloalcans també es produeixen en quantitats importants al querosè. L'estructura predominant dels compostos aromàtics di-nuclears sembla ser aquella en la qual els anells aromàtics es condensen, com el naftalè.

El querosè va ser fabricat per primera vegada a la dècada del 1850 a partir de quitrà d'hulla, d'aquí el nom d'oli de carbó que s'aplica sovint al querosè, però finalment el petroli es va convertir en la principal font d'energia després de 1859. A partir d'aleshores s'ha mantingut la fracció de querosè com una fracció de destil·lació del petroli. No obstant això, la quantitat

i la qualitat depenen segons el tipus de petroli cru i encara que alguns olis crus produeixen querosè d'excel·lent rendiment, n'hi ha alguns d'altres que necessiten refinació per tal de poder treure'n el major profit.

D'altra banda el querosè és un producte molt estable i els additius no són necessaris per tal de millorar-ne la qualitat. A part de l'eliminació de les quantitats excessives de compostos aromàtics, les fraccions de querosè poden necessitar només un bany de lleixiu o d'un tractament per tal d'eliminar els mercaptans si tenim presència de sulfur d'hidrogen.

Durant la combustió baixes proporcions hidrocarburs aromàtics i insaturats són desitjables per tal de mantenir un nivell baix de fum. Encara que alguns compostos aromàtics poden desenvolupar-se durant l'interval d'ebullició del querosè, les quantitats excessives d'aquests poden ser remogudes per extracció. Aquest querosè no sol ser preparat a base de productes craquejats i segurament es pot excloure la presència d'hidrocarburs insaturats en ell.

Les propietats essencials del querosè són el punt d'ignició, el punt d'inflamació, el punt de destil·lació, el contingut de sofre, l'interval d'ebullició, el seu color entre d'altres. En el cas del punt d'inflamació, la temperatura d'inflamació mínima general se situa per sobre de la temperatura ambient, el punt d'ignició determina el risc d'incendi associat a la seva manipulació i al seu ús.

L'interval d'ebullició és de menor importància per al querosè que no pas per a la gasolina, però es pot tenir en compte com a indicador de la viscositat del producte. La capacitat del querosè per tal de cremar de manera constant i neta durant un període llarg és una propietat important i dona una idea de la puresa o de la composició del producte.

La importància del contingut total de sofre d'un combustible varia molt amb el tipus d'oli i l'ús que se li pugui donar. El contingut de sofre és de gran importància quan l'oli es crema i produeix òxids de sofre que contaminen l'entorn.

El color final del querosè es de poca importància, però un producte més fosc de l'habitual pot ser resultat de contaminació o d'envelliment, i per a molts usuaris pot ser considerat com una característica insatisfactòria.

Els combustibles d'aviació sovint es classifiquen segons siguin tipus nafta o tipus querosè. Del tipus querosè tenim combustibles que inclouen els tipus Jet A, Jet A-1, JP-5 i JP-8. El combustible de tipus nafta inclouen els tipus Jet B i JP-4.

Les organitzacions militars de tot el món utilitzen un sistema de classificació diferent dels números JP. Alguns són gairebé idèntics als seus homòlegs civils, i es diferencien només per les quantitats d'alguns additius, el Jet A-1 és similar al JP-8 i el Jet-B és similar al JP-4. Altres combustibles militars són productes altament especialitzats i s'han desenvolupat per aplicacions molt específiques. El combustible tipus JP-5 és dels més comuns, i es va introduir per tal de reduir el risc d'incendi en portaavions (té un punt d'inflamació més alt, per sobre dels 60°C).

#### **5.2.4 El combustible dièsel**

El combustible dièsel té una proporció de gasoil resultant de craqueig menor, ja que l'alt contingut de compostos aromàtics del gasoil provinent de craqueig redueix el valor de cetà del combustible dièsel.

Els combustibles dièsel eren originàriament productes obtinguts de la destil·lació del petroli cru.

No obstant això, amb l'ús de diversos processos de craqueig per produir combustible dièsel, els productes resultants poden contenir quantitats variables d'una selecció de productes destil·lats, provinents del procés de craqueig, per tal d'augmentar el volum de producció per poder satisfer la demanda de combustible actual. Per dur a terme aquest procés de producció s'ha d'anar en compte i utilitzar productes adients i que compleixin certes especificacions.

Existeixen moltes combinacions de característiques i propietats per tal d'obtenir un bon producte. Algunes d'aquestes característiques són la volatilitat, la viscositat, el pes i d'altres.

Per tal de caracteritzar el combustible dièsel s'han desenvolupat certes classificacions que es fan servir arreu del món. Un exemple seria la norma ASTM D975 dels Estats Units, on els graus No. 1-D i 2-D corresponen als combustibles destil·lats utilitzats en motors d'alta velocitat.

El grau 4-D inclou la classe dels destil·lats que presenten major índex de viscositat, i alguns cops es poden trobar mescles d'aquests junt amb fuels residuals. El grau No. 4-D s'utilitza sobretot en motors de baixa i mitja velocitat que realitzen tasques de càrrega.

L'índex de cetà és una mesura que guarda relació amb el temps que passa entre la injecció del combustible i el començament de la seva combustió. Una combustió de qualitat té lloc quan es produeix una ignició ràpida seguida de la combustió de tot el combustible de manera uniforme i total.

La seva escala es basa en les característiques d'ignició de dos hidrocarburs, cetà i isocetà. El cetà té un curt període de retard durant l'encesa i se li assigna un nombre de cetà 100. El isocetà té un període de retard llarg, i se li assigna un nombre de cetà 15. El nombre de cetà és un mitjà per determinar la qualitat d'ignició dels combustibles dièsel i és equivalent al percentatge en volum de cetà de la mescla amb isocetà.

La fabricació d'olis combustibles fa temps implicava l'ús de productes restants del que quedava útil després de la destil·lació del petroli cru. Ara la fabricació de combustible és un assumpte complex que implica la selecció i barreja de diverses fraccions de petroli per tal de poder complir amb les especificacions, i la producció d'un combustible estable i homogeni requereix el suport de l'experiència d'un laboratori de control.

Com passa amb la gasolina, els additius també estan disponibles pel combustible dièsel. Aquests additius compleixen dues funcions principals. El primer additiu té la missió de



mantenir net l'injector del motor, ja que un injector net podrà polvoritzar el combustible com si es tractés d'una boira i això afavoreix a obtenir una combustió eficient.

Els injectors bruts fan que el combustible passi com si fos un raig d'aigua, i no de manera uniforme, pel que afectarà al rendiment del combustible i a la potència que podria desenvolupar el motor entre d'altres coses. La segona funció d'aquests additius es tracta d'evitar la congelació en climes freds. Sense certs additius els motors dièsel no es posen en marxa quan es troben a una temperatura massa baixa.

### **5.2.5 El combustible d'aviació**

El combustible d'aviació és un producte lleuger destil·lat del petroli (normalment amb un interval d'ebullició entre la gasolina i el querosè) que es troba disponible en diverses formes pel seu ús en diferents tipus de motors a reacció.

El combustible d'aviació comprèn tant productes amb contingut de gasolina com de querosè que compleixin les especificacions per al seu ús en turbines d'avions i es pot referir a aquests productes com combustible d'aviació tipus gasolina i combustible d'aviació tipus querosè.

El combustible d'aviació tipus gasolina inclou tots els olis d'hidrocarburs lleures, per ús en unitats de turbines d'aviació, que destil·len el combustible a una temperatura d'entre  $100-250^{\circ}\text{C}$ . S'obté mitjançant la barreja de querosè i gasolina de tal manera que el contingut de compostos aromàtics no excedeixi del 25% en volum. Es poden afegir additius per millorar l'estabilitat del combustible i la seva combustió.

El combustible d'aviació tipus querosè és un producte resultant de mitja destil·lació que s'utilitza a les turbines d'avions. Té les mateixes característiques de destil·lació i de punt d'ignició que el querosè ( $150-300^{\circ}\text{C}$ , però en general no superiors a  $250^{\circ}\text{C}$ ). A més compta amb especificacions particulars com el punt de congelació, que són establerts per la IATA (International Air Transport Association).

Es permet l'ús de certs additius pel combustible d'aviació, alguns d'ells són: antioxidants, agents antiestàtics (per dissipar electricitat estàtica i no provocar espurnes), inhibidors de la corrosió, biocides (per tal d'eliminar bacteris i fongs) etc.

### **5.2.6 El fuel oil**

El fuel oil es classifica de diverses maneres, però en general es poden dividir en dos tipus principals: fuel oil destil·lat i fuel residual. El fuel oil destil·lat es vaporitza i es condensa en un procés de destil·lació i per tant té definit un rang de temperatura d'ebullició. Un fuel oil que conté alguna quantitat de residus provinents de la destil·lació del petroli per craqueig tèrmic és un fuel oil residual.

Els termes de fuel oil residual i de fuel oil destil·lat han perdut importància, ja que el fuel oil es produeix per a usos específics, i els productes resultants poden ser destil·lats o residus o

alguna mescla dels dos. Els termes dièsel fuel oil, fuel oil pesat o fuel oil domèstic són més representatius per anomenar els tipus de fuel oil que es poden trobar al mercat.

El fuel oil domèstic és el que s'utilitza principalment a les cases. Aquesta categoria de combustible inclou querosè, combustible per la cuina i pel forn entre d'altres. Aquests elements són fuel oil destil·lat.

El dièsel fuel oil és també un fuel oil destil·lat a una temperatura d'entre  $180-380^{\circ}\text{C}$ . Es poden disposar de diversos graus per diferents usos: per a motors d'automoció, de motors marins, per calefacció etc.

El fuel oil pesat comprèn tots els fuel oils residuals (inclosos els obtinguts per mescla). Els seus components van des dels destil·lats fins als residuals que han de ser escalfats a uns  $260^{\circ}\text{C}$  abans que es puguin utilitzar. El seu punt d'inflamació està sempre per sobre dels  $50^{\circ}\text{C}$  i la seva densitat és sempre superior a 0,9. Generalment el fuel oil pesat conté petroli residual, petroli cru craquejat entre d'altres.

Per a alguns usos industrials on les flames o els gasos de la combustió es troben en contacte amb el producte (ceràmica, vidre, forns de llenya), el fuel oil ha de ser barrejat per tal de contenir el mínim contingut de sofre, i per tant els residus amb baix contingut de sofre són els preferits per aquest combustible.

El fuel oil No.1 és un destil·lat del petroli, que resulta ser un dels fuel oils més utilitzats arreu. S'utilitza en cremadors d'atomització que atomitzen el combustible dins la cambra de combustió on les petites gotes exploten mentre es troben encara en suspensió.

També s'utilitza com a pesticides, més concretament com a herbicida, també s'utilitza com un agent de desemmotllament en la indústria ceràmica, i també dins la indústria de neteja. El podem trobar a les capes d'asfalt, en esmalts, pintures i també en vernissos. Aquest tipus de fuel oil és un destil·lat de petroli lleuger que principalment conté hidrocarburs dins del rang  $C_9 - C_{16}$ . Aquest tipus de fuel oil és molt semblant en composició amb el combustible dièsel, però la principal diferència es troba en l'ús d'additius.

El fuel oil No.2 és un destil·lat de petroli que pot ser distingit com a domèstic o industrial. El fuel oil domèstic generalment té un menor punt d'ebullició i és un producte resultant de la primera destil·lació del petroli. S'utilitza principalment com a combustible per les calefaccions domèstiques. L'industrial és un producte és resultat d'un producte craquejat o com a mescla. S'utilitza en forns de ceràmica i en calderes compactes i forns de fosa. Aquest tipus de combustible es caracteritza pels seus hidrocarburs de cadena  $C_{11} - C_{20}$ . La seva composició consisteix en hidrocarburs alifàtics (alcans de cadena lineal i cicloalcans) (64%), en hidrocarburs no saturats (alquens) (1-2%), i hidrocarburs aromàtics (incloent alquil benzens i compostos aromàtics de 2 i 3 anells) (35%), i també conté una petita quantitat d'hidrocarburs aromàtics policíclics (menys d'un 5%).

El fuel oil No.6 (anomenat també Bunker C oil o fuel oil residual) és el residu del petroli cru després de la gasolina. El fuel oil No.1 i No.2 ja han sigut eliminats. El fuel oil No.6 es pot

barrejar directament amb fuel oil pesat o realitzat a l'asfalt. El fuel oil residual és més complex en composició i en impureses que no pas el fuel oil destil·lat. No hi ha tanta informació sobre la composició d'aquest tipus de combustible. Un dels components coneguts són els hidrocarburs aromàtics policíclics i components que contenen metalls.

El querosè sempre és una fracció resultant de la primera destil·lació del petroli cru, mentre que altres tipus de fuel oil són generalment barreges de dues o més fraccions, una de les quals acostuma a ser gasoil craquejat. Les fraccions de la primera destil·lació destinades a mescles per al fuel oil són: nafta pesada, gasoils lleugers, gasoils pesats i petroli cru reduït.

Les fraccions craquejades com els gasoils lleugers i també els gasoils pesats provinents del craqueig catalític, es poden fer servir com a mescles per tal de complir amb les especificacions dels diferents fuel oil del mercat.

Degut a que l'interval d'ebullició, el contingut de sofre i altres propietats de la mateixa fracció varien depenent del tipus de petroli cru i la seva manera de processar-lo, resulta difícil d'especificar quines fraccions es barregen per tal de produir fuel oil específic.

La fabricació de fuel oil va ser duta a terme en altres temps utilitzant els productes que quedaven després de l'eliminació dels productes escollits del petroli cru. Ara la fabricació d'aquest combustible és un assumpte complex on es trien i es barregen diferents fraccions del petroli per tal de complir amb les especificacions de cada tipus de producte, i per tal de que disposi de propietats homogènies i estables, es requereix el treball de personal de laboratori.

### **5.3 Els combustibles oxigenats**

Tot i que els combustibles fòssils han estat la font d'energia dominants al llarg del segle XX, els combustibles oxigenats com ara els alcohols han observat un ús històric considerable. Per exemple, el metanol i l'etanol poden ser sintetitzats biològicament i tenen característiques que els permeten ser utilitzats als motors actuals.

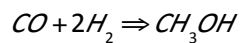
Quan s'obté de fonts biològiques els alcohols es coneixen com a bioalcohols (com per exemple el bioetanol). No hi ha cap diferència química o física entre els alcohols d'origen biològic i els obtinguts d'altres fonts.

#### **5.3.1 Metanol**

Històricament, el metanol (alcohol de fusta) es va produir per primera vegada per destil·lació destructiva (piròlisi) de fusta. El biometanol pot ser produït per gasificació de la matèria orgànica a gas de síntesi seguit dels mètodes convencionals de síntesi del metanol.

La destil·lació destructiva de la fusta per tal de produir alcohol de fusta ha estat la principal font de metanol des de l'any 1800, però aquest mètode relativament ineficaç de la

producció de metanol va ser substituït a finals de 1920 pels processos basats en la conversió de gas de síntesi (barreja de monòxid de carboni i hidrogen) en metanol.



A la dècada de 1970, el procés va ser modificat pel desenvolupament dels processos de baixa pressió que va reemplaçar als mètodes que utilitzaven altes pressions i que eren molt costosos.

En l'actualitat, la majoria dels processos de producció de metanol són de baixa pressió i utilitzant matèries primeres com el gas natural (especialment en aquells països amb abundància d'aquest recurs natural).

El gas de síntesi es produeix primerament en un reformador en el qual es fa passar una barreja de la matèria primera d'hidrocarbur i vapor a través d'un reformador tubular escalfat. La proporció d'hidrogen i carboni dins del gas de síntesi segurament necessitarà alguna mena d'ajust. El gas de síntesi és comprimit i després refredat abans d'introduir-lo al convertidor de metanol. La síntesi de metanol es porta a terme en presència de catalitzadors de coure a uns  $250-260^{\circ}C$ . El metanol cru es recupera i es purifica per destil·lació.

El metanol, com l'etanol, es crema a menor temperatura que la gasolina. Utilitzant metanol com a combustible en motors d'encesa per guspira, es pot obtenir una major eficiència tèrmica i major potència de sortida (en comparació amb la gasolina), a causa del seu alt octanatge i l'alta energia tèrmica provinent de la vaporització.

Tant el metanol com l'etanol contenen contaminants solubles i insolubles. Aquests contaminants solubles, els ions d'halur i els ions de clorur, tenen un gran efecte sobre la corrosió dels combustibles d'alcohol. Els ions d'halur augmenten la corrosió de dues maneres: atacant químicament les capes de passivació d'òxid sobre diversos tipus de metalls que poden arribar a causar corrosió per "pitting" (per picades) i així augmenten la conductivitat del combustible.

L'augment de la conductivitat elèctrica promou la corrosió galvànica i elèctrica al sistema de combustible. Els contaminants solubles, com ara l'hidròxid d'alumini, pot arribar a obstruir el sistema de combustible amb el pas del temps.

El metanol es higroscòpic i absorbeix el vapor d'aigua directament de l'atmosfera, que pot arribar a causar la separació per fases de les mescles de metanol i gasolina. Com que el vapor de metanol és més pesat que l'aire, es quedaran a prop de la terra, i si la concentració de metanol es troba per sobre del 6,7% en l'aire, pot ser encès per una espurna i explotar per sobre de  $12^{\circ}C$ .

### **5.3.2 Etanol**

L'etanol (conegut també com alcohol etílic) és un líquid volàtil, inflable i incolor. És una droga psicoactiva, conegut vulgarment per trobar-se dins de les begudes alcohòliques i també en termòmetres. Comunament es coneix com alcohol.

L'etanol es pot utilitzar com a combustible per al transport, principalment com a additiu per a la gasolina de biocombustible, i actualment s'utilitza en molts llocs.

L'etanol és un combustible alternatiu a la gasolina que es fabrica a partir de la conversió de les matèries primes amb contingut de carboni tals com la canya de sucre, la remolatxa, el blat de moro i l'ordi. Durant la producció de bioetanol, el gra de blat de moro es converteix en farina i es processa sense separar els elements que la formen.

Això es barreja amb aigua i forma una pasta (massa) a la qual se li agreguen enzims per convertir el midó en glucosa, també s'agrega amoníac per al control del pH i com a nutrient pel llevat.

Aquesta massa s'escalfa per tal de reduir els nivells de bacteris abans de la fermentació i després de tot això la massa es refreda i es transfereix al lloc on fermentarà, on s'afegeix el llevat per convertir el sucre en etanol i diòxid de carboni. Durant aquest procés la barreja s'agita i es refreda per tal de facilitar l'activitat del llevat. Després de la fermentació el producte es transfereix a les columnes de destil·lació, on es separa l'etanol a partir de la resta de la barreja. L'etanol es concentra mitjançant la destil·lació convencional i després es deshidrata usant un sistema de tamisat molecular.

Al procés de mòlta humida, el gra es remulla en aigua i es dilueix en àcid sulfurós per un període de 24 a 48 hores, fet que facilita la separació del gra en components. Tot seguit es processa a través d'una sèrie de molins per separar el germen de blat de moro del qual s'extreu l'oli de blat de moro. La fibra que queda de tot plegat, el midó i els altres components són separats mitjançant centrifugadores i pantalles.

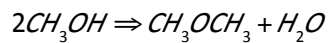
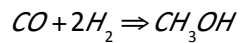
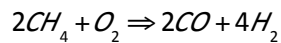
L'aigua de tot aquest procés es concentra en un evaporador. Aquest producte concentrat s'asseca i es ven com aliment per la indústria ramadera. El component del gluten (la proteïna) és filtrat i assecat per tal de produir la farina de gluten de blat de moro. El midó i l'aigua restant de la massa pot ser processat de tres maneres diferents: fermentada en etanol, s'asseca i es ven com a pols o midó modificat de blat de moro, o es pot transformar en xarop de blat de moro.

### **5.3.3 Dimetil èter**

El dimetil èter és un compost orgànic, i és l'èter més simple. És un gas incolor, utilitzat també com a propulsor d'aerosols, i com a combustible líquid de combustió neta.

És produït principalment per conversió del gas natural en gas de síntesi (que també pot ser produït a partir de biomassa), el producte resultant es converteix en metanol amb la presència d'un catalitzador (generalment de base coure), tot seguit es produeix la

deshidratació del metanol amb la presència d'un altre tipus de catalitzador, i finalment s'obté el dimetil èter.



D'altra banda el dimetil èter pot ser produït per síntesi directa, utilitzant un sistema de doble catalitzador que permet tant la síntesi de metanol i la deshidratació en una mateixa unitat de procés, sense aïllament i purificació de metanol. Tant els processos d'un pas com els de dos passos es troben disponibles comercialment.

Actualment l'aplicació més estesa és la de dos passos ja que és relativament simple i la posada en marxa té uns costos relativament baixos.

També és un combustible útil en motors de gasolina o dièsel. S'han de realitzar algunes modificacions per tal de cremar dimetil èter. Durant la seva combustió hi ha baixes emissions de monòxid de carboni i d'òxids de nitrogen, i no hi ha emissions de sofre.

#### **5.3.4 Biodièsel**

El biodièsel és un combustible produït a partir de fonts biològiques i és el nom genèric dels combustibles obtinguts per esterificació (unió d'un àcid gras amb un alcohol) d'olis vegetals. La esterificació es pot fer pel metanol o l'etanol. El biodièsel pot utilitzar-se en un motor dièsel sense cap modificació i és un combustible net alternatiu produït amb recursos renovables. El combustible és una barreja d'èsters d'àcids grassos a partir d'olis vegetals, de greixos animals o de greixos reciclables.

El biodièsel es produeix a través d'un procés en què els olis derivats orgànicament es combinen amb alcohol (etanol o metanol) en la presència d'un catalitzador per formar etil o metil èster. El biodièsel es pot fer de qualsevol oli vegetal, greixos animals, olis vegetals usats o olis de microalgues. La soja i la colza són els olis vegetals comuns més utilitzats per la producció de biodièsel.

El biodièsel es fa a través d'un procés químic (transesterificació) i el procés deixa dos productes: èsters d'alquil (el nom químic del biodièsel) i la glicerina (utilitzats en sabons i altres productes).

L'oli s'extreu amb l'ús d'una premsa i després es barreja en proporcions específiques amb altres agents que causen una reacció química. Els resultats d'aquesta reacció són dos productes, el biodièsel i el sabó. Després d'una filtració final el biodièsel estarà llest per al seu ús.

Després del curat el sabó de glicerina que es produeix pot ser utilitzat com a subproducte o es poden afegir olis perfumats abans del seu ús.

La reacció de transesterificació es veu afectada per: el tipus d'alcohol, la proporció molar de glicèrids d'alcohol, el tipus i quantitat de catalitzador, la temperatura de reacció, el temps de reacció, els àcids grassos lliures i el contingut d'aigua dels olis vegetals o greixos animals. En general, la temperatura de reacció es desencadena a prop del punt d'ebullició de l'alcohol, i les reaccions tenen lloc a baixes temperatures (aproximadament uns  $65^{\circ}\text{C}$ ) i en modestes pressions (0,2 MPa). El biodièsel és novament purificat amb un rentat i una evaporació per tal d'eliminar qualsevol part de metanol romanent.

Les reaccions de transesterificació poden ser catalitzades per àlcalis o per enzims. En general els processos industrials utilitzen com a catalitzadors el sodi o hidròxid de potassi o bé metòxid de potassi.

Els procediments catalitzadors amb enzims que utilitzen la lipasa com a catalitzador no produeixen reaccions secundàries, però les lipases són molt cares per a la producció a escala industrial i un procediment de tres passes és necessari per tal d'aconseguir una conversió del 95%.

El procés de catàlisi àcida és útil quan una gran quantitat d'àcids lliures es troben presents en l'oli vegetal, però el temps de reacció és molt llarg (de 48 a 96 hores), inclús al punt d'ebullició de l'alcohol i es necessita una alta proporció molar d'alcohol.

El biodièsel és un líquid que varia de color entre daurat i marró fosc depenent de la matèria primera de la qual es produeix. És pràcticament immiscible amb l'aigua i té un alt punt d'ebullició i una baixa pressió de vapor.

El típic biodièsel èster metàl·lic té un punt d'inflamació d'aproximadament  $150^{\circ}\text{C}$ , per la qual cosa més aviat és no inflamable. El biodièsel té una densitat de  $0,88 \text{ g/cm}^3$ , menor que la de l'aigua.

Té una viscositat similar al dièsel produït a partir de derivats del petroli. Pot ser utilitzat com a additiu en formulacions de dièsel per augmentar la lubricitat del ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel), la qual cosa és avantatjós, ja que pràcticament no té contingut de sofre.

Gran part dels països que utilitzen biodièsel utilitzen el factor B per tal d'indicar la quantitat de biodièsel que es troba present en cada mescla, per exemple el combustible que conté un 20% de biodièsel s'anomena B20.

Les mescles de 20% de biodièsel amb dièsel provinent del petroli en un 80% de proporció en general es pot utilitzar en motors dièsel convencionals, però si s'utilitza de forma pura (B100) es poden requerir modificacions del motor perquè aquest funcioni de manera òptima.

El biodièsel pur no barrejat pot ser abocat directament al tanc de combustible d'un vehicle dièsel. Igual que amb el combustible dièsel normal, durant els mesos freds d'hivern es ven biodièsel de baixa temperatura per tal d'evitar problemes de viscositat. Alguns motors dièsel més vells encara tenen parts de cautxú natural que es poden veure afectades pel biodièsel i presentar problemes de funcionament.

La lubricació addicional proporcionada pel combustible biodièsel ajuda a millorar la longevitat del motor del vehicle, i també millora el rendiment del motor. A més el biodièsel pot ser emmagatzemat en qualsevol tipus de tanc i té un punt d'ignició molt més alt (aproximadament d'uns  $300^{\circ}\text{C}$ ) en comparació amb el dièsel provinent del petroli (aproximadament  $150^{\circ}\text{C}$ ).

La producció de biodièsel és una àrea tecnològica molt moderna pels investigadors a causa de la rellevància que està guanyant dia a dia a causa de l'augment del preu del petroli i dels seus avantatges mediambientals. La introducció i comercialització del biodièsel en molts països ha estat acompanyada pel desenvolupament de normes específiques per tal de garantir l'alta qualitat del producte i garantir a l'usuari el seu bon funcionament.

## **5.4 Hidrogen**

### **5.4.1 Introducció**

L'àtom d'hidrogen està format per un protó i un electró. En condicions normals es presenta com un gas estable en molècules diatòmiques ( $\text{H}_2$ ). És incolor, inodor, insípid i no és tòxic.

També és l'element més abundant a l'Univers i per la seva capacitat de reaccionar amb l'oxigen alliberant energia constitueix un excel·lent combustible. Però hi ha un gran inconvenient, i és que a la Terra es troba fonamentalment formant aigua. Per això l'hidrogen no és una font d'energia.

Entre els avantatges de l'hidrogen cal esmentar la seva nul·la producció d'emissions de  $\text{CO}_2$  i toxicitat (ja que només produeix aigua). A més l'hidrogen és molt volàtil el que fa que sigui un combustible molt segur en espais oberts.

Per contra, com a principal desavantatge cal assenyalar que l'hidrogen no és una font d'energia, sinó que cal emprar energia en la seva producció. A més de la seva baixa densitat, l'hidrogen té una baixa energia d'activació (és a dir, l'energia que fa falta perquè l'hidrogen entri en combustió. A aquest desavantatge cal afegir la seva alta fugacitat, el que implica determinades mesures de seguretat en la manipulació de l'hidrogen en espais tancats.

A la següent taula es presenten les propietats físiques i químiques de l'hidrogen, comparat amb altres combustibles:



	Hydrogen	Petroleum	Methanol	Methane	Propane	Ammonia
Boiling point, K	20.3	350-400	337	111.7	230.8	240
Liquid density, kg m <sup>-3</sup>	71	702	797	425	507	771
Gas density, kg m <sup>-3</sup> , s.t.p. <sup>a</sup>	0.08	4.68	-	0.66	1.87	0.69
Heat of vaporization, kJ kg <sup>-1</sup>	444	302	1168	577	388	1377
Lower heating value <sup>b</sup> (mass), MJ m <sup>-3</sup>	120.0	44.38	20.1	50.0	46.4	18.6
Lower heating value (liquid) (volume), MJ m <sup>-3</sup>	8960	31170	16020	21250	23520	14350
Diffusivity in air, cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0.63	0.08	0.16	0.20	0.10	0.20
Lower flammability limit vol.% (in air)	4	1	7	5	2	15
Upper flammability limit vol.% (in air)	75	6	36	15	10	28
Ignition temperature in air, °C	585	222	385	534	466	651
Ignition energy, MJ	0.02	0.25	-	0.30	0.25	-
Flame velocity, cm s <sup>-1</sup>	270	30	-	34	38	-

<sup>a</sup> s.t.p. = standard temperature (273.15 K) and pressure (101.325 kPa).

<sup>b</sup> There are two ways to define the energy content of a fuel. The "higher heating value" includes the full energy content by bringing all products of combustion to 25°C. By contrast, the "lower heating value" neglects the energy in the water vapour formed by the combustion of hydrogen in the fuel. This water vapour typically represents about 10% of the energy content. The higher heating value represents the true (thermodynamic) heat of combustion, but the lower heating value is more relevant because a steam condenser is not used in most practical applications. In this table, the lower heating value is the heat of combustion (MJ kg<sup>-1</sup>) of a fuel based on complete combustion to carbon dioxide and steam at 100°C.

**Taula 5.2: Comparació de l'hidrogen i altres combustibles. Font: scielo.oces.mctes.pt**

Com s'observa a la taula, l'hidrogen és el millor combustible pel que fa a poder calorífic per unitat de massa es refereix (un gram d'hidrogen conté més del doble d'energia que un gram de gas natural, per exemple).

No obstant això, aquesta propietat es veu limitada per la seva baixa densitat per unitat de volum: un metre cúbic d'hidrogen allibera molta menys energia que altres combustibles gasosos i si es compara en estat líquid, un litre d'hidrogen conté menys d'un 10% de la energia que conté un litre de gasolina o gasoil.

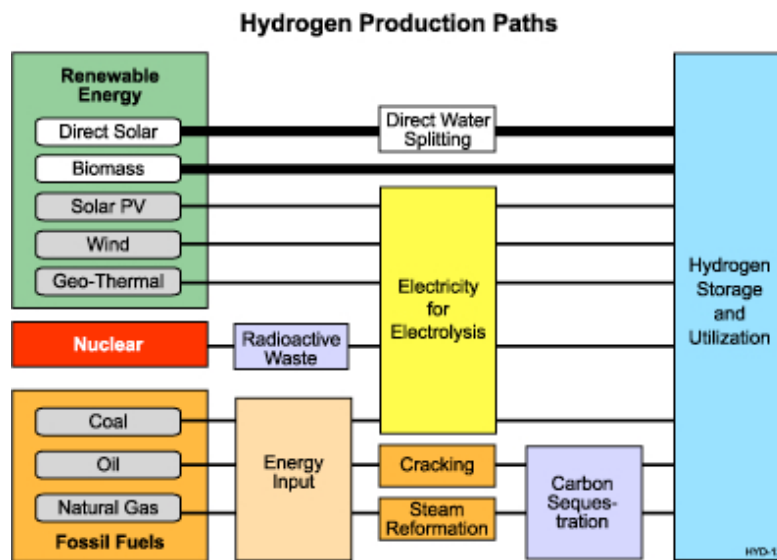
## 5.4.2 Producció, emmagatzematge i distribució

Encara que, com s'ha esmentat, els rendiments de les piles de combustible superen àmpliament als dels motors de combustió tradicionals, amb vista a optimitzar l'eficiència global del sistema d'energia, cal considerar no només els processos energètics associats a les piles, sinó a més estudiar el flux energètic en el seu conjunt, començant per la manera d'obtenir l'hidrogen que els alimenta.

### 5.4.2.1 La producció de l'hidrogen

Encara que la producció de l'hidrogen és avui dia comparativament més cara que la utilització d'altres formes d'energia, una de les seves principals avantatges és que pot ser produït mitjançant diversos mètodes: es pot obtenir a partir de combustibles fòssils com el petroli o el gas natural, refinats com la gasolina o el dièsel, o biocombustibles com el metanol i etanol gràcies a processos com el reformat. També és possible obtenir-lo a partir

de la biomassa o com a subproducte de la indústria química, a més d'altres mètodes experimentals.



**Figura 5.1: Producció de l'hidrogen.** Font: [fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production](http://fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production)

Un dels mètodes que desperta àmplies expectatives és la possibilitat de produir-lo a partir de l'aigua, mitjançant l'aplicació d'electricitat (procés d'electròlisi), un mètode conegut i relativament senzill.

La forma en què sigui produïda aquesta electricitat, ja sigui generada per combustibles fòssils o a partir d'energies renovables influirà no només en la sostenibilitat i capacitat de l'hidrogen de convertir-se en el vector energètic del futur (és a dir: en forma de transport i emmagatzematge d'energia), sinó també en les emissions de gasos a l'atmosfera, i en definitiva, de la nostra capacitat per reduir els alarmants efectes de l'activitat humana en el canvi del clima.

Actualment, més de la meitat de l'hidrogen produït procedeix del reformat de gas natural, o a partir de l'oxidació parcial de talls pesants d'hidrocarburs. Aquesta és la via de producció d'hidrogen més econòmica, i a més s'obté amb un rendiment relativament alt, al voltant del 70%.

Potser és una bona solució centrar-se en la recerca de gas natural, no tan explotat com el petroli, o optimitzar la seva gestió allà on no s'aprofita, envers ell produir hidrogen en grans quantitats per alimentar tant piles de combustible com reactors de cogeneració.

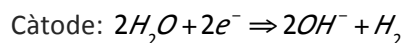
No obstant això cal considerar que a llarg termini, l'hidrogen produït a partir d'un recurs energètic limitat mai podrà resoldre el problema, sinó que per arribar a sistemes sostenibles serà necessari passar per l'ocupació d'energies renovables. En aquest sentit, la producció d'hidrogen a partir de la gasificació de la biomassa és molt similar al reformat de gas natural amb vapor d'aigua. El seu rendiment energètic ronda el 65%, lleugerament inferior al del gas

natural, i amb l'avantatge que la biomassa és barata, i gairebé no es produeixen emissions contaminants.

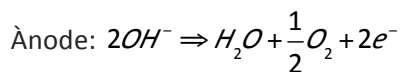
Cal destacar també que, encara que no s'aprofiti, una considerable fracció de l'hidrogen generat actualment procedeix de la indústria química, com a subproducte de la fabricació del clor, acetilè o d'alguns processos de la indústria petroquímica.

Com s'ha comentat anteriorment, una de les solucions més prometedores per produir hidrogen ve a ser per mitjà de l'electròlisi. A grans trets, es basa en aplicar un corrent elèctric a l'aigua ( $H_2O$ ), que fa que descompongui les seves molècules en hidrogen i oxigen. Davant d'un flux de corrent continu a través de dos elèctrodes submergits en aigua (que actua d'electròlit), aquest es dissocia en els seus ions.

A la zona propera al càtode (elèctrode negatiu), es produeix la següent reacció:



Els ions negatius es desplacen cap l'ànode (elèctrode positiu) a causa de l'atracció electrostàtica. A l'ànode té lloc la reacció:



Els gasos generats formen bombolles, que surten a l'atmosfera i es poden capturar. Així, a la zona del càtode es recullen els àtoms d'hidrogen mentre que, anàlogament, en l'ànode es forma oxigen gasós. L'electròlisi és un mètode molt ben establert, factible d'utilitzar allà on l'energia elèctrica és barata.

Ja que és possible obtenir electricitat de múltiples formes però no és possible emmagatzemar-la, aquesta tècnica permet utilitzar-la quan es disposi d'ella per produir hidrogen, que s'emmagatzemarà i es pot utilitzar en piles de combustible en el moment en què el corrent elèctric sigui necessària.

#### **5.4.2.2 Emmagatzematge i distribució**

L'emmagatzematge i la distribució de manera efectiva de l'hidrogen constitueixen elements clau de l'economia de l'hidrogen. L'ús flexible de l'hidrogen com a vector energètic precisa mètodes per emmagatzemar l'excés de producció, transportar i manipular convenientment d'acord amb cada necessitat.

El desenvolupament de mètodes adequats per emmagatzemar-lo és crucial per assegurar el subministrament i utilització d'aquest combustible fins a l'usuari final.

Un dels aspectes més importants a considerar per emmagatzemar hidrogen és l'alt consum energètic que es requereix, ja que és el gas més lleuger que existeix, sent la seva densitat de 0,071 g/l a 0°C i 1 atmosfera de pressió.

La forma d'emmagatzematge de l'hidrogen tindrà unes característiques diferents segons sigui la seva destinació. Per a sistemes estacionaris d'emmagatzematge d'hidrogen (on es pot produir energia) no hi ha restriccions de volum, superfície, pes o ús de sistemes auxiliars.

Per contra, si l'hidrogen s'ha d'emmagatzemar en l'interior d'un vehicle ha de buscar un compromís entre, d'una banda pes i volum ocupats pel dipòsit, i per altra garantir combustible per assolir una autonomia raonable.

Les opcions que actualment s'estudien per emmagatzemar l'hidrogen pur són:

- **Gas a pressió.** És l'opció més utilitzada i en la qual es té més experiència. El gas es comprimeix a unes 200 atmosferes i s'envasa en ampolles que es transporten als centres de consum. El principal inconvenient és l'escassa energia emmagatzemada en un volum, fins i tot a 700 bar, en comparació amb la que s'obtingria de la gasolina, a més del seu elevat cost energètic. Si el volum d'emmagatzematge no fos una limitació, podria emmagatzemar  $H_2$  a pressió, encara que s'ocuparien grans dipòsits industrials d'hidrogen.
- **En forma líquida.** Té aplicacions espacials i de transport. Per aconseguir-ho en forma líquida es requereix mantenir temperatures d'entre  $-259^{\circ}C$  i  $-253^{\circ}C$ . A la pràctica, en el líquid del  $H_2$  s'empra gairebé el 30% del seu contingut energètic.
- **En hidrurs metàl·lics.** És una opció de futur. Els hidrurs metàl·lics són compostos capaços de combinar-se amb l'hidrogen en una relació més o menys reversible, i prou ràpida, i on s'arriba a una densitat volumètrica de l'hidrogen extremadament alta, més fins i tot que en la seva forma líquida.

En general, la política d'emmagatzematge, transport i distribució d'hidrogen dependrà de la seva quantitat i de la distància en el trasllat. La compressió i el transport de l'hidrogen resulta més rendible que el transport d'energia elèctrica a partir de distàncies d'uns 800 km.

D'altra banda s'estima que, per tenir una autonomia d'uns 600 Km, un vehicle amb pila de combustible ha de ser capaç d'emmagatzemar entre 6 i 10 kg d'hidrogen. Això conduiria a descartar l'opció d'emmagatzemar a pressió, pel fet que aquesta quantitat d'hidrogen en les condicions usuals de compressió requeriria un dipòsit excessivament gran.

Mentrestant, les opcions de l'emmagatzematge en la seva forma líquida planteja dificultats, ja que s'ha de fer a temperatures menors de  $-241^{\circ}\text{C}$  i suposaria un alt consum energètic. Tot i trobar-se encara en desenvolupament, la gran esperança és l'emmagatzematge en hidrurs metàl·lics.

Finalment, abans d'abordar la implantació de l'hidrogen a gran escala, cal resoldre els problemes associats a la seguretat en la seva manipulació i eliminar en el possible els riscos de fuites i pèrdues del dipòsit. La molècula d'hidrogen és excepcionalment petita, i això fa que sigui difícil tancar-la.

D'altra banda, en combinar-se amb l'oxigen de l'atmosfera al costat d'una petita energia d'activació, s'inflamarà, per la qual cosa s'han d'afegir als equips instruments d'alarma capaços de detectar el gas hidrogen amb tota fiabilitat.

Encara que ens trobem en les etapes de tanteig i són molts els obstacles tècnics i econòmics a resoldre per implantar una infraestructura de subministrament d'hidrogen, i mentre prossegueixen els debats sobre la manera de crear la xarxa de distribució, es pot destacar que ja existeixen infraestructures d'hidrogen en diversos llocs del globus, sobretot prop de Rotterdam i al golf de Mèxic. Allà les indústries petrolieres i químiques produeixen uns 540.000 milions de metres cúbics anuals d'hidrogen, principalment a partir de gas natural, que s'utilitza per eliminar el sofre en el refinat del cru.

El fet de la seva existència és prova de la seva viabilitat tècnica, i indica que es disposa de l'experiència necessària per posar en marxa. Tanmateix, la generalització de l'economia de l'hidrogen i l'ús de les piles de combustible de manera més o menys generalitzada portarà un temps, ja que en el moment econòmic actual moltes empreses no es poden permetre invertir en I+D i acabar integrant aquesta tecnologia als mercats.

## **6. Medi ambient**

### **6.1 Introducció**

El petroli ha estat sens dubte el carburant per excel·lència del progrés econòmic de l'últim segle. La viabilitat de la societat industrial actual i la continuïtat dels seus avenços tecnològics científics, econòmics i socials depèn en gran mesura de la disponibilitat d'aquesta font energètica flexible, abundant i fins a temps recents, fàcil d'obtenir i fins a cert punt assequible per a totes les butxaques.

El 90% de l'energia que el planeta consumeix és d'origen fòssil. Del consum energètic mundial, el petroli representa al voltant d'un 42%, el carbó, un 23%, i el gas natural, un 24%. L'energia nuclear (9%) i les energies renovables (fonamentalment hidràulica) cobreixen la resta de percentatge. En l'actualitat aproximadament un 70% del petroli que s'extreu es crema per moure gairebé la totalitat dels mitjans que s'empren per transportar persones i mercaderies.

Però actualment tot sembla indicar que el món està a les portes d'un canvi de tendència: de petroli abundant i barat hem arribat a una situació on el seu subministrament és cada vegada més car i escàs. Tard o d'hora, el petroli s'esgotarà, i amb ell, el combustible fòssil que ha mogut i mou els engranatges del comerç mundial i del creixement econòmic, condició imprescindible per a que l'economia de mercat que avui regeix les destinacions d'un món globalitzat torni a recuperar la solvència i tranquil·litat que ha tingut durant la darrera meitat del segle passat.

Per sort, els jaciments de petroli que alberga el subsòl són immensos, i des dels inicis de l'era industrial no s'ha consumit encara la meitat del petroli acumulat. No ens trobem, per tant, propers al seu inevitable esgotament, però cal afrontar que el planeta està a les portes d'un fenomen que pot incrementar el canvi econòmic i social sense precedents que es viu avui dia. Es podrà seguir extraient per molt temps, però s'ha de ser conscient que cada vegada aquest procés serà a un ritme menor i a un cost major.

A principis de la dècada del 2000 a Estats Units es va anunciar un programa de recerca de 1200 milions de dòlars per tal d'impulsar la recerca en automòbils propulsats per energies renovables i amigues del medi ambient (com és l'hidrogen), i marques com Toyota ja han presentat les seves propostes de vehicles més respectuosos amb l'entorn, tant mitjançant piles de combustible com vehicles híbrids que ja estan al mercat.

En l'elecció del rumb a seguir entre les diferents tendències que existeixen avui dia, no existeix una estratègia global clara.

La situació que s'hagi assolit d'aquí un parell de dècades dependrà d'una multitud d'interessos, sovint contraposats entre els inversors, les decisions estratègiques de governs i companyies privades, el ritme de les extraccions de petroli, l'evolució de la tècnica i en última instància, de l'acceptació dels canvis per part del conjunt de les poblacions dels països desenvolupats, però sobretot dependrà de la recuperació econòmica, i per tant de la confiança, de tota la societat.

Òbviament l'opció que prevalgui tindrà importantíssimes repercussions no només en la política i economia mundials, sinó també en l'estil de vida i en la nostra capacitat per conservar el medi ambient i els recursos naturals.

A causa d'aquest context socioeconòmic del qual es parla, hi trobem les característiques i avantatges de les piles de combustible, ja comentades anteriorment, i es pot afirmar que les piles de combustible són un gran aliat del medi ambient, a continuació s'enumeren una sèrie de factors que són determinants per poder realitzar aquesta afirmació.

## **6.2 Beneficis pel medi ambient**

Les cel·les de combustible es consideren una molt bona alternativa com a font d'energia des d'un punt de vista mediambiental. Són silencioses i produeixen insignificants emissions de contaminants. Són un candidat ideal per utilitzar com a generadors on no és possible utilitzar generadors ja que perjudiquen el medi ambient. Les piles de combustible podrien reduir de manera significativa la contaminació de l'aire urbà, i alhora reduir les importacions de combustibles sòlids.

El Departament d'Energia dels EUA considera que si un 10% dels automòbils d'aquest país estiguessin moguts per piles de combustible dels contaminants (sota regulació) de l'aire es veurien reduïts en un milió de tones l'any i que 60 milions de tones de diòxid de carboni (un dels gasos causants de l'efecte hivernacle) s'eliminarien completament. Amb aquestes mateixes consideracions es reduirien al voltant d'un 13% les importacions de petroli.

## **6.3 Eficiència**

Al no tractar-se d'una màquina tèrmica, la pila de combustible no està limitada pel cicle de Carnot, ofereix la possibilitat d'aconseguir eficiències de conversió més grans que les que poden aconseguir els generadors tèrmics. L'eficàcia de la pila de combustible és aproximadament constant en l'interval del 25 a 100% de la seva potència energètica. Les piles alcalines poden arribar al 70% i les d'òxid sòlid (SOFC) poden arribar al 80% quan la calor sobrant s'utilitza per escalfar aigua i es combina amb sistemes de cogeneració.

#### **6.4 Disponibilitat de combustible**

La font primària de combustible d'una pila de combustible és l'hidrogen, que es pot obtenir de carbó, metanol, etanol, gas natural, gas líquat (LPG) i altres carburants que continguin hidrocarburs. Per tant, les piles de combustible permeten promoure una diversitat d'energia i una transició cap a fonts d'energia renovables. L'energia també podria ser proveïda a partir de biomassa, sistemes eòlics o bé energia solar.

#### **6.5 Baix nivell d'emissions**

La pila de combustible produeix energia mitjançant un procés electroquímic i no per combustió, de manera que les úniques emissions diferents d'aire i aigua seran les procedents del tractament del combustible. Les centrals energètiques amb piles de combustible que operen amb combustibles procedents del petroli o carbó produiran emissions molt baixes de diòxid de sofre i òxid nítrics.

Les emissions de sofre són baixes perquè les centrals energètiques amb piles de combustible no toleren bé els compostos de sofre, i així, aquests compostos se separen mitjançant un subsistema especial a la planta de tractament de combustible.

Les altres emissions són baixes a causa de la neteja inherent dels processos electroquímics. Una central amb piles de combustible opera silenciosament i no requereix aportació d'aigua a una temperatura inferior a  $35^{\circ}\text{C}$  per a la seva refrigeració. A causa d'aquestes característiques es pot instal·lar una central amb pila de combustible a la mateixa zona urbana a la que s'alimenta.

Distribuint aquestes centrals la companyia de subministrament pot evitar inversions en noves línies per a la transmissió i distribució de l'energia, podent així reduir les pèrdues produïdes per la resistència dels conductors de distribució.

Un altre aspecte interessant és que la seva configuració és modular, de manera que podem tenir la possibilitat de tenir la potència que sigui necessària per a l'aplicació que anem a utilitzar.

##### **6.5.1 Reducció dels gasos d'hivernacle.**

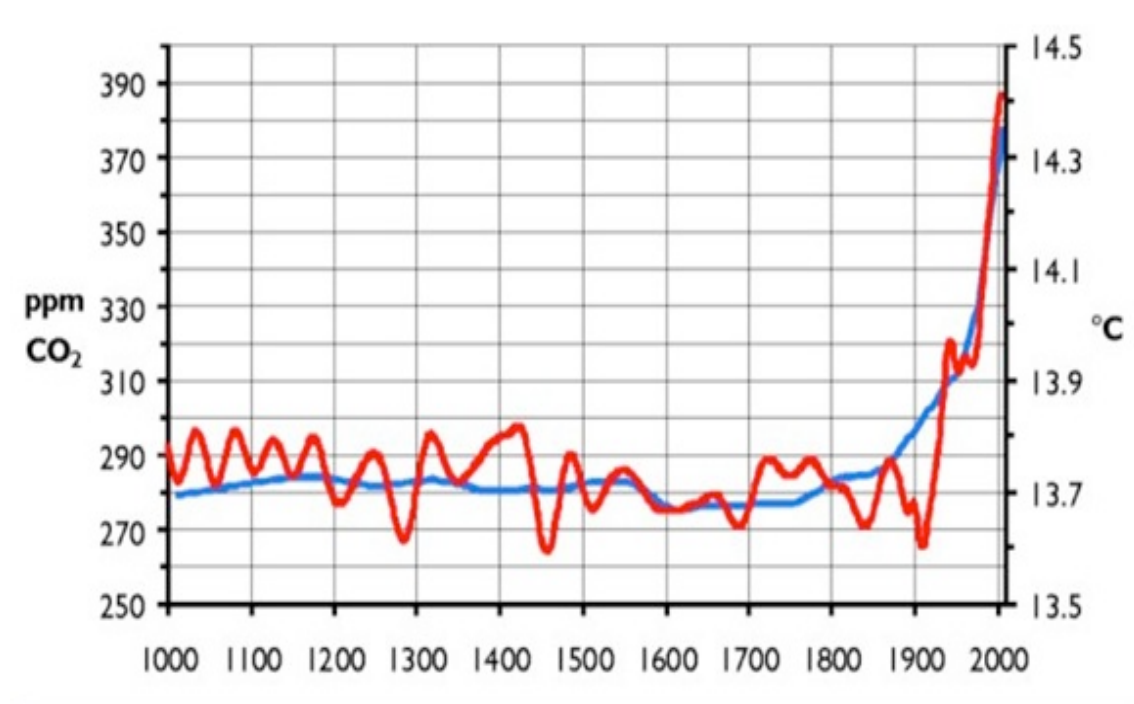
És possible produir hidrogen a partir de fonts d'energia lliures de carboni o neutres pel que fa a aquest, o a partir de combustibles fòssils amb fixació del  $\text{CO}_2$ . Per això, l'ús de l'hidrogen podria eliminar amb el temps les emissions de gasos d'hivernacle del sector de l'energia.



L'efecte hivernacle és un fenomen natural, causat per la presència de gasos a l'atmosfera, principalment vapor d'aigua i gas carbònic que retenen part de l'energia rebuda del sol, mantenint la temperatura de l'atmosfera en uns  $15^{\circ}\text{C}$  de mitjana. L'activitat humana tendeix a augmentar la concentració de  $\text{CO}_2$  i d'altres gasos en l'atmosfera, i per tant, a retenir una major quantitat d'energia solar, elevant la temperatura mitjana del planeta.

El protocol de Kyoto de la convenció de les Nacions Unides sobre el canvi climàtic de l'any 1997, va establir les bases per a la limitació de producció de gasos d'efecte hivernacle en l'atmosfera en les activitats humanes.

La concentració actual del  $\text{CO}_2$  és d'aproximadament 363 p.p.m. (Parts per milió), el que representa un 45% més que a l'inici de l'era industrial l'any 1710 quan era de 250 ppm. El  $\text{CO}_2$  provoca la meitat de l'efecte hivernacle, seguit del CFC amb un 20% i el  $\text{CH}_4$  amb el 15%.



**Figura 6.1: Evolució concentració  $\text{CO}_2$  . Font: conscienciaeco**

Una de les solucions per anular l'efecte hivernacle és la generació d'energia mitjançant l'ús de l'hidrogen com a combustible en les piles de combustible d'hidrogen.

Les piles de combustible generen electricitat de manera eficient i neta a partir de diversos combustibles. A més, es poden ubicar a prop del punt d'ús final, el que permet explotar la calor generada en el procés.

## **6.6 Seguretat Energètica**

La dependència energètica d'alguns dels països més industrialitzats, com ara els EUA, és més alta ara que durant la crisi el petroli dels anys 70, a més de que les importacions de cru estan creixent. Comptant únicament els vehicles de passatgers que circulen arreu del món diàriament, es consumeixen milions de barrils diaris de petroli.

Si s'introduís la tecnologia de piles de combustible als automòbils, tots els països reduirien les seves importacions de petroli dràsticament i per tant millorarien l'emissió de contaminants a l'atmosfera i la seguretat energètica.

## **6.7 Residus generats**

Finalment, és important indicar que succeeix amb els residus generats tant durant l'execució de la construcció d'una pila de combustible i també com en el cicle de vida de la pila.

### **6.7.1 Fabricació**

Els residus generats durant la fabricació de les piles de combustible són únicament residus provinents de la mecanització dels components que equipa la pila. Aquest residus són fàcilment reciclables i es poden emmagatzemar en contenidors abans de enviar-los a processar. Una possible utilitat dels residus seria reutilitzar-los per al seu ús en processos de fabricació com és el sinteritzat, en definitiva processos en què es compactin aquests materials.

## **6.8 Cicle de vida**

Durant el cicle de vida de la pila, com ja s'ha comentat anteriorment, no es genera cap residu perjudicial per al medi ambient, ja que els productes generats són aigua, calor i una petita quantitat d'hidrogen sobrant que es dissipa en l'aire .

L'únic aspecte a tenir en compte és el mètode d'obtenció del combustible, l'hidrogen, que com ja s'ha indicat, es pot obtenir de diferents combustibles, però igualment, independentment de quin sigui, els residus generats durant la seva generació són molt més petits que els que produeixen per exemple els motors d'automòbil.

## **7. Sector naval**

### **7.1 Piles de combustible en propulsió marina**

Durant els darrers anys la indústria marítima es veu sotmesa a creixents pressions per tal de reduir les seves emissions i fer-se més respectuosa pel medi ambient. Alguns segments com els del vaixells de creuer i els ferris costers, constitueixen un focus d'atenció, fet que ha creat la necessitat de trobar solucions més respectuoses amb el medi ambient per a la maquinària naval. Els baixos nivells d'emissions que ofereixen les piles de combustible, fan d'elles una idea interessant com a futures fonts d'energies a bord.

Hi ha pressions per tal de reduir els gasos d'escapament com el diòxid de carboni ( $CO_2$ ), els òxids de nitrogen ( $NO_x$ ), els òxids de sofre ( $SO_x$ ) i les partícules en suspensió (PM) [1], [2].

Al mateix temps, les discussions de l'OMI i de la EU volen guiar i reduir les emissions de gasos d'efecte hivernacle. A més, el moviment dels preus del petroli i la predilecció pels recursos fòssils impulsen a la indústria a reduir la seva dependència energètica sobre els hidrocarburs.

La indústria marítima pretén optimitzar els motors de combustió interna i desenvolupar la depuració dels gasos d'escapament i sistemes de recirculació. A més, hi ha un interès creixent en alternatives mediambientals per a vaixells que operen en regions costeres densament poblades i zones marines biològicament sensibles, on és important un baix nivell d'emissions i on es pot garantir la disponibilitat d'un combustible d'alta qualitat.

Una de les alternatives considerades serien les piles de combustible per tal de generar energia elèctrica sense  $NO_x$ ,  $SO_x$ , ni PM.

Les piles de combustible tenen una major eficiència en comparació amb els generadors dièsel, el que permet reduir les emissions de  $CO_2$ . Combinant l'hidrogen (produït d'energia no fòssil) i el carboni, les piles de combustible redueixen les emissions al medi ambient i la dependència dels hidrocarburs.

A més del seu gran rendiment i els seus beneficis pel medi ambient, la tecnologia de les piles de combustible ofereix també un mètode silenciós i lliure de vibracions per tal de generar electricitat. Degut a que els sistemes de piles de combustible tenen molt poques parts mòbils, la necessitat de servei tècnic serà possiblement molt més baixa, i la seva fiabilitat serà molt més alta si ho comparem amb sistemes amb parts mòbils que es poden desgastar i provocar avaries.

---

[1] International Maritime Organization, *Amendments to the Annex of the Protocol of 1997 to Amend the International Convention for the prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 Relating Thereto (Revised MARPOL Annex VI)*, adopted 10 October 2008.

[2] Marine Environment and Protection Committee, Resolution MEPC 176 (58), Annex 13, Regulation 14, October 2008.

Degut a la seva petita mida i a l'alt cost inicial dels mòduls de pila que combustibles que podem trobar avui dia, l'ús d'aquesta tecnologia es troba "limitat" a instal·lacions de poca potència i a aplicacions auxiliars. Es preveu que les primeres aplicacions en marina civil serà en embarcacions privades, als que es necessita una energia silenciosa i lliure d'emissions durant les maniobres lentes i les operacions a port. Aquest tipus de mercat és també capaç de suportar els majors costos inicials.

Les piles de combustible també s'utilitzaran com a unitats de potència auxiliar per tal de subministrar energia elèctrica en vaixells de creuer, sobretot quan es trobin a port. L'ús de piles de combustible estarà motivat tant pel seu baix nivell d'emissions com per la millor imatge que pot oferir l'armador gracies a aquest ús de tecnologia amable amb l'ecosistema.

A Islàndia, on el govern s'ha compromès a incrementar l'ús d'hidrogen en lloc dels combustibles fòssils, les piles de combustible es consideren inclús una alternativa per a la generació d'energia als vaixells de la flota pesquera del país.

Es preveu que aquestes quotes de mercat siguin les primeres aplicacions marines comercials, però sens dubte serà necessari que passin unes dècades de desenvolupament per tal que les piles de combustible s'utilitzin àmpliament com a unitats principals de propulsió en vaixells mercants on la demanda de potència es mesura en desenes de megawatts.

Actualment, els desafiaments principals per a les instal·lacions de piles de combustible són l'alt cost dels equips, la falta d'experiència del seu rendiment a temps vista i la falta de domini de la seguretat al tractar-se de combustibles altament inflamables. A més, al fer servir hidrogen, la seva baixa densitat energètica (aproximadament una tercera part en comparació amb el gas natural) requereix emmagatzemament, ja sigui com a líquid criogènic, com a gas comprimit o d'alguna altra forma. Pel que es necessiten dispositius de seguretat addicionals.

Tot i que els sistemes utilitzats per als problemes de seguretat són utilitzats en altres tipus d'aplicacions, aquests es troben limitats a projectes pilots. El primer obstacle per a una aplicació més àmplia és que les piles de combustible no tenen un marc reglamentari global, ja que els marcs existents no inclouen aquesta tecnologia.

Actualment s'està treballant en els límits d'aquest marc normatiu amb la finalitat de permetre la investigació i el desenvolupament de prototips. La seva qualificació i el seu rendiment propicien l'anomenat sistema pel que haurà de ser analitzat en funció de la seguretat del sistema, amb la finalitat d'establir la seva reglamentació.

Bureau Veritas (BV) ha reconegut aquesta situació, i es troba desenvolupant un conjunt de directrius generals per a l'aplicació segura de les piles de combustible en vaixells, tenint en compte els convenis de la OMI i les directrius existents (ISO, UE, entre d'altres), així com la seva pròpia experiència.

L'emmagatzemament i el subministrament de gas, els sistemes de piles de combustible, la detecció d'incendis, la ventilació, i els sistemes de vigilància posseeixen una gran consideració logística en el disseny d'un vaixell.

Les piles de combustible segueixen sent costoses tecnologies amb preus mitjos que van des dels 3000 €/kW fins als 6000 €/kW. Això és degut principalment a la utilització de materials purs com a catalitzadors pel seu ús com electròlits i per falta de producció en sèrie.

El mercat de piles de combustible i de l'hidrogen no es troben encara molt desenvolupats per la falta de maduresa de les tecnologies, la falta de producció, la distribució de les infraestructures i la falta de normativa clara per a l'explotació de les instal·lacions i prototips.

Generalment, els prototips es fan necessaris per tal d'avaluar el rendiment de les tecnologies de piles de combustibles, millorant-les i de pas adquirint coneixements. Actualment trobem una sèrie de projectes que utilitzen piles de combustible, i que en els darrers anys donaran valuosa informació per implantar més profundament la tecnologia.

A més, existeixen alguns sistemes operatius com els sistemes anaerobis AIP per a submarins alemanys del tipus U-212 i U-214. Aquests fan servir piles del tipus PEMFC amb sortides de 9x34 kW /2x120 kW, que utilitzen hidrur de metall.

Segons Bureau Veritas, no s'han publicat regles per a les instal·lacions marines del sistema de piles de combustible, i tampoc existeixen normatives internacionals al respecte. El codi internacional per a vaixells propulsats a gas (Codi IGF [3] , entrarà en circulació entre els anys 2015-2017) cobrirà l'ús del gas natural o de l'hidrogen, però no els sistemes de piles de combustible.

Tot i que han sigut aprovades una sèrie d'iniciatives amb la finalitat de regular la utilització industrial d'aquestes tecnologies de piles de combustible, la seva coherència i àmbit no són del tot clars, ja que el que funciona a terra no necessàriament ha de funcionar al mar. Això és pels moviments dels vaixells i l'ambient marí.

La falta de normatives aplicables a les piles de combustible fan que Bureau Veritas es trobi investigant el tema i creant directrius per tal de recolzar el desenvolupament, la fabricació, la funcionalitat i el manteniment d'aquest tipus de tecnologia.

L'objectiu de les directrius és la de proporcionar criteris per a la instal·lació de maquinària de propulsió i auxiliar amb piles de combustible. Aquestes tindran un nivell de fiabilitat i seguretat semblant a les que utilitzin petroli convencional. Les directrius que contempen aquesta tecnologia s'anomenen *Guidelines for Fuel Cell Systems on board Commercial Ships*.

---

[3] International Code of Safety for Gas- Fuelled Engine Installations in Ships (IGF Code)

[4] Convenio Internacional para la Seguridad de la Vida Humana en el Mar (SEVIMAR) o SOLAS (*Safety Of Life At Sea*) és el tractat més important de seguretat relatiu a vaixells mercants.

Les directrius aplicades als sistemes de piles de combustible en vaixells són utilitzades quan els gasos actuen com a combustibles i l'oxigen com a oxidant. L'ús a bord de gas i de combustibles a base d'hidrocarburs es troba sota examen per les particularitats existents als sistemes híbrids. Les directrius estan destinades a l'aplicació als nous vaixells però poden ser utilitzades per a sistemes readaptats de combustible. Els sistemes estaran desenvolupats per a que es puguin aplicar les disposicions pertinents del Conveni SOLAS [4].

Aquestes directrius es basen principalment en les Directrius Provisionals per a la instal·lació de motors alimentats per Gas Natural en vaixells, elaborat pel Sub-Comitè de Líquids i Gasos a Granel (BLG) de la OMI. Aquestes directrius seran substituïdes pel Codi IGF. A més, aquest codi abordarà altres gasos com l'hidrogen.

El Reglament de BV Safety Rules for Gas-Fuelled Engine Installation in Ships (NR529, de febrer de 2007) s'està utilitzant com el principal document de referència per a l'elaboració de les directrius referents a les piles de combustible, i en cas necessari, s'actualitzarà amb les darreres revisions de les directrius provisionals de la OMI. S'haurà d'esperar uns anys per tal de veure com evoluciona la tecnologia i com s'apliquen les noves directrius. S'espera que un cop que s'unifiquin aquests elements es comenci a estendre l'ús de les piles de combustible.

### **7.1.1 Piles de combustible en vaixells de guerra i mercants**

Anteriors experiències en la indústria aeroespacial, junt amb un ampli desenvolupament dins del sector automobilístic, a més dels usos prevists en la generació d'energia descentralitzada i en projectes de cogeneració proporcionen una àmplia plataforma per l'extensió d'aquesta tecnologia en l'àmbit marítim.

La selecció de piles de combustible com a part del sistema propulsor per a la nova generació de submarins de l'Armada Alemanya, ha propiciat les possibilitats d'aquesta font d'energia neta dins del sector naval. Germanischer Lloyd (GL) ha participat en projectes d'instal·lació de piles de combustible en submarins i també d'equips per la manipulació de l'hidrogen per nous tipus de vaixells per transport de gas des del 1988.

La societat de classificació Germanischer Lloyd ha desenvolupant juntament amb la drassana HDW [5] el programa de submarins de la classe 212, que es caracteritza precisament per l'ús de piles de combustible del tipus PEMFC (membrana d'intercanvi de protons), desenvolupades per la firma Siemens, junt amb un sistema propulsor dièsel - elèctric convencional.

---

[5] Howaldtswerke-Deutsche Werft (sovint abreviada como HDW) és una companyia constructora de vaixells i submarins d'Alemania, amb oficines centrals a Kiel.

La societat de classificació alemanya també va ser l'encarregada de donar assistència tècnica durant l'entrada en servei d'una petita embarcació de creuers turístics propulsat amb piles de combustible i que dóna servei a la zona fluvial de la ciutat de Leipzig.

### **7.1.2 Un sistema eficient i no contaminant**

A més de la seva coneguda capacitat per operar com a sistema de propulsió no contaminant, com correspon a un sistema sense combustió, les piles de combustible poden funcionar amb rendiments superiors als dels motors de combustió interna (tal i com s'ha parlat en apartats anteriors), obtenint més quantitat d'electricitat a partir d'una determinada quantitat de combustible.

Els tècnics de Germanischer Lloyds estan convençuts que un sistema d'aquest tipus pot augmentar el rendiment total d'un vaixell quan funciona en combinació amb maquinària de combustió interna.

La tecnologia de les piles de combustible s'està utilitzant en indústria d'automoció (tant cotxes com autobusos) i es preveu que en pocs anys l'estandardització d'aquesta tecnologia creixerà o es farà molt més àmplia.

Es pot considerar que el desenvolupament d'aquesta tecnologia s'estendrà també a plantes estacionàries en les que podrà augmentar el factor de densitat de potència, considerat com un factor de limitació per l'ús de piles de combustible com a substitut dels motors de combustió interna.

### **7.1.3 Piles de combustible de diferents tecnologies**

A més de les piles alcalines, molt cares, utilitzades en la indústria espacial, les opcions tecnològiques de les piles de combustible s'agrupen en quatre conceptes diferents. Les piles de baixa temperatura dels sistemes PEMFC competeixen amb els sistemes de piles d'àcid fosfòric en potències petites i mitjanes de fins a uns centenars de quilovats.

Amb la tecnologia de piles d'alta temperatura, dels tipus d'òxid sòlid o de carbonats fosos, és possible incorporar un cicle de turbina de gas, aconseguint factors de rendiment elèctric molt alts per aplicacions híbrides de més de 1 MW.

Durant els propers apartats s'exposaran casos actuals i projectes que es troben en fase de desenvolupament de vaixells i embarcacions en servei que utilitzen la tecnologia de les piles de combustible.

## **7.2 Viking Lady**

Durant la COP15 (la Conferència pel Canvi Climàtic de les Nacions Unides) del 2009, el vaixell Viking Lady, un vaixell de suport per a tasques a alta mar propietat de Norwegian Eidesvik Offshore, va ser denominat com el vaixell comercial més respectuós amb el medi ambient i el primer vaixell amb una pila de combustible adaptada per l'ús marí.

Un projecte de desenvolupament i recerca anomenat FellowSHIP, dut a terme per la societat de classificació Det Norske Veritas (DNV) es troba darrera la instal·lació de la pila de combustible d'aquest vaixell. El seu programa de treball vol demostrar la solvència en l'ús de paquets d'energia de piles de combustible híbrides especialment dissenyades per ús marí.

El projecte FellowSHIP va començar l'any 2003, i els resultats de la primera fase indicaven que la tecnologia de les piles de combustible podria ser utilitzada en anys propers amb fins comercials. Un altre projecte per la producció de l'energia auxiliar va ser plantejat per ser posat en marxa l'any 2008 en un vaixell de la companyia Eidesvik Offshore [6]. El projecte era liderat per DNV amb la participació de les empreses Eidesvik Offshore ASA, MTU CFC Solutions GmbH, Vik-Sandvik i Wärtsilä Automation Norway.

Amb les noves i dures regulacions per les emissions de gasos a l'atmosfera que van ser considerades per la IMO (International Maritime Organisation) i la Unió Europea, la demanda per alternatives comercials als tradicionals sistemes productors d'energia va començar a prendre força. La tecnologia de les piles de combustible no ha de pretendre assumir aquesta problemàtica ella sola, però aquesta tecnologia representa una peça vital en certs sectors del negoci marítim, tals com el Transport Marítim de Curta Distància o Short Sea Shipping, el tràfic portuari local, els ferris i vaixells de creuers entre d'altres.

Construït inicialment al 2008, el Viking Lady té una eslora de 92 metres i una mànega de 21 metres. El calat fa 7,6 metres, i el vaixell té un pes mort de 5900 tones. Disposa de 25 llits i va ser un dels primers vaixells del Mar del Nord en ser equipat amb motors de gas de la casa Wärtsilä [7].

---

[6] Eidesvik Offshore és una empresa naviera dedicada a proporcionar vaixells de suport per a diverses tasques com l'estesa de cables submarins, operacions sub-aquàtiques i d'altres. La companyia té la seu a Bømlo, Noruega.

[7] Wärtsilä és una empresa líder global en solucions energètiques per al medi marí.



Wärtsila també va ser l'encarregada del subministrament de la resta de sistemes que integren el projecte FellowSHIP i va desenvolupar els sistemes electrònics i els sistemes encarregats de distribuir l'energia des de la pila de combustible fins la xarxa elèctrica. Els sistemes de control i de distribució també van ser desenvolupats per l'empresa.

Al mes de Maig de 2009, la pila de combustible de 320 kW produïda per l'empresa MTU Onsite Energy GmbH [8] , va arribar a la drassana de Noruega. Un cop allà, va ser comprovada i revisada per la casa Wärtsila. Durant la darrera comprovació, tots els mòduls operacionals, les condicions d'apagada i el comportament dinàmic de la pila van ser provats segons les especificacions requerides.

El Viking Lady és el primer vaixell comercial amb una pila de combustible especialment adaptada al seu ús al medi marí. La pila de combustible permet al vaixell generar energia de forma molt més eficient i reduir les emissions cap a l'atmosfera.

Comparat amb un vaixell tradicional, el Viking Lady té unes emissions de  $NO_x$  de fins a 180 tones menys. Les emissions de  $SO_x$  s'eliminen completament i les emissions de  $CO_2$  es redueixen en un 20%. A més, s'elimina la contaminació acústica (per les poques parts mòbils de la pila de combustible).

Segons Atte Palomäki, membre del grup Wärtsila, la tecnologia de les piles de combustible s'ha dissenyat per tal d'incrementar els nivells d'eficiència i per reduir les emissions contaminants, i una pila de combustible d'aquesta mida no s'havia instal·lat mai abans en cap vaixell mercant, el que converteix el projecte en pioner i únic en tot el món.

Els únics productes generats per la pila de combustible són aigua i calor. Si això es fa servir amb tècniques de cogeneració, l'aprofitament de l'energia encara seria millor i més productiu. A més, aquesta tecnologia es troba lliure de vibracions i soroll, i el fet que aquesta tecnologia sigui modular, fa que aquests sistemes es puguin adaptar de manera molt eficient a bord.

### **7.2.1 HotModule**

El vaixell Viking Lady es troba equipat amb una pila del tipus MCFC i munta un sistema HotModule per operar amb la pila. El nucli del HotModule realitza la fusió de les piles de combustible del tipus MCFC generant la potència de 320 kW pel sistema elèctric i aportant energia tèrmica útil a través de la recuperació de la calor. La unitat es troba alimentada per LNG que es reconverteix a un estat gasos per un evaporador extern al HotModule.

---

[8] MTU és un dels proveïdors líders mundials de sistemes d'energia, basat en el motor dièsel, motor de gas i en la tecnologia de turbines de gas.

Les piles de combustible necessiten una temperatura d'uns  $600^{\circ}\text{C}$  per a realitzar el procés electroquímic en cada cel·la permetent que es generi un subproducte a  $400^{\circ}\text{C}$  per a la calefacció i la refrigeració, a través d'un intercanviador de calor situat a bord del vaixell. L'eficàcia global és del 90%.

El HotModule es compon de tres elements principals:

- Un contenidor d'acer disposat horitzontalment on es troba una pila de combustible de carbonat, compost per 500 cel·les individuals en configuració de sandvitx (ànode, matriu, càtode), i un flux creuat a través del qual passa el gas. A més existeix un sistema d'arrancada; un cremador catalític i una cambra de mescla.
- Un suport independent del sistema de subministrament en el que es troba el LNG preparat per a les exigències del HotModule, on s'incorpora el sistema de control global.
- Un inversor que converteix el corrent continu produït per la pila de combustible en el requerit per la xarxa elèctrica.

Una altra part de la instal·lació és l'encarregada de la recuperació de la calor. Actualment el sistema es troba en la fase de certificació dels seus elements principals, que constitueixen la base pels nous programes marins de piles de combustible.

El HotModule pot permetre la sortida de potència de diversos mòduls, donant la opció de variar el seu nombre. Els estudis asseguren que en els següents anys aquestes instal·lacions seran capaces de generar megawatts.

Aquesta unitat no necessita apagar-se per a ser reparada. El seu únic requeriment és que el carbonat ha de ser canviat cada 8000 hores de treball aproximadament, però aquesta tasca es pot dur a terme mentre la unitat es troba en funcionament.

Anteriorment la instal·lació es trobava fixa a terra, pel que es va haver d'adaptar al vaixell. La pila de combustible es va dissenyar amb un sistema de fixació especial amb la finalitat de que estigués fixa al buc del vaixell. A més, els segells de les cambres de gas i l'aïllament elèctric de la pila van ser modificats. Els tres elements clau del sistema es van col·locar de forma compacta i a prova de cops.

El HotModule genera energia, però el vaixell consumeix corrent continu i altern, pel que es va instal·lar un inversor que converteix el corrent de sortida en DC (Direct Current) per a que es realitzi l'alimentació del vaixell.

### **7.2.2 Obstacles del projecte**

El Viking Lady és un clar exemple del que es pot arribar a aconseguir amb determinació. El progrés durant 5 anys, des dels primers esborranys del disseny fins al punt que en que el vaixell ja es troba funcionant, no ha sigut precisament fàcil. Una de les principals traves va ser trobar capital per tal de finançar el projecte, però hi havia el problema de que es tractava d'una tecnologia mai vista en àmbit marí, i tenia riscos.

Tot i el capital aportat, tant per part de DNV com per part de l'armador, els resultats són satisfactoris, ja que per exemple la reducció d'emissions de  $NO_x$ , suposa una equivalència de 22000 cotxes.

Un dels problemes tècnics que es van trobar van ser amb l'hidrogen. Hi ha moltes bombones d'hidrogen a bord, i per tant hi ha una sèrie de mesures de seguretat molt importants ja que una mala manipulació de l'hidrogen podria tenir com a conseqüència una explosió.

A més, ningú havia experimentat abans amb piles de combustibles d'aquesta mida en l'àmbit marí i per tant a mesura que el projecte avançava, tothom anava aprenent. Com a resultat de tot això trobem una normativa nova tant per a piles de combustible com per a vaixells LNG .

No va haver-hi cap altre entrebanc important, però per estar segurs el vaixell ha de navegar durant uns quants anys i veure realment com reacciona la pila al seu ús continuat. Durant aquest període de temps el vaixell tindrà múltiples aparells d'anàlisis per tal de constatar aquest correcte funcionament.

Tenint en compte que el negoci marítim genera gairebé un bilió de tones de  $CO_2$  (al voltant d'un 3% de les emissions mundials), estudis duts a terme per DNV constaten que una àmplia quantitat de  $CO_2$  (possiblement unes 500Mt) pot ser estalviada d'esser llençada a l'atmosfera, i tot això amb un cost total de gairebé 0 (a partir de la quantitat de 500Mt ja comença a ser necessari capital per evitar la contaminació).

### **7.2.3 Sense carboni**

Amb una bona actitud i amb compromís l'indústria naval pot arribar a assolir un creixement lliure de carboni, i vaixells propulsats amb LNG com el Viking Lady, poden oferir molt en àmbits com el Short Sea Shipping (SSS). Aquest seria un territori propici per començar a estendre aquest tipus de tecnologia ja que el LNG requereix molt espai a bord si ho comparem amb el fuel oil convencional. Els vaixells que fan rutes costeres poden fer bunker més sovint i al món hi ha molt stock de gas, tot i que s'hauria de construir una millor xarxa de distribució.

Però realment és la cel·la de combustible a bord del Viking Lady el que està causant un gran enrenou dins del món nàutic.

Wärtsilä treballa amb aquest tipus de tecnologia des de 1990, quan es va reconèixer que les piles de combustible d'alta temperatura de carbonats fosos (MCFC) oferien possibilitats d'obtenir energia de forma eficient. Però el seu funcionament en estat estacionari no és l'adequat per les demandes d'energia fluctuants que trobem als motors marins. El que realment va representar un repte va ser integrar la pila de combustible amb un altra font d'energia que pogués fer front a les demandes variables d'energia.

Hi ha un abast important pel que fa a la possible aplicació d'aquesta tecnologia en altres tipus de vaixells. Per exemple, la càrrega constant d'energia als vaixells de creuer, o l'aplicació de les piles de combustible quan els vaixells es troben a port. I tot això contribuint amb el medi ambient ja que es redueixen les emissions de  $NO_x$  i de  $SO_x$ .

El Viking Lady té dos "germans", el Viking Energy (2003) i el Viking Queen (2008), i els dos funcionen amb LNG. A bord del Viking Lady, la seva pila de 320 kW proveeix d'energia constant les necessitats del vaixell en un dels ambients més hostils per navegar com és el Mar del Nord.

#### **7.2.4 Característiques**

El Viking Lady és un vaixell del tipus LNG VS 493 Avant Clean Design amb un arqueig brut de 5500 tones, construït a Westcon i amb port a Haugesund. El vaixell és de la companyia Eidesvik Offshore de Noruega i té una notació de classe DnV+ 1A1, vaixell d'assistència, SF, EO, Dynpos AUTR, amb gas com a combustible, LFL\*, Oil Rec, Clean Design, Comfort-V(3), Ice C, NAUT OSV(A), FI-FI 1 (tots aquests elements de notació pertanyen a la societat de classificació Det Norske Veritas).

El vaixell té una eslora de 92 metres i equipa 4 motors Wärtsilä 6R232DF (Dual Fuel), amb una potència entregada per cada un d'ells de 2010 kW. Equipa dues unitats de propulsió Azipull Rolls-Royce de 2200 kW cada una, amb un diàmetre d'hèlice de 2,8 metres.

També té dues hèlices de proa de 1200 kW cada una i un timó azimuth de 880 kW. Per acabar també equipa 4 generadors Alconca de 1950 kW i un generador d'emergència Volvo Penta que pot subministrar 160 kW. Es pot observar que la necessitat energètica és evident pel que el treball de les piles de combustible per tal de subministrar-la és molt important.

Té una coberta suficientment forta per aguantar i resistir 10 tones per metre quadrat. La capacitat de càrrega total de la coberta és de 3600 tones amb un centre de gravetat vertical de no més d'un metre per sobre de la coberta.

La pila de combustible es troba ubicada en un contenidor situat a popa de la coberta de treball, sota dels camarots del vaixell. Tot i que la potència de sortida de la pila de combustible és relativament petita (aporta un 5% de l'energia total necessària del vaixell), les dimensions del contenidor són suficientment grans com per tenir una pila de combustible amb una producció de 1 MW.

I si l'experiència amb aquest vaixell resulta satisfactòria seria interessant considerar la possibilitat d'ubicar una unitat que produís més potència.

El Viking Lady té una demanda de 8MW, però la majoria de maniobres no requereixen tanta potència i amb una part estarien les necessitats energètiques cobertes. Per exemple, quan el vaixell es troba en trànsit es requereix una potència d'uns 3,5-4 MW, mentre que quan es troba en mode d'espera necessita uns 750-800 kW.

### **7.2.5 Avantatges**

Tot i la seva modesta potència de sortida, la pila de combustible presenta una sèrie d'avantatges i, com a part d'un sistema híbrid de potència juntament amb el LNG, ofereix una gran quantitat de beneficis mediambientals. Les piles de combustible ofereixen un rendiment del combustible molt superior (fins a un 70%), no produeix emissions contaminants, no produeix fums ni partícules cap a l'atmosfera, no té sorolls ni vibracions i les emissions de  $CO_2$  es redueixen.

A més, aprofitant que la combustió a la pila de combustible es produeix a uns  $650^{\circ}C$ , hi ha una gran marge per reutilitzar la calor residual provocada per la pila, i es pot aprofitar per la producció de vapor de les calderes que d'altra forma necessitarien electricitat.

Amb sistemes de potència més grans inclús es podria començar a entrar en aprofitar l'energia per fer funcionar els turbo generadors.

Un dels majors reptes del projecte ha estat assegurar que la pila de combustible podria funcionar correctament en un ambient marí. Això va ser especialment complicat ja que és molt fàcil tenir funcionant una pila de combustible en un laboratori amb les condicions òptimes, però no té res a veure amb tenir una pila de combustible embarcada dins d'un vaixell que navega per unes de les aigües més difícils del món com és el Mar del Nord.

L'èxit d'aquest projecte obre les portes d'un camp on fins ara ningú havia volgut ficar-se. De totes formes aquest és només un pas petit, ja que encara s'ha de desenvolupar molt més la tecnologia per explotar les seves millors característiques.

Un dels principals reptes seria trobar un productor comercial de piles de combustible que tingués suficient demanda i estigués preparat per una producció en cadena d'unitats.

L'altre punt que milloraria amb una explotació generalitzada de la tecnologia de les piles de combustible seria el tema econòmic, ja que actualment la producció d'una pila de combustible segueix sent molt costosa.

Si a més tenim en compte que els vaixells propulsats amb LNG tenen un plus de cost del voltant del 10% en comparació amb vaixells propulsats amb motors marins convencionals, ens queda una aposta arriscada en un mercat que es troba en un àmbit econòmic desfavorable.

**MS Viking Lady – 92m Platform Supply Vessel/LNG.  
Delivery in March 2009 by West Contractors AS,  
Ølensvåg, Norway as yard no. 30 to Eidesvik, Norway.  
The design is by Vik & Sandvik AS, Fitjar, Norway.**

**Principal particulars**

Length o.a.:	92 m
Length p.p:	84 m
Breadth mid:	21,00 m
Depth to main deck:	9,60 m
Gross tonnage:	6125 GT
Speed:	15,5 knots
Class:	DNV +1A1, supply vessel, SF, E0, DP AUTR, Gas fuelled, LFL*, Oil Rec, Clean Design, COMF-(V3), NAUT-OSV(A), Ice C. FiFi-1, dk (+) and HL(p)

*Figura 7.1: Característiques Viking Lady. Font: Westcon*

**Dieselelectric Propulsion system**

Main Motors:	4 x Wärtsilä 6R32DF 2010kW
Main Generators:	4 x Alconza NIR 6391 A-10LW 1950kW
Propeller system:	2 x Rolls Royce AZP 100FP
Electric motor:	2 x Alconza QD 560 M2-6W 2300kW
Sidethrusters:	2 x Rolls Royce TT2200 DPN FP 1200kW
Azimuth thruster:	1 x Rolls Royce ULE 1201 FP, 880 kW
Emergency diesel generator:	Volvo Penta D9-MG-RC 160 kW

**Electronical equipment**

Radar 10 cm:	Furuno FCR-2837S
Radar 3 cm:	Furuno FCR-2837
ECDIS:	Telchart Teodis T2137
Autopilot:	Simrad AP-9
Gyrocompass:	Simrad GC-80
Speed log:	Furuno DS-800
Dyn Pos System:	Kongsberg K-Pos 2
Radar Transponder:	Jotron, Tron SART
Echo Sounder:	Furuno FE 700
Sat Phone/fax:	Telenor V-Sat 4996
PA System:	Zenitel type ACM
AIS:	Furuno FA-150
GPS:	Furuno GP-150
VDR:	Furuno VR-5016
Sound reception sys.:	Sento VSS-111
VHF:	Sailor RT2048
Radio plant:	Furuno GMDSS A3 MF/HF: FS-1570 VHF/DSC: FM-8800S Inmarsatt C
Weather faximile:	Furuno Fax-208A
VHF direction finder:	TD-L 1550 A
Navtex receiver:	NX700B
VHF:	Motorola GM360

**Ship systems**

Separators:	Alfa Laval
Bulk Compressors:	2 x Atlas Copco TMS 200
Oily water separator:	Ocean Clean EB 2,5
Vent./AC-arrangement:	Aeron AS
Watermist plant:	Marioff
Main alarm system:	Wärtsilä Norway
Mob boat:	Mako 655
Liferafts:	4 x Viking 25 DK
Bulk storage system:	Randaberg Sveiseindustrier AS
Ballastmonitoring:	Wärtsilä Norway
Searchlights:	Norselicht 2000 W
Fire alarm:	Eltek
Steering Gears:	Rolls-Royce
Switchboard:	690, 440, 230V - Wärtsilä

**Capacities**

Fuel oil:	1000 m3
Fresh water:	993 m3
Methanol:	167 m3
Water Ballast:	3518 m3
Dry bulk:	318 m3
Accommodation:	25 men
Deck area:	945 m2
Deck load:	3450 tonnes

**Deck equipment**

Deck Crane:	TTS 1 x GPK-80, 1 x GPK 260
Tugger winch:	Karmøy Winch
Anchor windlass:	Karmøy Winch

**Figura 7.2: Característiques Viking Lady. Font: Westcon**



PFC 2011/2012

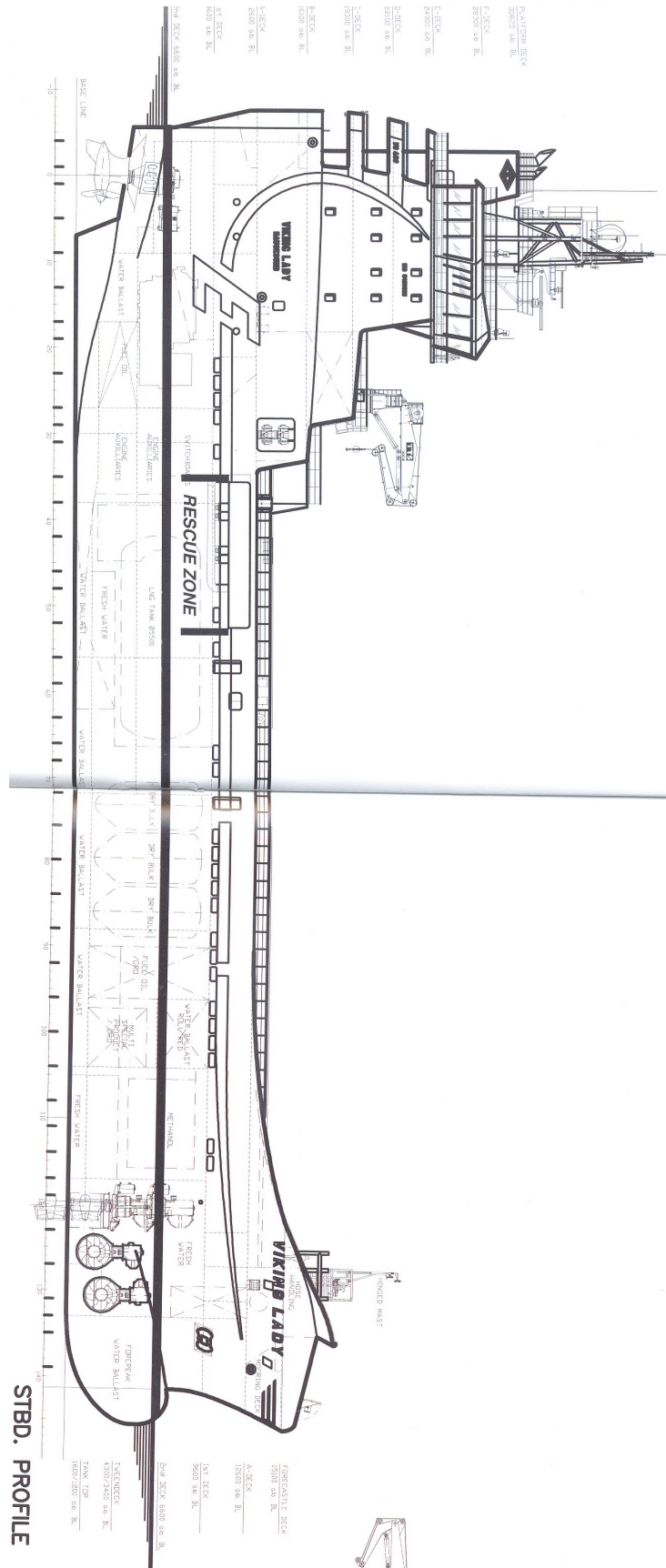
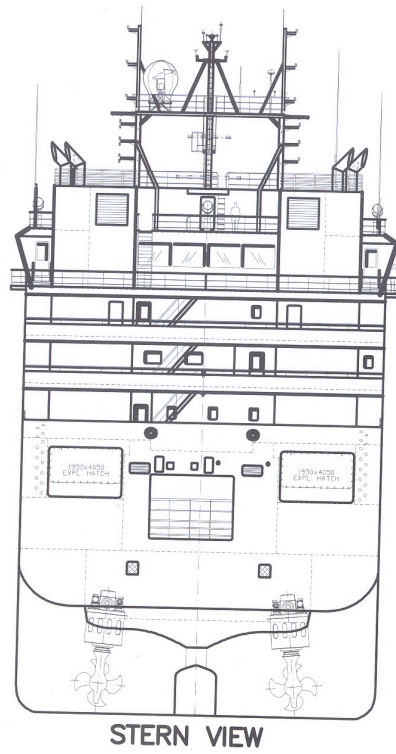
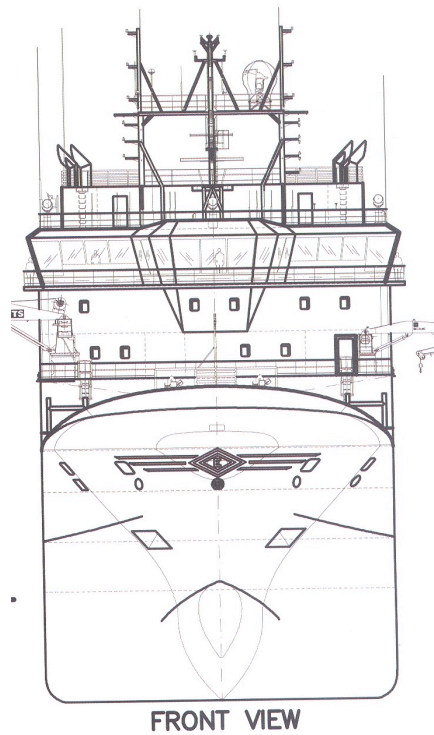


Figura 7.3: Plànols Viking Lady, vista longitudinal. Font: Westcon





**Figura 7.4:** Plànols Viking Lady, vista de popa. Font: Westcon



**Figura 7.5:** Plànols Viking Lady, vista de proa. Font: Westcon

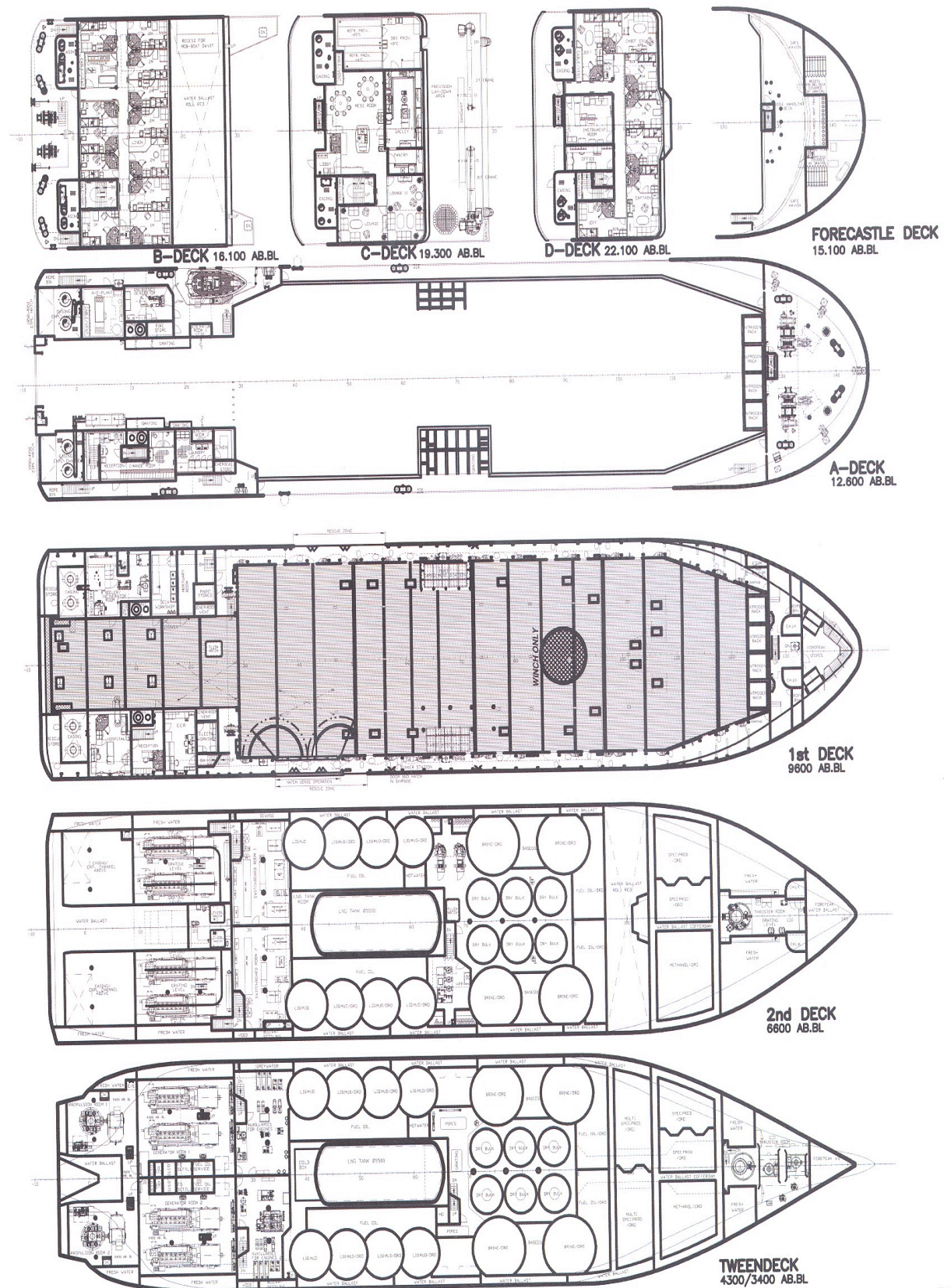


Figura 7.6: Plànols Viking Lady, diferents cobertes. Font: Westcon

### **7.3 Aplicació de piles de combustible a submarins**

Partint de la base de que la velocitat d'un submarí no és la seva principal característica (només serà necessària per arribar a la seva zona operativa i tornar a la base), ens trobem que la principal qualitat que ha de tenir un vaixell d'aquest tipus és la discreció en tots els nivells així com no ser detectable. Els submarins de propulsió dièsel – elèctrica convencional han de pujar a superfície cada cert temps a cota snorkel (gairebé a ras d'aigua) per tal de carregar bateries, i el fet de trobar-se a una profunditat tant baixa constitueix un alt risc de detecció. Els sistemes ASW (antisubmarins) són capaços de detectar el màstil d'un snorkel a la superfície del mar, per no anomenar els tipus de vaixell equipats amb sistemes per detectar els gasos d'escapament dels motors dièsel, i els sensors que detecten la firma infraroja, inevitable al sortir els gasos d'escapament a temperatures d'aproximadament  $450^{\circ}\text{C}$ . Addicionalment els sonars detecten els soroll de les hèlices dels submarins i les turbulències causades per aquestes.

Per això és interessant disposar d'un sistema propulsor que permeti a un submarí moure's en immersió durant períodes de temps prolongats, a baixa velocitat, amb baixos nivells de soroll aeri i estructural (necessaris per tal d'obtenir una bona discreció acústica), amb una mínima emissió de calor, i sense necessitat de que cap màstil, per petit que sigui, trenqui la superfície del mar.

Per una banda, el sistema ha de tenir un pes limitat (si en qualsevol vaixell de guerra el pes és fonamental, més encara en un submarí), i ser capaç de ser posat en marxa a plena potència en un temps mínim.

#### **7.3.1 La planta de piles de combustible**

La planta de piles de combustible com a sistema autònom pot ser plantejada com a sistema per a submarins nous, o com a millora per a submarins que estiguin realitzant tasques de modernització. La planta de piles de combustible s'ha pensat com a un convertidor d'energia silencios i com una ampliació del sistema convencional de propulsió. Aquesta combinació híbrida, una de les principals característiques dels submarins de les classes 212 i 214, és excepcional quan es verifica que compleix els requisits d'àmplia autonomia en immersió i operativitat allunyada de les bases. Per a l'aplicació de les piles de combustible en submarins existeixen diverses possibilitats d'emmagatzemament de l'energia. A més del funcionament directe amb hidrogen i oxigen líquid emmagatzemats a bord, es pot obtenir hidrogen d'altres combustibles com el metanol i l'etanol (entre d'altres) mitjançant un procés de reformat.

### **7.3.2 Modularitat i components**

Les plantes de piles de combustible s'han projectat com un sistema anaerobi (AIP, Propulsió Independent de l'Aire) que permet el funcionament en immersió continuada del submarí durant diverses setmanes. El concepte modular permet que la planta sigui incorporada en qualsevol submarí com una secció addicional, o ser integrada des d'un bon principi.

### **7.3.3 Mòduls de les piles de combustible PEMFC**

Un cert nombre de piles de combustible, l'equip auxiliar i l'electrònica corresponent es troben muntats en un mòdul de piles de combustible (FC) situat en un recipient hermètic sotmès a un petit excés de pressió amb nitrogen. Durant els darrers anys s'ha investigat in gran nombre de diferents tipus de piles. Aquestes proves han demostrat que utilitzar piles del tipus PEMFC implica un considerable increment en la densitat de potència en comparació amb piles de combustible de tipus alcalí que es van fer servir al submarí "U1" al 1988. Aquesta és una de les raons per les que les piles PEMFC s'han escollit per la seva implantació als submarins de la classe 212.

Actualment s'ha aconseguit una producció en sèrie de mòduls de piles de combustible que compleixen totes les característiques necessàries. En funció dels requeriments de les potències de sortida i de la tensió, els mòduls de piles de combustible individuals (disposades en "stack", o apilades) poden ser connectades sempre en sèrie o en paral·lel. Per les operacions submarines la planta es troba disposada per tal de permetre la interconnexió de la planta de piles de combustible i les bateries en el funcionament normal anaerobi (AIP). No és necessari el manteniment dels mòduls durant el transcurs de la missió.

Altres raons que han afavorit l'elecció d'aquest tipus de pila de combustible poden ser:

- El seu baix pes.
- Rapidesa per arribar a la temperatura de funcionament, i amb això a la seva plena operativitat.
- Mínima firma infraroja per la seva baixa temperatura de funcionament.

### **7.3.4 Sistema d'oxigen**

L'oxigen es troba emmagatzemat en fase líquida en tancs d'aïllament especial. El recipient conté el tanc d'oxigen, l'evaporador i tots els accessoris i elements de seguretat. L'evaporador utilitza l'energia dissipada durant el funcionament de les piles de combustible. El sistema d'alimentació d'oxigen per les piles de combustible pot cobrir també les necessitats del sistema.



### **7.3.5 Sistema d'hidrogen**

L'hidrogen serveix com element portador d'energia pel procés electroquímic de l'interior de les piles de combustible, i s'emmagatzema en cilindres d'hidrurs metàl·lics situats a l'exterior del buc resistent del submarí. Aquest hidrurs metàl·lics tenen espais lliures a la seva estructura metàl·lica que poden ser omplerts amb àtoms d'hidrogen en processos reversibles. La calor dissipada durant el procés de funcionament de la pila de combustible es fa servir per deshidrogenar els cilindres d'hidrurs metàl·lics.

D'aquesta forma és factible, en relació amb el volum del cilindre, utilitzar grans quantitats d'hidrogen a baixa pressió i a temperatura ambient. Les conduccions d'hidrogen a l'interior del buc resistent són de doble volta, i l'espai entre aquestes voltes es troba ple de nitrogen per assegurar un funcionament segur.

Ja que no són sensibles als efectes mediambientals, els cilindres d'emmagatzemament d'hidrurs metàl·lics són un dels procediments més segurs per emmagatzemar hidrogen. Els hidrurs no contenen gas lliure i la quantitat d'hidrogen alliberat depèn de la quantitat d'energia tèrmica produïda.

### **7.3.6 Sistema de control de les piles de combustible**

La planta de piles de combustible té diferents panells de control. Un d'ells inclou els mòduls electrònics. El segon panell controla la planta i conté els dispositius automàtics de seguretat. El sistema es fa funcionar des de la consola de control combinat del submarí. En cas d'emergència la planta de piles de combustible es pot fer funcionar des del seu propi panell de control.

El punt de funcionament d'un mòdul de piles de combustible depèn de la carrega elèctrica sol·licitada; així doncs el funcionament de la pila de combustible està auto controlada de forma inherent al propi sistema.

### **7.3.7 Sistema de refrigeració d'auxiliars de les piles de combustible**

La calor produïda durant el funcionament de les piles de combustible es dissipa en un circuit de doble refrigeració. Aquest sistema de refrigeració alimenta als cilindres d'hidrurs metàl·lics d'emmagatzemament d'hidrogen amb l'energia tèrmica necessària per la deshidrogenació, i al mateix temps, alimenta l'evaporador d'oxigen amb l'energia necessària. Per tant, el rendiment total de la planta augmenta fins a nivells d'aproximadament el 70%.

### **7.3.8 Sistema de nitrogen**

Les piles de combustible s'alimenten amb nitrogen per tal de fer-les inertes durant períodes llargs de parada. També es fa servir aquest sistema per tal d'omplir el recipient de les piles de combustible i l'espai existent entre les voltes de les canonades d'alimentació d'hidrogen a l'interior del resistent.

### **7.3.9 Tancs de reacció d'aigua**

Les plantes de piles de combustible no creen cap requeriment addicional en relació amb la compensació de pesos donat que l'aigua de la reacció es manté a bord per realitzar tasques d'equilibrat i balanç de pesos. També es pot utilitzar per cobrir les necessitats del sistema.

### **7.3.10 Principals característiques operatives**

Tot seguit es descriuran algunes de les propietats operatives més importants dels submarins equipats amb piles de combustible.

#### **7.3.10.1 Disminució de la firma tèrmica i sonora**

Les piles de combustible en sí mateixes no generen cap tipus de soroll. Aquest avantatge bàsic les converteix en ideals per ser utilitzades en submarins que operen en condicions ultra silencioses.

A més s'ha de considerar la disminució de firmes en tots els subsistemes. La utilització d'elements com tacs elàstics per la subjecció dels sistemes garanteix que el soroll estructural s'aïlla de forma molt efectiva. Juntes d'expansió especials a les canonades disposades a l'estructura del buc minimitzen la transmissió del so.

Com el sistema de piles de combustible treballa a alt rendiment a nivells de temperatura de tan sols  $80^{\circ}\text{C}$ , la quantitat de calor despresada, i com a conseqüència, les necessitats d'aigua salada de refrigeració també es veuen reduïdes.

Totes aquestes característiques positives envers la disminució de firmes, així com els avantatges característics de les piles de combustible tipus PEMFC, fan que un submarí equipat amb aquesta tecnologia sigui molt més difícil de detectar que no pas un submarí convencional dièsel – elèctric, i els sistemes antisubmarins basats en períodes d'indiscreció a cota snorkel seran més inefectius que abans.

### **7.3.10.2 Dades i característiques**

Es poden aconseguir les següents característiques per a un submarí de mida mitjana, equipat amb una secció de piles de combustible connectable a l'estructura. Un exemple de modificació d'un submarí podria ser:

- Volum submergit abans de la instal·lació de la secció de piles de combustible: Aproximadament  $1200 \text{ m}^3$ .
- Volum submergit de la secció de piles de combustible: Aproximadament  $220 \text{ m}^3$ .
- Volum submergit de la superfície després de la instal·lació de la secció de piles de combustible: Aproximadament  $1420 \text{ m}^3$ .
- Velocitat màxima en immersió amb piles de combustible: De 6 a 7 nusos.
- Velocitat de creuer en immersió/autonomia amb piles de combustible a 4 nusos: De 13 a 14 dies.
- Velocitat de creuer en immersió/autonomia amb piles de combustible a 6 nusos: De 7 a 8 dies.

Per a submarins projectats per a immersions profundes són factibles períodes d'operació de varies setmanes en immersió (piles de combustible + bateries) o autonomies en immersió profunda de fins a 3000 milles nàutiques a 4 nusos.

### **7.3.10.3 Rendiment**

Degut al seu alt rendiment, els sistemes de piles de combustible tenen rendiments superiors a altres sistemes anaerobis amb un factor, que com a mínim, es multiplica per 2.

De cada 100 kW d'energia emmagatzemats al combustible, i deduint totes les pèrdues d'energia (tals com la refrigeració), queden disponibles 65 kW nets per a la propulsió del submarí i l'acomodació.

### **7.3.10.4 Seguretat de concepte i infraestructura**

Des dels anys 70 la indústria privada s'ha ocupat en el desenvolupament d'un sistema de piles de combustible per a diferents armades d'arreu del món, com per exemple la Bundesmarine d'Alemanya.

Després de dur a terme proves en una planta pilot, el desenvolupament va arribar al seu punt àlgid quan es va equipar un sistema de piles de combustible al submarí "U1". Va ser el primer cop a nivell mundial que un submarí no nuclear, amb un sistema anaerobi (AIP), entrava en servei operatiu com a vaixell convencional i a càrrec d'una dotació militar.

A més de les proves relatives al sistema en sí mateix, era interessant comprovar i verificar el concepte de seguretat per a l'emmagatzemament dels diversos reactius (com per exemple  $H_2$ ). Es va detectar que l'emmagatzemament previst en cilindres d'hidrurs i el tanc d'oxigen líquid no eren problemàtics.

Totes les proves dutes a terme fins aquest moment han demostrat que la infraestructura necessària per l'ús dels sistemes de piles de combustible poden trobar-se disponibles en qualsevol lloc i moment. Tant el tanc d'oxigen líquid com l'hidrogen es poden transportar sense problemes a qualsevol port del món.

### **7.3.11 Submarins U-31, U-32 i U-33**

Les drassanes HDW, de Kiel, Alemanya, van construir els submarins U-31, U-32 i U-33 a partir de l'any 1999, amb una planta auxiliar de piles de combustible PEMFC i amb un desplaçament de 1500 tones.

Es tracta d'un submarí intermedi entre el submarí nuclear i el convencional, a un cost que resulta ser d'aproximadament la meitat del que costa un submarí nuclear (aquests submarins tenen un cost aproximat de 350 M€).

Tenen una firma tèrmica de  $80^{\circ}C$  contra la firma de  $400^{\circ}C$  del submarí convencional amb motor dièsel. Silenciós i amb una autonomia molt satisfactòria. És, per això, un submarí pràcticament indetectable.

El submarí nuclear disposa d'una autonomia pràcticament il·limitada i és indetectable des d'avions. El seu inconvenient principal és el preu. Alguns països prefereixen disposar de diverses unitats de submarins convencionals en lloc de tenir un sol submarí nuclear, si a més afegim la conjuntura econòmica en la que es troben molts països per culpa de la crisi financera, la decisió d'obtenir submarins amb plantes de piles de combustible pren força.

Tal com s'ha comentat anteriorment, el submarí convencional que navega en superfície o a profunditat snorkel utilitza el motor dièsel. En immersió utilitza les bateries d'acumuladors i el motor de corrent continua per tal d'accionar les dues hèlices.

La seva autonomia en immersió depèn de la carrega dels acumuladors i de la velocitat; així que a més velocitat menys autonomia. Si en lloc d'utilitzar acumuladors de plom fes servir piles de combustible tipus PEM, l'autonomia es podria multiplicar per 5.

El snorkel és un tub buit per dins, hissat per sobre de la superestructura que aspira l'aire per a la combustió de fuel oil pesat del motor dièsel. Com al navegar amb snorkel deixa a l'aigua una estela, el submarí té més facilitats per ser descobert. A més a més, junt al tub snorkel es troba el tub d'escapament dels gasos cremats del motor dièsel, a  $600^{\circ}C$ . Aquesta firma tèrmica és un inconvenient greu.



El U-33 va equipat amb 4 mòduls de piles de combustible de 160 kW unitaris, subministrats per l'empresa Siemens Marine Solutions [9]. Amb aquestes piles de combustible pot recórrer 3000 milles nàutiques sense pujar a la superfície. Un altre tema és l'economia, ja que el submarí navega amb el motor dièsel i recorre a les piles el menys possible, ja que el gas hidrogen i les membranes de les piles són cares.

La seva autonomia depèn de l'hidrogen i l'oxigen embarcat. L'hidrogen l'emmagatzema amb hidrurs metàl·lics (també es podria emmagatzemar comprimit a alta pressió (350 o 700 bars), o líquid a  $-253^{\circ}\text{C}$ ), amb 18 dipòsits que pesen 80 tones. La pressió d'emmagatzemament és petita, i aquest fet garanteix la seguretat.

Els hidrurs metàl·lics són com una espècie d'esponja formada per una mescla de pols de lantà i de níquel. L'hidrogen s'extreu d'aquesta esponja amb només la calor que es desprèn durant el funcionament de la pila.

L'oxigen és emmagatzemat a  $-183^{\circ}\text{C}$  en forma líquida, i per motius de seguretat es troba en dipòsits instal·lats a l'exterior del buc estanc. L'oxigen també es podria fer servir per alimentar un motor dièsel en cicle tancat o un motor Stirling, però la pila de combustible representa majors i millors característiques pel submarí.

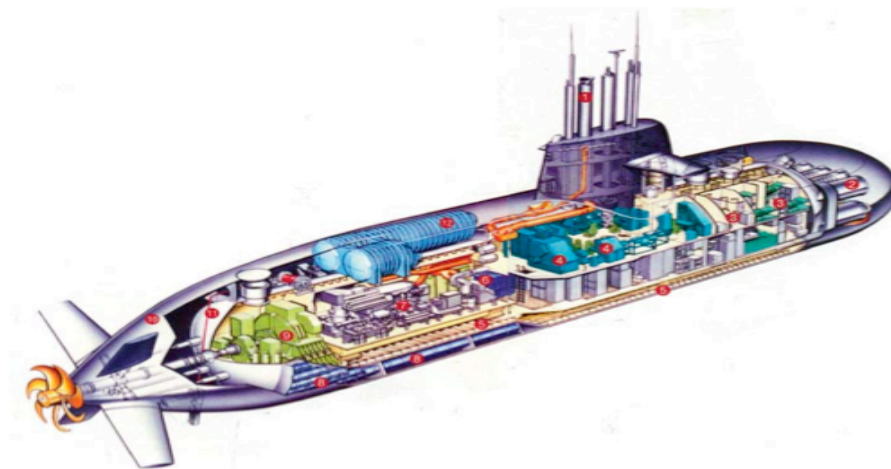


Fig 2: Esquema del U-33:

- 1- Snorkel.
- 2- Tubos lanza torpedos
- 3- Compartimentos de la tripulación.
- 4- Puesto de Mando
- 5- Acumuladores.
- 6- Células de combustible PEM
- 7- Motor diesel
- 8- Depósitos de hidrógeno
- 9- Motor eléctrico
- 10- Superestructura.
- 11- Casco resistente a la presión
- 12- Depósito de oxígeno

**Figura 7.7: Plànols Esquema U-33. Font: INGENIERIA NAVAL**

[9] Siemens Marine Technology s'ha especialitzat en el disseny, fabricació i posada en marxa d'equips elèctrics per a tot tipus de vaixells mercants, vaixells de guerra i submarins de tot el món.

### 7.3.12 Submarí S-80

Els submarins de la Classe S-80 de l'Armada Espanyola són una sèrie de submarins de tecnologia avançada, inicialment de quatre unitats, amb possible ampliació a sis, dos dels quals es troben ja en producció per part de l'empresa espanyola Navantia [10] a la seva factoria de Cartagena.

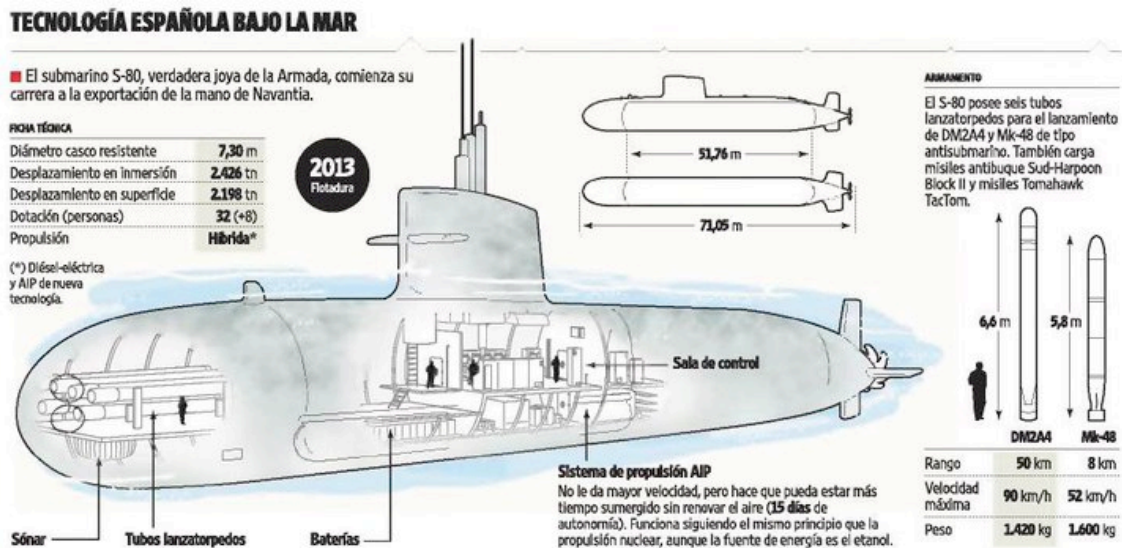


Figura 7.8: Informació S-80. Font: Wikipedia

L'Armada Espanyola considera el projecte S-80 de màxima prioritat, ja que aquesta sèrie rellevarà la sèrie S-70 amb el salt tecnològic que això suposa i les capacitats associades que s'adquiriran, millorant sensiblement la seva capacitat operativa. Es preveu que el 2013 es posi a la superfície la primera nau, encara que estarà gairebé dos anys en proves i no es lliurarà fins a primers de 2015.

Amb una eslora de més de 70 metres, mànega màxima de 11,68 m., calat de 6,2 m. i 2.200 tones de desplaçament en superfície, la sèrie S-80 disposarà d'un innovador sistema de propulsió anaeròbia "AIP", tres generadors dièsel i motor elèctric, podent assolir una velocitat de 12 nusos en navegació i 19 en immersió, amb una dotació de 32 tripulants i vuit soldats de forces especials.

El sistema incorpora una plataforma independent de l'atmosfera (AIP), que es basa en una pila de combustible de 300 kW subministrada per les empreses UTC Power capaç de ser alimentada amb oxigen i hidrogen, amb uns requisits de puresa altíssims, que li donarà la condició 'anaeròbia' per navegar en immersió.

[10] Navantia és una societat pública dedicada a la construcció naval militar creada l'any 2005 com a resultat de la segregació dels actius militars de l'empresa pública Grup IZAR.

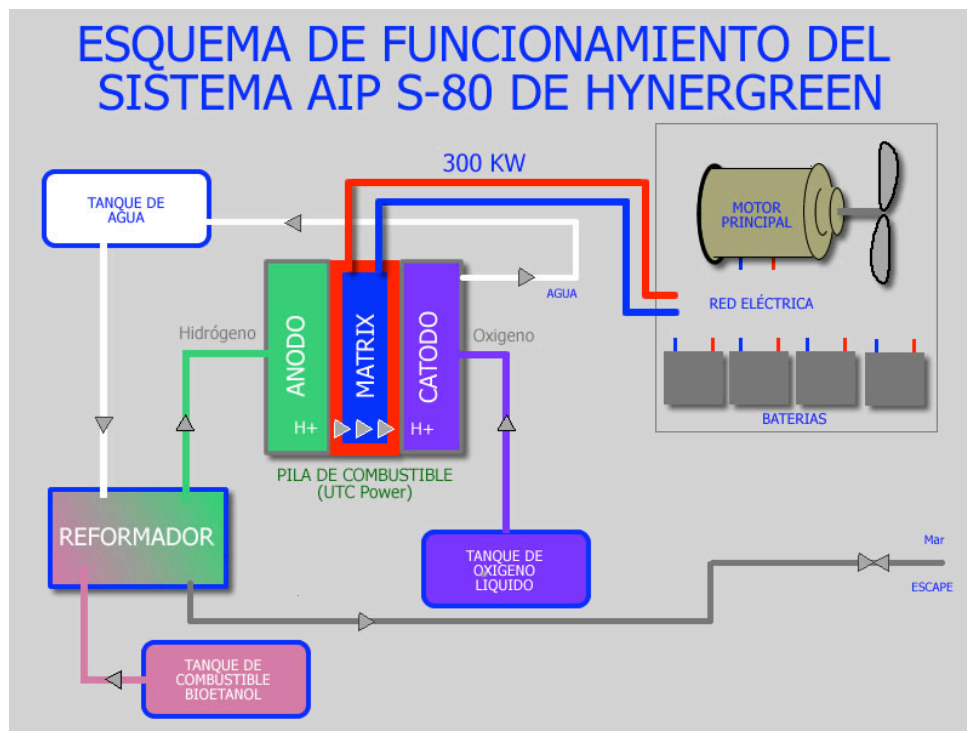


Figura 7.9: Esquema sistema AIP. Font: Wikipedia

Un motor elèctric d'imants permanents mourà una hèlix de pas fix i d'especial disseny que anul·larà les cavitacions a velocitat elevada. El combustible utilitzat serà bio-etanol, que serà l'encarregat de produir l'hidrogen des del reformador.

Entre els gasos de rebuig de les reaccions del processador de bio-etanol hi ha un altíssim contingut en diòxid de carboni i traces d'altres gasos no cremats completament en la combustió. Aquest corrent de gasos es barrejarà amb l'aigua de mar mitjançant un sistema i posteriorment mitjançant mescladors amb un sistema d'eliminació de  $CO_2$  amb la finalitat és dissoldre les bombolles de  $CO_2$  en aigua fins a nivells de discreció.

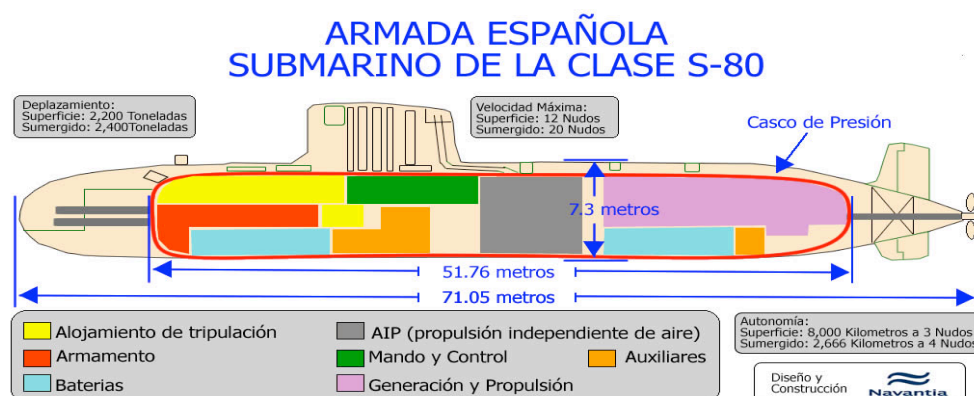


Figura 7.10: Esquema S-80. Font: Navantia

<b>Clase S-80</b>	
<b>Características generales</b>	
<b>Desplazamiento:</b>	2.200t
<b>Desplazamiento en inmersión:</b>	2.426 t
<b>Eslora:</b>	71,05 m Casco resistente: 51,76 m
<b>Manga:</b>	11,68 metros
<b>Calado:</b>	6,02 metros
<b>Armamento:</b>	6 Tubos lanzatorpedos de 533mm Torpedos DM2/A4 Multipropósito Torpedos Mk48 Antisubmarino Misiles antibuque UGM-84 Sub-Harpoon block II Misiles de crucero tácticos UGM-109 Tomahawk
<b>Propulsión:</b>	3 motores diésel 1 motor eléctrico 1 Reactor AIP
<b>Potencia:</b>	3 x 1.200 kW
<b>Potencia inmersión:</b>	3.500 kW AIP: 300 kW
<b>Velocidad:</b>	12 nudos
<b>Velocidad en inmersión:</b>	19 nudos
<b>Autonomía:</b>	50-60 Días de Navegación en Superficie 20-30 Días de Navegación en Inmersión a 4 nudos en Inmersión 8000 km a 3 nudos en Superficie Reactor AIP (no confirmada): 15 Días
<b>Tripulación:</b>	3 Oficiales 4 Suboficiales 25 Marineros
<b>Tropas:</b>	8 Soldados de Fuerzas Especiales

*Figura 7.11: Característiques generals S-80. Font: IME*

#### **7.4 Remolcadors Híbrids d'Hidrogen (Green Tug)**

Bureau Veritas col·labora amb un projecte de disseny holandès consistent en Remolcadors Híbrids d'Hidrogen (HHHT). L'objectiu principal és dissenyar i construir un remolcador amb una capacitat de 65 tones per a un port, que generi les mínimes emissions i utilitzi un sistema de propulsió híbrid consistent en generadors dièsel i piles de combustible d'hidrogen.



**Figura 7.12: Green Tug. Font: Offshore Ship Designers, drassana Holandesa**

Els grups electrògens dièsel seran els encarregats de subministrar una potència de 4400 kW a dues hèlices azimuthals en operacions d'atracar i desatracar. Mentre, el sistema de piles de combustible proporcionarà energia durant la resta d'operacions. Les dues piles de combustible de 100 kW proporcionen l'energia suficient per operar a una velocitat de 7 nusos.

D'aquesta manera seria possible tenir una reducció substancial de les emissions de gasos d'escapament. L'eficiència de propulsió seria d'un 70% més que el produït per instal·lacions dièsel convencionals. Amb això es preveu reduir el consum de combustible. Amb la HHHT s'espera que es redueixi el consum de combustible després de poder augmentar el nombre de piles de combustible i la seva potència generadora.

Els motors elèctrics es trobaran situats a la part superior de les hèlices amb la finalitat de reduir pèrdues mecàniques.



Les provisions de combustible amb baix contingut de sofre farà que es redueixin al mínim les emissions de  $SO_x$ , i l'aplicació d'una reducció selectiva al càtode (SCR) reduirà les emissions de  $NO_x$ . Mitjançant filtres es reduiran les emissions de partícules en suspensió (PM).

Les principals qüestions a tractar al projecte són l'emmagatzemament a bord per compressió, la distribució, el tractament de l'hidrogen i el disseny del sistema de ventilació. A més, a l'anàlisi de la seva seguretat es proporcionaran dades sobre l'efectivitat de les mesures de mitigació a aplicar a la tecnologia en cas de vaixells comercials.

Per mitjà de la seguretat es tractarà de solucionar els problemes existents al tractar-se d'un gas inflamable i d'un combustible amb un baix punt d'inflamació. El principal perill a evitar és la creació de bosses de mescla explosives en cas d'alliberar-se el gas en qualsevol part del sistema, al tractar-se de gas emmagatzemat.

Per això s'analitzarà la sobrepressió interna o la fatiga del tanc, causes per les quals es pot produir una alliberació del gas amb possibilitat d'incendi o bé una explosió en presència d'una font d'ignició. El comportament a llarg termini d'aquests tancs en un ambient marí no és molt conegut, així que necessitaria un tracte especial.

Les mesures de seguretat per al emmagatzemament de gas líquid seran similars a les existents per al emmagatzemament d'un gas natural criogènic, però superiors en cas d'emmagatzemament d'hidrogen líquid pel seu baix punt d'ebullició i al fenomen de fragilització si es fa servir una contenció metàl·lica. Amb un vessament de gas líquid, els principals riscos són la fragilització de l'estructura d'acer i el fred alliberat. Si una instal·lació de piles de combustible és utilitzada per alimentar un servei essencial d'un vaixell, les conseqüències en cas d'error s'hauran de tenir en compte.

El projecte HHHT és executat per Offshore Ship Designers (disseny), Smith Harbour Towing & Iskes Towing & Salvage (armadors), Nedstack (tecnologia de les piles de combustible), Bakker Sliedrecht (sistemes elèctrics), Marin (investigació) i Bureau Veritas. I recolzat financerament per SenterNovem, una agència del Ministeri Holandès que tracta assumptes financers. Es preveu que es construeixin 2 prototips HHHTs, un que operi per Smith al port de Rotterdam, i un altre per a Iskes al port d'Amsterdam.

### Principal Characteristics

Vessel Type	Harbour Tug
LOA	30.95 m
Beam	12.00 m
Depth Hull at ½ L	5.10 m
Draft Design	4.00 m
GRT	423 tonnes
DWT	290 tonnes
BP ahead	65 tonnes
BP astern	60 tonnes
Speed	13.0 knots

**Figura 7.13: Característiques Green Tug. Font: Offshore Ship Designers**

### 7.5 Alsterwasser de ZEMSHIP (Vaixells d'Emissió Zero)

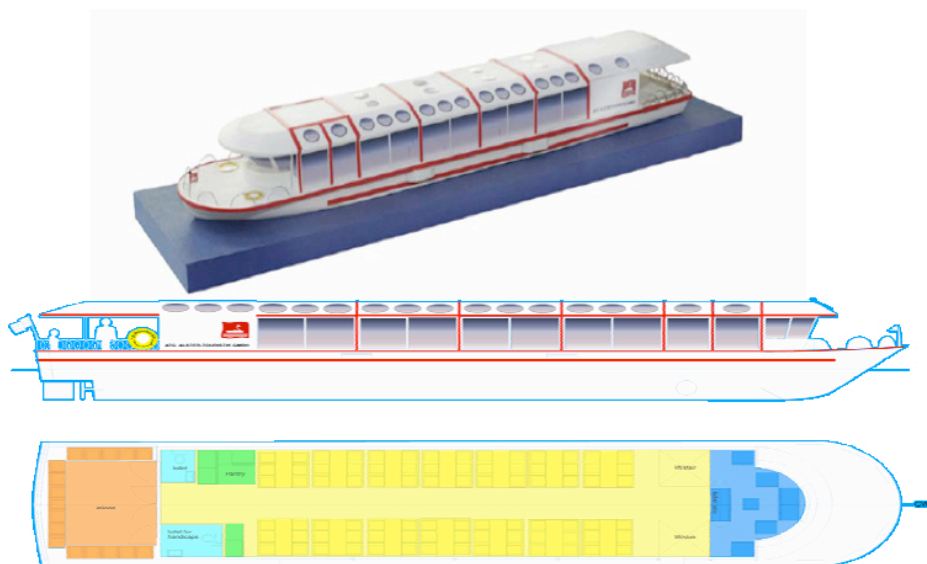
El projecte ZEMSHIP (Vaixells d'Emissió Zero), fundat pel programa de la UE-Life [11], té com a objectiu posar a prova de manera pràctica el funcionament d'un vaixell lliure d'emissions en una zona sensible del medi ambient i també per promoure aquesta tecnologia per a aplicacions marítimes.

És el primer en utilitzar sistemes de piles de combustible pel transport de viatgers, s'executa amb la tecnologia de motors de combustible híbrids amb piles de combustible. El projecte va començar al novembre de 2006 i ha estat coordinat per la ciutat d'Hamburg, amb el suport de nou socis privats. Fins ara, els sistemes de piles de combustible d'un rendiment equivalent només s'han utilitzat en els submarins.

L'objectiu principal del projecte ZEMSHIPS és demostrar el concepte d'un vaixell del futur per a Europa, que es distingeix de la resta per produir zero emissions, poc soroll, alta eficiència energètica i no tenir risc de contaminació de l'aigua.

Construït a les drassanes de SSB Oortkaten i classificat per Germanischer Lloyd i operat per la filial ATG Alster-Touristik, l' Alsterwasser té una eslora de 25,5m, 5,2 m de mànega i 2,62m de calat. Incorpora un dispositiu de sostre baixant, el que permet la navegació sota els ponts baixos que separen el riu Alster des del riu Elba.

### Design of FCS ALSTERWASSER



**Figura 7.14: Disseny del FCS Alsterwasser. Font: ZEMSHIPS**

[11] El programa LIFE és l'instrument financer de la UE que dona suport a projectes de conservació del medi ambient i la natura. Des de 1992, LIFE ha cofinançat al voltant de 3506 projectes, contribuint aproximadament 2,5 € mil milions a la protecció del medi ambient.

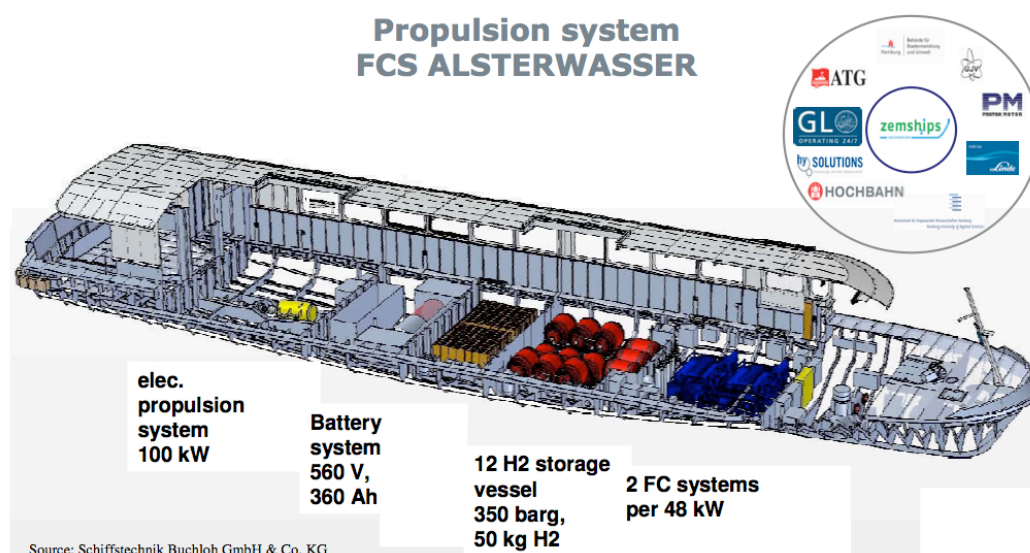
Exteriorment, l'embarcació Alsterwasser FCS és indistingible de les desenes de naus de passatge similars que solquen el llac, però els que han viatjat hi han declarat que és viatja notablement més tranquil al seu l'interior i amb moltes menys vibracions de les que sovint afecten a les embarcacions petites del mateix sector d'esbarjo.

El vaixell té la seva base operativa al port d'Hamburg a Alemanya i equipa un sistema híbrid de 2x48 kW de piles PEMFC amb emmagatzemament d'hidrogen. El subproducte del procés de conversió electro-química a les piles de combustible és aigua pura. Una gestió intel·ligent de l'energia del sistema coordina la producció d'energia entre les piles de combustible, les bateries donant com a resultat un sistema que ofereix el doble de l'eficiència de combustible d'un motor dièsel estàndard.

L'embarcació té una capacitat per a portar fins a 100 passatgers al llac del centre de la ciutat i pels canals de connexió. L'estació de proveïment d'hidrogen necessària pel vaixell ha estat completament construïda i dissenyada pel Grup Linde [12] .

Equipa fins a 50 kg d'hidrogen gasós emmagatzemat en tancs a bord, la qual cosa és suficient per proveir combustible al voltant de tres dies. La inversió és de l'ordre de 2,4 M € i prové de la Unió Europea, els socis privats aporten 3,1 M € fins al total del projecte de 5,5 M €.

Quan la pila de combustible es troba en funcionament, es recull informació sobre el funcionament del sistema per tal d'identificar àrees de millora per alimentar al programa de l'empresa coordinadora del projecte. La societat de classificació Germanischer Lloyd ha certificat el sistema d'energia per a les operacions marítimes.



**Figura 7.15: Distribució del FCS Alsterwasser. Font: ZEMSHIPS**

[12] The Linde Group (conegut també com Linde AG) és una empresa alemanya fabricant de gasos industrials fundada el 1879.



Després d'estar fora d'acció durant més d'un any a causa d'un incendi, torna en servei després de les tasques de reconstrucció.

Les bateries de plom àcid de l'embarcació van ser mal connectades i es va produir un sobreescalfament que va provocar un incendi en el compartiment de la bateria. El sistema de piles de combustible híbrid no va estar involucrat en aquest sobreescalfament tal i com es va concloure a les investigacions realitzades per ZEMSHIPS. El pressupost de les tasques de reparacions va pujar fins als 400.000 € .



**Figura 7.16: FCS Alsterwasser. Font: ZEMSHIPS**

## **7.6 H2 Nemo**

El H2 Nemo és una embarcació de zero emissions propietat de l'empresa Rederij Lovers [13].

És un vaixell únic amb el qual la indústria holandesa entra al camp de la navegació d'emissions zero. Només surt vapor d'aigua del tub d'escapament i cap substància que sigui perjudicial per al medi ambient o pel clima. Ha sigut equipat amb una bateria i un sistema híbrid de 2x30 kW de piles tipus PEMFC com a propulsió principal i emmagatzemament d'hidrogen. Aquest equipament ofereix una navegació silenciosa i sense vibracions.



**Figura 7.17: Construcció H2Nemo. Font: Rederij Lovers**

El H2 Nemo té una capacitat per a 86 passatgers i 2 tripulants, les seves dimensions principals són 21,95 metres d'eslora total i una mànega de 4,25 metres. Equipa una hèlice de proa per a maniobres i una altra hèlice a popa per a propulsió. Incorpora dues piles de combustible del tipus PEMFC de 30 kW cada una i una bateria de 70 kWh. L'emmagatzemament d'hidrogen es realitza en 6 cilindres de 24 kg de capacitat amb una pressió de 35 MPa. La seva velocitat màxima és d'aproximadament uns 8,6 nusos/hora i té una autonomia mitjana de 7 nusos durant un viatge de 9 hores.

Per a una eficàcia òptima es requereix d'un sofisticat sistema de monitoratge i automatització per tal de gestionar el consum de combustible i el refredament del sistema, i alertar al capità si sorgís algun problema que comprometés la seguretat de l'embarcació (la certificació del projecte ha estat duta a terme per Germanischer Lloyd).

---

[13] Rederij Lovers és una de les companyies de creuers per canals amb base d'operacions a Amsterdam que va tenir la idea d'aquest projecte l'any 2005. El projecte va tenir una inversió de 3 M € de pressupost,.



Figura 7.18: Instal·lació unitat PEMFC a H2Nemo. Font: Rederij Lovers

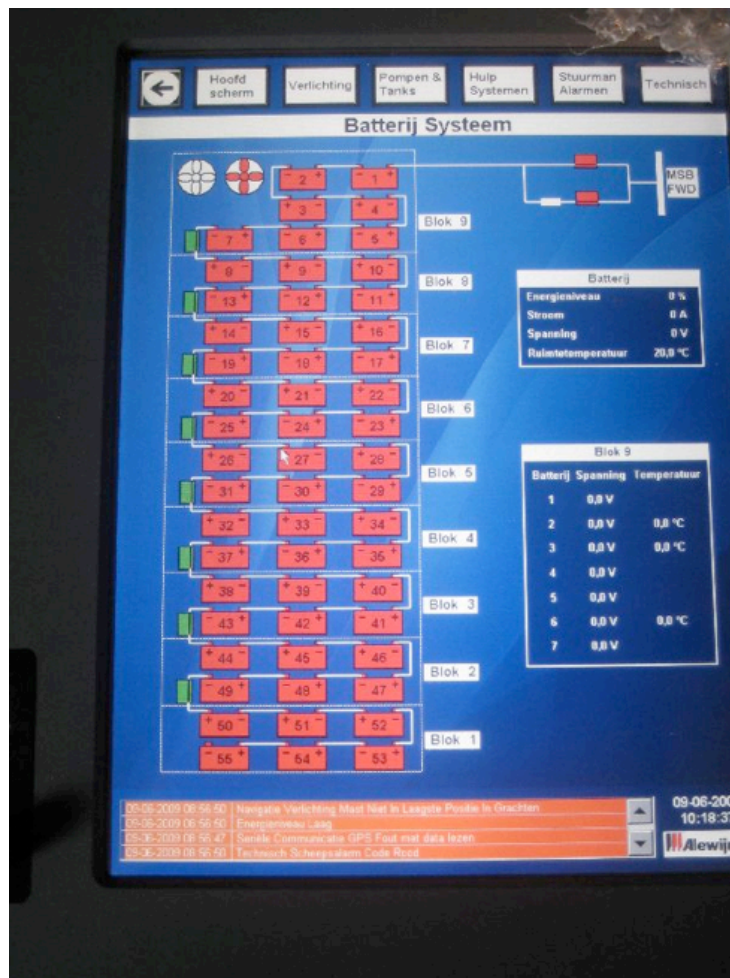


Figura 7.19: Monitorització sistema H2Nemo. Font: Rederij Lovers



En la seva construcció han participat un consorci d'empreses: Alewijnse Marine Systems [14] s'ha encarregat dels sistemes electrònics, Linde Gas Benelux [15] proporciona la producció, l'emmagatzematge i la distribució del combustible principal (hidrogen), La drassana De Kaap i la marina Noord han dut a terme el disseny i la producció de l'embarcació i l'empresa Integral ha dut a terme les tasques de coordinació durant la construcció.

El cost del projecte ha sigut alt, i per tal de recuperar part de la inversió inicial els propietaris van decidir d'aplicar un sobrepreu als bitllets dels passatgers. Aquesta decisió és per causa de que tot i ser una tecnologia més estesa que fa uns anys encara hi ha costos excessius tals com l'abastiment de l'hidrogen. No obstant això, s'espera que amb l'avanç de les tècniques modernes i amb la intenció de facilitar l'ús d'hidrogen com a combustible, els costos es reduiran.



**Figura 7.20: H2Nemo en funcionament. Font: Rederij Lovers**

---

[14] Alewijnse Marine Systems és part del grup Alewijnse (un proveïdor versàtil de serveis d'enginyeria elèctrica). Alewijnse té una llarga tradició i relació amb la tecnologia marítima.

[15] Linde Gas Benelux BV és un fabricant i distribuïdor de gasos industrials i medicinals, refrigerants i de gel sec. També subministra productes pel sector naval.

## 7.7 Undine

La instal·lació de la unitat de la pila de combustible WFC20 a bord del vaixell portavehicles Undine (propietat de la companyia Wallenius Lines) és el resultat d'un projecte conjunt liderat pel consorci internacional METHAPU. Els participants d'aquest consorci són Wärtsila, Wallenius Lines, Lloyd's Register, Det Norske Veritas, i la Universitat de Gènova, cada un dels quals és membre actiu en estudi per la implantació dels sistemes de piles de combustible en el negoci marítim. El projecte va ser subvencionat amb 1 M € procedent de la Unió Europea, i és part del programa FP6 (anys 2002-2006).



### TECHNICAL SPECIFICATIONS

Length over all	227.90 m	Capacity deck area	63,124 m <sup>2</sup>
Beam, moulded	32.26 m	Capacity of car units*	7,200
Air draft	47.92 m	Capacity of cars/trucks	3,700/600
Height to upperdeck	33.48 m	Engine	KHIC MAN B&W 8S 60MC 14.7 MW
Draft, design/max	9.5/11.02 m	Basic complement	15
Deadweight at maximum draft	28,183 MT	Built	2003, Daewoo Heavy Industry Ltd, Korea
Gross Tonnage	67,264 GT	Call sign	SHJC
Net Tonnage	28,473 NT	IMO Number	9240160
Stern ramp width	7.0 m	Flag	Swedish
Stern ramp height	5.0 m	Owner	Wallenius Lines AB, Sweden
Stern ramp capacity	125 t	Operator	Wallenius Wilhelmsen Logistics
Number of car decks	13 (of which 3 are hoistable)		* RT 43 units (one RT43 unit = 7.38975 m <sup>2</sup> )

**Figura 7.21: Característiques Undine. Font: Wallenius**

La unitat de la pila de combustible, que té una potència de 20 kW, es basa en la tipologia de les piles SOFC, i és alimentada mitjançant metanol. El metanol és el combustible més adient per alimentar la unitat WFC20 ja que pot ser fàcilment reformat cap a un producte adient per la pila de combustible. El metanol pot ser produït amb gas natural, o inclús de biomassa gasificada. A més és un producte molt accessible que es podria trobar a ports d'arreu del món.



**Figura 7.22: Instal·lació unitat SOFC a bord. Font: METHAPU**

Aquest tipus de tecnologia és únic al món ja que és el primer que s'instal·la d'aquest tipus en un vaixell comercial, i estarà en un període de proves per tal de proveir energia auxiliar al vaixell amb gairebé zero emissions.





## **7.8 Tsekoo II**

El Tsekoo II és un vell vaixell guardacostes del Canadà que utilitzarà la University of Victoria (Canadà) per dur a terme estudis dels ecosistemes oceànics.

S'està duent a terme una reconstrucció del vaixell amb una inversió de 18 M \$ provinents de la Canadian Foundation for Innovation. Aquesta fundació ha estat creada pel govern federal per tal de realitzar projectes d'investigació. També tenen 4,5 M \$ provinents de donacions o de descomptes dels proveïdors.

El refit equiparà el vaixell amb un sistema de propulsió elèctric alimentat per bateries, piles de combustible i generadors dièsel de baixes emissions. Aquests generadors només es faran servir quan hi hagi demandes altes d'energia durant viatges llargs o en operacions amb el submergible que portarà a bord.

Quan les bateries estiguin carregades, podran subministrar energia al vaixell durant unes vuit hores aproximadament. La tipologia de les piles de combustible encara està per decidir, però utilitzaran hidrogen com a combustible (provinent de tancs) i oxigen.

Sense el soroll que produeixen els motors dièsel, els científics podran realitzar estudis on la contaminació acústica resulta fatal, com per exemple els estudis de les comunicacions de les balenes.



***Figura 7.24: Imatge generada del futur Tsekoo II. Font: University of Victoria***

El refit s'espera finalitzar en els darrers mesos, i la Universitat té l'esperança de que el vaixell entri en servei a finals d'any o a principis de 2012. El nom del vaixell es canviarà per un altre sense determinar.



Durant aquesta operació de refit també s'inclouran una sèrie de canvis com:

- Una nova secció que tindrà un laboratori científic amb la instrumentació necessària per 15 tripulants. La eslora total canviarà dels 26,7 metres actuals fins als 33 metres.
- Equiparà grues, instrumentació específica com xarxes per plàncton i vehicles operats (submergibles).
- Un sonar d'última generació per tal d'obtenir imatges del fons marí en alta resolució.
- Un laboratori instal·lat dins d'un contenidor que es podrà ubicar a coberta o treure'l mitjançant una grua.

Un dels principals problemes que s'està trobant l'organització és que el projecte resulta molt car, però el vaixell no estarà destinat a la explotació lucrativa i això no generarà ingressos per tal de recuperar la inversió inicial.

### 7.9 Catamarà ECO SLIM (Drassanes Dalmau)

El catamarà Eco Slim ha estat construït a Drassanes Dalmau [16] i ha entrat en funcionament l'any 2011. Aquesta embarcació està destinada a l'explotació turística. L'Eco Slim té una eslora de 24 metres i una mànega de 10,5 metres. Disposa de fins a 150 places destinades a turistes, i té una velocitat màxima de 12 nusos. Al projecte han participat les Drassanes Dalmau, un equip de tècnics de la UPC, l'empresa ISONAVAL i el Ministeri de Ciència i Innovació.



*Figura 7.25: Imatge generada de l'embarcació Eco Slim. Font: Drassanes Dalmau*

Es tracta de l'embarcació més gran d'aquest tipus en tot Europa, i la primera a Espanya, per a la navegació marítima d'aquestes característiques. Amb tot l'equipament que utilitza, l'Eco Slim redueix l'impacte mediambiental a l'aire i al medi marí, amb poques emissions a l'atmosfera i reducció de sorolls i vibracions. A Europa hi ha altres embarcacions similars propulsades mitjançant l'energia elèctrica (amb piles de combustible), però són de navegació fluvial interior i no tenen la mateixa capacitat que aquesta.

[16] Drassanes Dalmau va ser constituïda l'any 1963, i des de l'any 1972 es treballa el polièster reforçat amb fibra de vidre. L'activitat principal de l'empresa consisteix en la construcció de qualsevol tipus d'embarcació en polièster fibra de vidre, partint de prototips encarregats pels clients.

Aquesta nova embarcació està propulsada amb motors elèctrics alimentats per una combinació de panells solars, de turbines eòliques, piles de combustible alimentades amb hidrogen i generadors tèrmics dièsel elèctrics. Els motors elèctrics són silenciosos amb el que eliminem la contaminació acústica que llencem al medi marí.

El soroll als oceans afecten a la vida dels animals marins, moltes vegades dificultant les comunicacions entre ells (com en el cas de dofins i balenes) i fent que perdin el seu rumb i acabin embarrancant a les platges o es perdin.

El sistema de propulsió ha estat realitzar per un equip de la UPC [17] (Universitat Politècnica de Catalunya). Es tracta d'un sistema que utilitza dos motors elèctrics d'alt rendiment connectats a diverses fonts: Disposa d'un conjunt de 90 bateries de plom que es carreguen mitjançant 40 panells solars monocristal·lins, 2 mini-aerogeneradors Lakota (que són turbines eòliques) i generadors tèrmics dièsel - elèctrics. Donant com a resultat una instal·lació híbrida de 9,5 kW (els 40 panells solars i els mini-aerogeneradors són de l'empresa Zytech Solar).



**Figura 7.26: Disposició panells solars de l'embarcació Eco Slim. Font: Drassanes Dalmau**

[17] L'equip de la UPC format per Jordi Llorca, de l'Institut de Tècniques Energètiques (INTE), i els professors Ricard Bosch i Víctor Fuses, del Departament d'Enginyeria Elèctrica, juntament amb el doctorand Oriol Gallemí

Un control central gestiona de manera automàtica les diferents fonts d'energia, aquest gestor electrònic i els instruments de navegació s'alimenten amb una bateria de plom i una pila de combustible alimentada amb hidrogen de 2 kW de potència, que regula de forma autònoma les diferents fonts d'energia per tal d'aconseguir el consum òptim de l'energia garantint en tot moment la seguretat de l'embarcació i del passatge, podent operar el sistema de diverses formes.

A més, l'equip de la UPC ha dissenyat tant el software del driver de l'embarcació (el sistema que fa que es posi en marxa el motor i que s'aturi), així com el gestor electrònic. A diferència d'altres embarcacions similars, el funcionament de tot el conjunt del sistema elèctric i electrònic es visualitza a través de dues pantalles, una d'elles tàctil, instal·lades al panell de control del vaixell.

A diferència d'embarcacions tradicionals, l'Eco Slim va ser construït en dues seccions, les de babord i estribord, que després es van unir. El buc del catamarà està construït mitjançant un sistema d'infusió al buit (el primer d'aquest tipus que es construeix a Espanya), i així s'aconsegueix reduir el pes en un 50%. El disseny ha estat a càrrec de l'empresa ISONAVAL, i redueix la resistència hidrodinàmica en un 20%. Al ser més lleuger permet la utilització de motors de menys potència obtenint les mateixes prestacions i a més reduint costos.

Totes aquestes modificacions permeten a l'embarcació operar al més alt nivell. Pot navegar sense interrupcions durant 4 o 5 hores a una velocitat d'entre 6 i 7 nusos, amb màximes de 12 nusos. Les bateries que equipa es poden carregar amb només 90 minuts, fet que dona una garantia d'autonomia molt àmplia.

La construcció del catamarà ha costat 1,1 M €, dels quals el 75% prové del finançament de l'estat. L'embarcació sembla haver entrat amb força dins del sector naval fet que ajuda a que si el projecte té èxit, d'aquí a un temps sigui habitual veure embarcacions sostenibles d'aquest tipus navegant tant pels rius com pels mars del món.



**Figura 7.27: Embarcació Eco Slim navegant. Font: Drassanes Dalmau**

### **7.10 Piles de combustible de baixa temperatura per a una embarcació a vela**

L'any 2003 a Kessbronn, al costat del llac Constanza, la companyia MTU Friedrichschafen va presentar el primer veler amb una unitat de propulsió alimentada amb un sistema de piles de combustible. El veler de 12 metres d'eslora, té el nom de N<sup>o</sup>1. La societat de classificació Germanischer Lloyd (GL), va certificar la seguretat de l'embarcació i de la unitat de producció d'energia, com un paquet complert. Així tant el veler com el motor estan al dia amb les normatives internacionals de seguretat més restrictives.

Els mòduls de piles de combustible es van subministrar a través de l'empresa Ballard Power Systems. El desenvolupament dels mòduls de les piles de combustible van ser desenvolupats per MTU i dirigit pels propietaris de l'embarcació (una empresa).

La unitat de propulsió s'anomena Cool Cell i propulsa al veler en condicions ambientals sense vent o en les maniobres al port. MTU també fabrica i subministra piles de combustible pels sistemes de generació estacionària d'energia (coneguts com a HotModules).

El sistema Cool Cell instal·lat al veler produeix electricitat per al motor propulsor i els equips elèctrics a bord. La màxima potència del sistema és de 20 kW i per a navegació continua a llargues distàncies a velocitats relativament altes pot subministrar 15 kW de potència durant aproximadament 1 hora. La potència en condicions normals de navegació és d'entre 4-6 kW. En embarcacions tradicionals aquesta potència és generada per motors dièsel o gasolina.

Els beneficis que s'obtenen són evidents, tals com la reducció d'emissions a l'atmosfera i la reducció de sorolls i vibracions. Aquesta darrera característica és important ja que en una embarcació d'esbarjo es premia la comoditat del passatger, i aquesta reducció de contaminació acústica resulta ideal.

A més de la certificació per part de GL, el Cool Cell també ha estat aprovat segons la CE Recreational Craft Directive de la Unió Europea. Aquest sistema de propulsió va ser desenvolupat específicament per MTU tant per aplicacions terrestres com navals. Es tracta d'un sistema híbrid elèctric que consta de múltiples mòduls de piles de combustible i acumuladors de gel de plom. El Cool Cell és un sistema modular que pot ser configurat de múltiples formes segons la potència necessària i l'autonomia. El veler N<sup>o</sup>1 està equipat amb 4 mòduls de piles de combustible amb una potència elèctrica de sortida de 4,8 kW i 9 bateries. A una velocitat de 6 nusos té una autonomia de 225 km, i a 12 nusos d'uns 25 km.

El veler està propulsat per un motor elèctric que és alimentat pel sistema Cool Cell. El sistema també incorpora el motor de propulsió elèctric, els tancs d'hidrogen per la pila de combustible, i els sistemes de control i de vigilància. Les piles que es fan servir són del tipus PEMFC, i el sistema Cool Cell treballa amb temperatures baixes d'aproximadament 65°C.

Tot i que aquest projecte va ser d'experimentació per a futures implantacions de la tecnologia al mercat, va permetre experimentar dins del mercat d'esbarjo, un dels mercats potencials per a la implantació de les tecnologies de les piles de combustible.

## **8. Conclusions**

Després d'haver realitzat el treball, i per tal de finalitzar-lo, podem extreure les següents conclusions:

- Aquesta tecnologia presenta un rendiment superior al dels motors de combustió interna actuals. Si a això sumem que es pot aprofitar l'energia tèrmica, produïda per les reaccions electroquímiques de la pila, per altres operacions tals com escalfament d'aigües o servei de calefacció, els avantatges encara són més grans.
- Actualment el cost de la tecnologia de les piles de combustible és molt elevat en comparació amb el cost dels sistemes de motors de combustió interna, pel que és necessari que hi hagi més mercat i desenvolupament per tal de poder oferir preus competitius (actualment el preu per produir un kW d'energia elèctrica mitjançant les piles de combustible és d'aproximadament 3000-6000€).
- L'anàlisi dels avantatges i desavantatges de les piles de combustible constata que són una gran alternativa als sistemes d'obtenció d'energia elèctrica que es fan servir majoritàriament en l'actualitat.
- L'estudi sobre l'hidrogen i els combustibles que es poden utilitzar per tal d'obtenir-lo (metanol, gasolina...), conclou que serà un dels combustibles del futur i que les tecnologies aplicades a la seva producció, emmagatzemament i distribució tenen una importància vital per tal de que les piles de combustible segueixin desenvolupant i implantant.
- Tot i que a llarg termini aconseguirà ser una tecnologia adequada en un context de desenvolupament sostenible, els problemes d'emmagatzemament, producció i distribució que presenta l'hidrogen dona lloc a limitacions pel seu ús comercial. Així mateix el gran pes i dimensions de les piles de combustible és un problema per tal d'implantar-les en embarcacions petites.
- Es pot constatar que aquesta tecnologia és sensible amb el medi ambient ja que utilitzant-la es poden reduir considerablement les emissions de diòxid de carboni ( $CO_2$ ), els òxids de nitrogen ( $NO_x$ ), els òxids de sofre ( $SO_x$ ) i les partícules en suspensió (PM) que es produeixen en els vaixells.
- Durant el seu funcionament no es produeixen sorolls ni vibracions tal com passa amb els motors de combustió interna actuals. Aquest fet és molt important ja que permet la seva implantació al sector de la nàutica d'esbarjo, ja que aquesta premia les comoditats envers els passatgers. En l'ús militar també és important ja que els submarins que utilitzen aquesta tecnologia tenen menys probabilitats de ser descoberts. Un altre lloc on és útil passar desapercbut és en els vaixells oceanogràfics que, per exemple, fan estudis amb balenes o altres animals marins.



- Un altre avantatge dins del sector militar és la reducció de la firma tèrmica que presenten els submarins equipats amb piles de combustible (concretament amb les que treballen amb piles de baixa temperatura com les PEMFC), ja que junt amb la reducció de sorolls i vibracions és una altra eina per no ser descobert.
- Al no tenir parts mòbils significa que no pateix desgast com els motors de combustió interna i no necessita un manteniment exhaustiu com aquests. L'únic problema que pot limitar més les piles de combustible és la contaminació del catalitzador (per  $CO_2$  o  $CO$  ).
- A curt termini (5-10 anys) les piles de combustible es podrien utilitzar en vaixells per tal d'obtenir energia auxiliar (substituint els motors auxiliars actuals). Però per la seva major implantació dins del sector naval encara haurà de passar molt més temps per tal de que la tecnologia tingui temps a millorar i obrir-se pas de forma generalitzada en d'altres sectors com és l'automobilístic. Una propulsió única amb piles de combustible per a vaixells de gran eslora i pes (mercants, creuers i d'altres) és actualment una idea totalment utòpica.

## **9. Bibliografia**

### **9.1 Bibliografia consultada**

- Barclay, Frederic J. Fuel cells, engines and hydrogen : an exergy approach. Chichester : John Wiley and Sons, cop. 2006 . ISBN 0470019042.
- Copenhagen, Denmark : delegate manual / Confederation of Danish Industries. Fuel cells science & technology 2008 : scientific advances in fuel cell systems : 8-9 October 2008. Copenhagen : The Confederation of Danish industries, 2008 .
- Feroldi, Diego. Control and design of pem fuel cell-based systems. Director de tesis: Jordi Riera Colomer, Maria Serra Prat. Tesi doctoral - Universitat Politècnica de Catalunya. Institut d'Organització i Control de Sistemes Industrials, 2009.
- Larminie, James. Fuel cell systems explained. 2nd ed. Chichester [etc.] : John Wiley & Sons, cop. 2003. ISBN 047084857X .
- Mench, Matthew M. Fuel cell engines. Hoboken, N.J. : John Wiley & Sons, cop.2008. ISBN 9780471689584.
- O'Hayre, Ryan P. Fuel cell fundamentals. 2nd ed. Hoboken : John Wiley and Sons, cop. 2009.
- ISBN 9780470258439.
- Patterson, Pat. Hydrogen fuel cells : independent power sources for the future. New York : Vantage, cop. 2004 . ISBN 0533146844.
- Pukrushpan, Jay T. Control of fuel cell power systems : principles, modeling, analysis, and feedback design . London [etc.] : Springer, 2004 . ISBN 1852338164.
- Ruiz Gómez, J. Diseño y fabricación de una pila de combustible de hidrógeno de baja potencia. Director del projecte: Xavier Salueña Berna. PFC- Universitat Politècnica de Catalunya. Escola Tècnica Superior d'Enginyeries Industrial i Aeronàutiques de Terrassa, 2010.
- Singhal, Subhash C; Kendall, Kevin. High-temperature solid oxide fuel cells : fundamentals, design, and applicatons. New York : Elsevier Advanced Technology, cop. 2003. ISBN 1856173879
- Sørensen, Bent E. Hydrogen and fuel cells : emerging technologies and applications. Amsterdam [etc.] : Elsevier, cop. 2005. ISBN 0126552819



- James J. Spivey. Fuel Cells: Technologies for fuel processin. Elsevier B.V, cop.2011
- Srinivasan, Supramaniam. Fuel cells : from fundamentals to applications. New York [etc.] : Springer, cop. 2006. ISBN 9780387251165 (cart.)

### **9.2 Pàgines web consultades**

- [www.compartiendoconocimiento.files.wordpress.com](http://www.compartiendoconocimiento.files.wordpress.com)
- [www.wikipedia.es](http://www.wikipedia.es)
- [www.cienciateca.com](http://www.cienciateca.com)
- [www.electrochem.cwru.edu](http://www.electrochem.cwru.edu)
- [www.BloomEnergy.com](http://www.BloomEnergy.com)
- [www.scielo.org](http://www.scielo.org)
- [www.energiamadre.com](http://www.energiamadre.com)
- [www.gia-energias.com.ar/celdas.htm](http://www.gia-energias.com.ar/celdas.htm)
- [www.energi.kemi.dtu.dk](http://www.energi.kemi.dtu.dk)
- [www.pemfc.itri.org.tw](http://www.pemfc.itri.org.tw)
- [www.fctec.com](http://www.fctec.com)
- [www.doitpoms.ac.uk/fuel-cells](http://www.doitpoms.ac.uk/fuel-cells)
- [www.fuelcellpower.org.uk](http://www.fuelcellpower.org.uk)
- [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov)
- [www.dtienergy.com](http://www.dtienergy.com)
- [www.scielo.oces.mctes.pt](http://www.scielo.oces.mctes.pt)
- [www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production](http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production)
- [www.Concienciaeco.com](http://www.Concienciaeco.com)
- [www.westcon.no](http://www.westcon.no)
- [www.navantia.es](http://www.navantia.es)
- [www.ime.es](http://www.ime.es)
- [www.offshoreshipdesigners.com](http://www.offshoreshipdesigners.com)
- [www.zemships.eu](http://www.zemships.eu)
- [www.lovers.nl](http://www.lovers.nl)
- [www.walleniuslines.com](http://www.walleniuslines.com)
- [www.methapu.eu](http://www.methapu.eu)
- [www.uvic.ca](http://www.uvic.ca)
- [www.astillerosdalmau.com](http://www.astillerosdalmau.com)
- [www.ingenierosnavales.com](http://www.ingenierosnavales.com)