

# PROYECTO FIN DE CARRERA



Escuela  
Universitaria  
Ingeniería  
Técnica  
Industrial  
ZARAGOZA

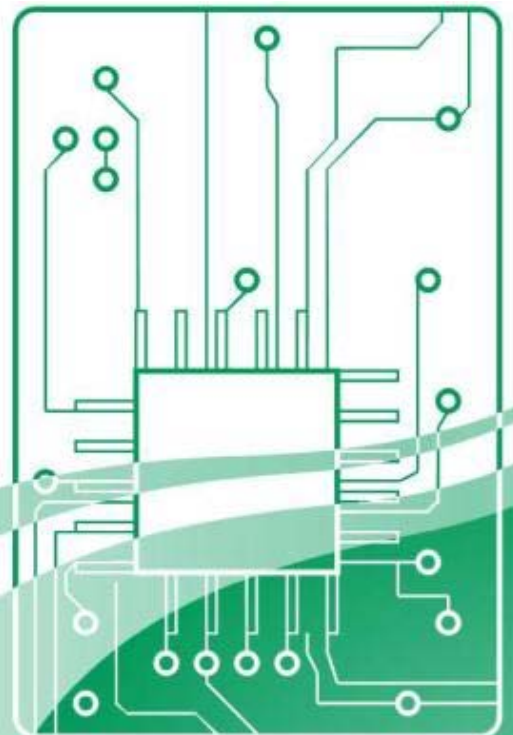
## HIDRÓGENO: VECTOR ENERGÉTICO EN EL SIGLO XXI

MEMORIA

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL. ESPECIALIDAD  
ELECTRÓNICA INDUSTRIAL

Autor: Iván Cid Jiménez

Director: Miguel Ángel Torres Portero



*¿Qu'est-ce que l'on brûlera à la place du charbon si celui-ci venait à manquer?  
De l'eau répondit Pencroft. L'eau, décomposée en ses éléments par l'électricité.  
Oui mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que  
l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément,  
fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables.  
L'eau est le charbon de l'avenir.  
Jules Verne  
"L'île mystérieuse" (1874)*

*¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua,  
descompuesta en sus elementos por la electricidad. Sí, amigos míos, creo que algún  
día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que  
está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente  
inagotable de luz y calor.  
El agua será el carbón del futuro.  
Julio Verne  
"La isla misteriosa" (1874)*

*A Tamara,  
por obligarme tantas tardes a no decaer  
y realizar el presente proyecto*

*A mi hermana Irene,  
por armarse de paciencia cuando yo entraba en cólera*

*Por último, y en especial,  
a mis padres,  
sin cuyo sacrificio, apoyo y confianza  
hubiese sido imposible llegar a realizar este proyecto*

## **Agradecimientos**

Este proyecto fin de carrera no se habría podido realizar sin la colaboración de muchas personas que me han prestado su ayuda, sus conocimientos y su apoyo. Quiero agradecerles a todos ellos cuanto han hecho por mí, para que este proyecto saliera adelante de la mejor manera posible.

Quedo especialmente agradecido con mi director del proyecto, Miguel Ángel Torres Portero, por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto, así como por su entera disposición para orientarme y ayudarme durante estos meses ante todas las dudas y dificultades que han ido surgiéndome en su realización.

A Ismael Aso, miembro de la Fundación para el Desarrollo de Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón y del CIRCE, por su entera disposición para resolverme cualquier duda acerca de este apasionante mundo, así como de facilitarme el acceso a realizar la Práctica en Procesos de Hidrógeno y Pilas de Combustible en dicha Fundación, sita en el Parque Tecnológico Walqa, en Huesca.

A mi familia, por insistirme en que no decayese jamás en el empeño de dedicarme a lo que me gusta y el llevarlo a cabo.

A mis amigos y amigas, tanto de Zaragoza como de Pina de Ebro, que me han ayudado sobremanera a desconectar muchos fines de semana para recargar las pilas y volver al trabajo con más ganas e ilusión si cabe.

También a mis amigos y amigas de la carrera de Ingeniería Técnica Industrial, ya que entre todos hemos formado un gran equipo humano de estudio que no dejaba que nadie se quedase atrás.

No podría finalizar estos agradecimientos sin nombrar a Tamara, mi pareja, la cual ha tenido el mérito de arrastrarme a realizar este Proyecto Final de Carrera incluso en días en los que ningún otro lo habría logrado. Sin ella, seguramente se habrían retrasado los plazos que yo mismo concluí. Gracias a ella, puedo entregarlo a tiempo y de la manera que había soñado.

Gracias.



## Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>9</b>
<i>1.1. Conceptos Generales.....</i>	<i>15</i>
1.1.1. Propiedades del hidrógeno.....	17
1.1.2. Isótopos.....	18
1.1.3. Obtención.....	19
1.1.4. Ventajas y desventajas.....	20
<i>1.2. Antecedentes del uso de hidrógeno.....</i>	<i>21</i>
<i>1.3. El hidrógeno como vector energético.....</i>	<i>24</i>
1.3.1. Principios de obtención de energía a partir de hidrógeno.....	26
<i>1.4. La economía del hidrógeno.....</i>	<i>27</i>
1.4.1. Concepto.....	27
1.4.2. Viabilidad.....	32
<b>2. Producción de Hidrógeno.....</b>	<b>36</b>
<i>2.1. Generación de hidrógeno a partir de combustibles fósiles.....</i>	<i>40</i>
2.1.1. Reformado de gas natural.....	42
2.1.1.1. Desulfuración.....	44
2.1.1.2. Generación de hidrógeno.....	45
2.1.1.3. Tecnologías.....	49
2.1.2. Oxidación parcial de hidrocarburos.....	49
2.1.2.1. Generación de hidrógeno.....	50
2.1.2.2. Convertidor de desplazamiento y oxidante catalítico selectivo.....	52
2.1.3. Procesamiento de combustibles líquidos.....	53
2.1.4. Procesamiento de carbón.....	53
2.1.4.1. Limpieza del gas de síntesis.....	55
2.1.4.2. Purificación de hidrógeno.....	56
2.1.5. Reformado autotérmico.....	56
2.1.6. Procesamiento de otros combustibles fósiles.....	58
<i>2.2. Generación de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables.....</i>	<i>59</i>
2.2.1. Producción de hidrógeno mediante procesos electrolíticos.....	60



2.2.1.1. Introducción a los procesos electrolíticos.....	60
2.2.1.2. Electrolisis para la producción de hidrógeno.....	61
2.2.1.2.1. Electrolisis del agua a altas temperaturas.....	67
2.2.1.2.2. Otros usos paralelos a la electrolisis del agua.....	68
2.2.1.2.3. Uso de energía eólica para producir hidrógeno.....	70
2.2.1.2.4. Uso de energía solar fotovoltaica para producir hidrógeno...	81
2.2.1.2.5. Foelectrolisis.....	87
2.2.2. Producción de hidrógeno a partir de biomasa.....	88
2.2.3. Producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos.....	95
2.2.4. Producción biofotolítica de hidrógeno.....	101
<b>3. Almacenamiento y distribución de hidrógeno.....</b>	<b>115</b>
3.1. Características del hidrógeno asociadas al almacenamiento.....	117
3.2. Almacenamiento de hidrógeno gas comprimido.....	122
3.3. Hidrógeno líquido criogénico.....	130
3.4. Almacenamiento sólido de hidrógeno.....	140
3.4.1. Hidruros metálicos.....	142
3.4.2. Hidruros químicos.....	144
3.4.3. Nanotubos de carbono.....	148
3.5. Conclusiones y comparativa.....	151
3.6. Sistemas de distribución de hidrógeno.....	153
3.6.1. Distribución de hidrógeno gas comprimido por carretera.....	155
3.6.2. Distribución de hidrógeno líquido por carretera.....	156
3.6.3. Distribución de hidrógeno gas canalizado.....	159
3.6.4. Consideraciones sobre los métodos de transporte.....	162
3.7. Hidrogeneras.....	165
3.7.1. Aspectos generales de una estación de servicio.....	168
3.7.2. Aspectos particulares de una hidrogenera, dimensionamiento y tipos...	173
3.8. Equipos auxiliares.....	175
3.8.1. Válvulas.....	176
3.8.2. Sensores de hidrógeno.....	179
3.8.3. Reguladores de presión.....	181



3.8.4. Compresores.....	183
3.8.4.1. Compresores alternativos o de pistón.....	183
3.8.5. Otros equipos.....	186
<b>4. Aplicaciones.....</b>	<b>190</b>
4.1. <i>Conceptos generales de pilas de combustible.....</i>	<i>197</i>
4.1.1. Concepto de la pila de combustible.....	197
4.1.2. Historia de las pilas de combustible.....	200
4.1.3. Ventajas e inconvenientes de las pilas de combustibles.....	205
4.1.3.1. Alta eficiencia.....	205
4.1.3.2. Sin partes móviles.....	205
4.1.3.3. Funcionamiento continuo.....	206
4.1.3.4. Modularidad.....	206
4.1.3.5. Respuesta rápida.....	207
4.1.3.6. Emisiones.....	208
4.1.3.7. Variedad de combustibles.....	208
4.1.3.8. Durabilidad.....	209
4.1.3.9. Precio.....	209
4.1.3.10. Tecnología en evolución.....	211
4.1.3.11. Conclusiones.....	211
4.2. <i>Funcionamiento de una pila de combustible.....</i>	<i>212</i>
4.2.1. Teoría de gases.....	212
4.2.2. Trabajo reversible y potencial de equilibrio.....	214
4.2.3. Comportamiento en circuito cerrado.....	221
4.2.4. La polarización de activación.....	222
4.2.5. La polarización de concentración.....	223
4.2.6. Curva de polarización.....	223
4.2.7. Prestaciones.....	225
4.2.7.1. Consumo de reactivos.....	226
4.2.7.2. Eficiencia de una pila de combustible.....	227
4.2.7.3. Potencia de una pila de combustible.....	231
4.2.7.4. Calor disipado por una pila de combustible.....	232



4.3. Componentes de las pilas de combustible.....	233
4.3.1. Electroodos.....	233
4.3.2. Electrolito.....	235
4.3.3. Placas bipolares.....	235
4.3.4. Pila.....	235
4.4. Tipos de pilas de combustible.....	236
4.4.1. Celda de combustible de electrolito de polímero o de membrana de intercambio de protones (PEFC o PEMFC).....	238
4.4.2. Celda de combustible alcalina (AFC).....	244
4.4.3. Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).....	247
4.4.4. Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC).....	250
4.4.5. Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).....	256
4.4.6. Otros tipos de celdas.....	261
4.5. Aplicaciones de las pilas de combustible.....	262
4.5.1. Aplicaciones estacionarias. Generación distribuida.....	263
4.5.2. Aplicaciones al transporte.....	278
4.5.2.1. Fabricantes de automóviles propulsados con hidrógeno a base de pila de combustible.....	284
4.5.2.1.1. General Motors.....	284
4.5.2.1.2. Honda.....	291
4.5.2.1.3. Ford.....	295
4.5.2.1.4. Nissan.....	297
4.5.2.1.5. Genepax: el motor japonés que funciona sólo con agua.....	298
4.6. Aplicaciones portátiles.....	300
4.7. Motores de combustión directa de hidrógeno.....	301
4.7.1. Combustión de hidrógeno en motores alternativos.....	302
4.7.1.1. Ford.....	303
4.7.1.2. BMW Hydrogen 7.....	307
4.7.1.3. Mazda.....	311
4.7.2. Combustión de hidrógeno en turbinas de gas.....	314





<b>5. Seguridad.....</b>	<b>316</b>
5.1. <i>Comportamiento básico de seguridad: prevención, control de riesgos y Recomendaciones.....</i>	<i>316</i>
5.1.1. Mitigación de riesgos de diseño.....	317
5.1.1.1. Fragilización y ataque por hidrógeno.....	317
5.1.1.2. Materiales no metálicos.....	318
5.1.2. Consideraciones de limpieza.....	319
5.1.3. Almacenamiento y utilización de botellas de gases comprimidos.....	319
5.1.4. Ficha de seguridad del hidrógeno.....	322
5.1.5. Normativa.....	325
5.2. <i>Seguridad: desarrollos futuros.....</i>	<i>331</i>
5.3. <i>Marcado CE y homologación.....</i>	<i>331</i>
<b>6. Anexos.....</b>	<b>335</b>
6.1. <i>Introducción y fundamentos básicos de reacciones químicas de transferencia de electrones.....</i>	<i>335</i>
6.1.1. Concepto de oxidación y reducción.....	336
6.1.2. Concepto de pilas electroquímicas.....	337
6.1.2.1. Ejemplo: Pila Daniell.....	339
6.1.2.2. Pilas y baterías comerciales.....	340
6.1.2.3. Química, tecnología y medio ambiente.....	344
6.2. <i>Práctica I: Realización de una práctica en “Procesos de Hidrógeno y Pilas de Combustible” en el Parque Tecnológico Walqa.....</i>	<i>346</i>
6.3. <i>Práctica II: Asistencia a la presentación del Proyecto HYRREG.....</i>	<i>354</i>
<b>7. Bibliografía</b>	
7.1. <i>Referencia de libros.....</i>	<i>356</i>
7.2. <i>Referencia de páginas web y enlaces de interés.....</i>	<i>356</i>



# 1

## INTRODUCCIÓN

En la vida actual de la sociedad, la energía ocupa un lugar muy destacado: una ojeada sobre el entorno inmediato permite descubrir un sistema energético que llega hasta los rincones más íntimos de los hogares, estando presente en todos los estratos de nuestra vida. Además, la demanda mundial de energía, lejos de dejar de incrementar o incluso estabilizarse, crece cada día más, aun disponiendo de sistemas cada vez más eficientes y con mejores rendimientos. Esto se traduce en una demanda creciente de los recursos disponibles en el planeta para su conversión en la energía, de distinta índole, necesaria para tantos procesos y actos de la vida cotidiana actual.

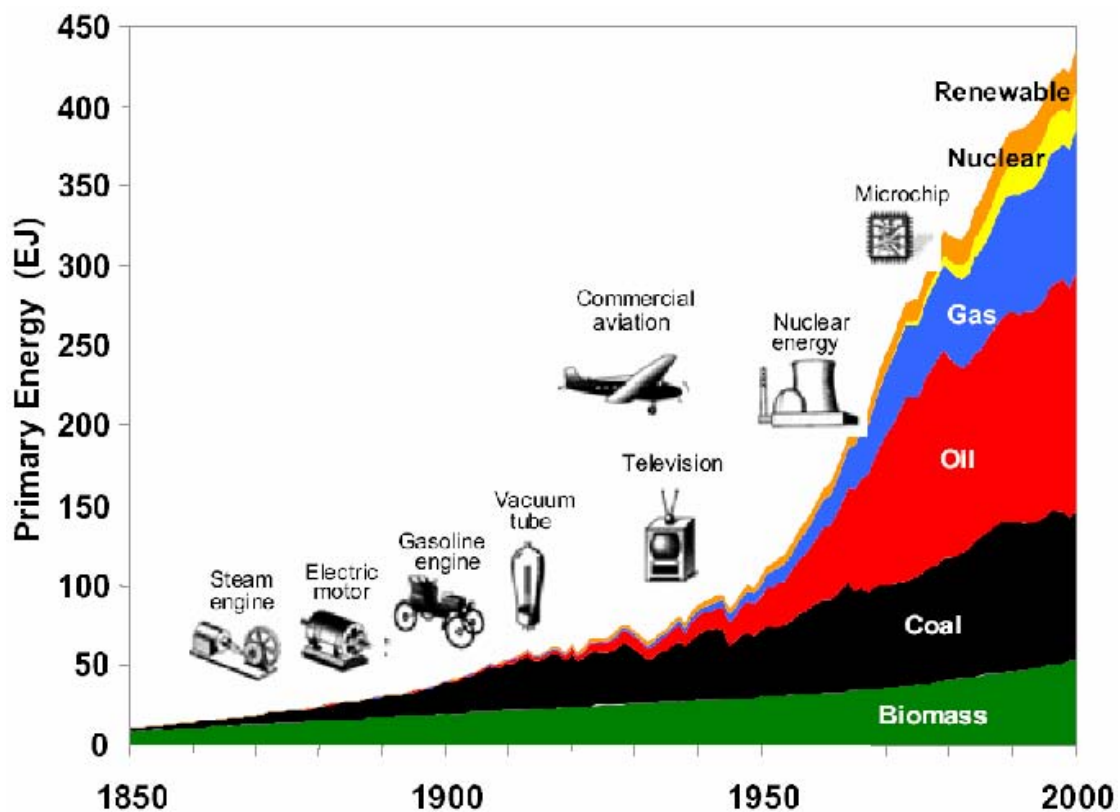
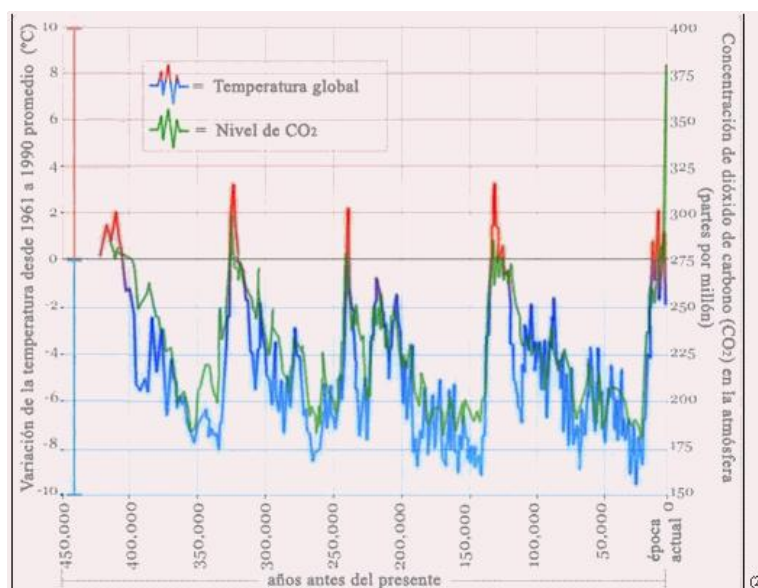


Figura 1.1 Demanda mundial de recursos en los dos últimos siglos



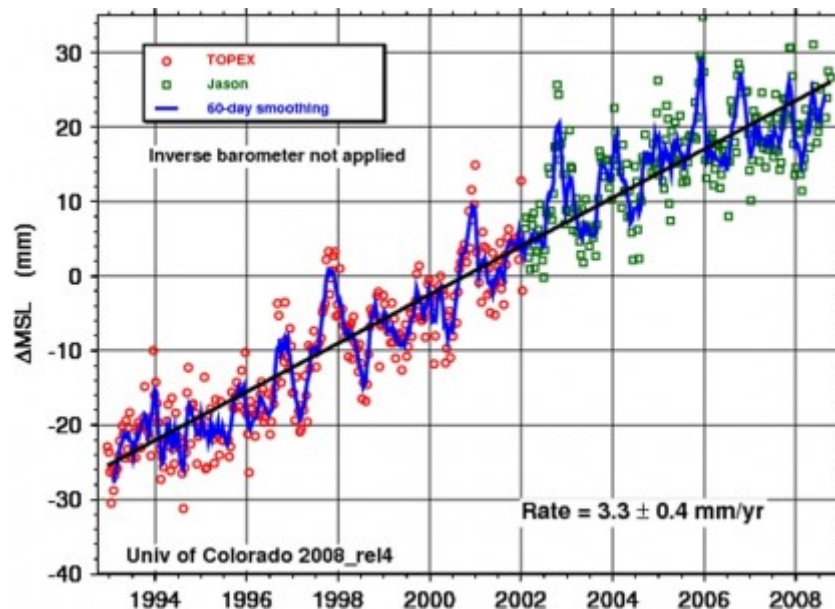
Así, en las calles vemos gasolineras para cubrir las derrochadoras necesidades energéticas del transporte, y en los aseos y casas, enchufes eléctricos que sirven a todo tipo de máquinas y utensilios como planchas, cafeteras, maquinillas de afeitar, etc. Cuesta trabajo imaginar una actividad en la que las personas puedan dedicarse por sí mismas e independientemente de un auxilio exterior en forma de kilovatios hora. Incluso al separarnos de las grandes ciudades y pequeños pueblos necesitamos una red de suministro energético para nuestro transporte y una cuadrícula de las zonas eléctricas para poder habitar en cualquier paraje.

Como se puede apreciar, la energía está presente en todas las facetas de nuestra vida, de la vida en un país desarrollado, y en cierta manera es una suerte de esclavitud. Si dispones de ella, no tendrás que trabajar, o trabajarás menos, u optimizarás los procesos de producción para trabajar el mínimo. En cambio, si no dispones de ella, el trabajo será mucho más duro, ya que esa energía que no suministres desde un enchufe la tendrá que aportar una persona. Pero, aún en una sociedad desarrollada en la que se sirva de la energía se puede encontrar una salvaje y curiosa contradicción. Por un lado, necesita de la energía para manipularla, servirse de ella y mantener su nivel de vida, pero por otro, el uso abusivo, desproporcionado, irresponsable e ineficiente está volviendo al sistema energético altamente dañino, poniendo en peligro incluso y amenazando la vida en este planeta.





**Figura 1.2** Concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera terrestre a lo largo de un gran periodo de la Historia



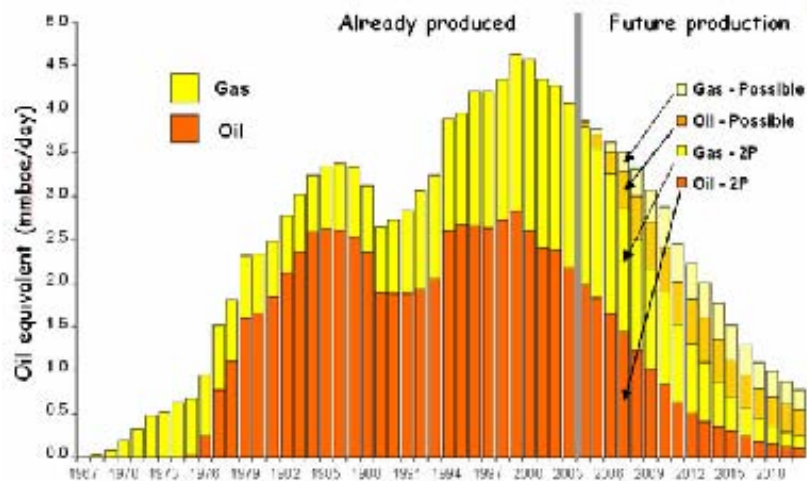
**Figura 1.3** Evolución reciente de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera terrestre en las últimas dos décadas

En un momento de la Historia como el que nos ha tocado vivir es inevitable percibir una sensación de agotamiento proveniente de los combustibles fósiles, por diversas razones. Estos motivos pueden ser económicos, medioambientales, de eficiencia energética o simplemente de sentido común. Nuestro sistema energético y económico se basa en una tecnología ineficiente, anticuada, inestable y contaminante, que pone de manifiesto la necesidad de un cambio en el mismo, tal vez sin precedentes debido a su magnitud, que produzca un cambio paulatino y viable de dicho sistema a uno nuevo basado en energías renovables eficientes, modernas, no contaminantes y que a la vez sean realizables, estables, productivas y asequibles.

Además de todo lo anterior, prácticamente todos los estudios relacionados con las reservas petrolíferas mundiales apuntan a que hemos superado el denominado “pico del petróleo”, momento de nuestra historia a partir del cual la producción del mismo no cesará de disminuir año tras año, provocando la temida crisis energética y



presumiblemente elevando los precios hasta cotas inhumanas, ya que seguramente el ser humano extraerá petróleo hasta que pueda negociar con la última gota del mismo que haya sobre la faz de la tierra.



**Figura 1.4** Historial y predicción de la producción de gas natural y petróleo, durante dos siglos aproximadamente

A finales del siglo XX, tras varias crisis energéticas, el mundo comenzó a darse cuenta de que el siglo XXI sería el “siglo de la energía”, evento motivado por una serie de sucesos que se citan a continuación, de manera más precisa:

- Agotamiento de los combustibles fósiles. Se estima que quedan no más de 20 años de seguir disfrutando de petróleo barato, comenzando a vislumbrarse ya incrementos significativos de precios, que a muchos expertos les parecen aún pequeños. A las reservas de petróleo se les da una esperanza de vida de 40 años, a las de gas natural de 60 y a las de carbón de 200. Aunque esas cifras absolutas pueden modificarse, no cabe duda de que los combustibles fósiles son finitos, y que el ritmo actual de su consumo es muy elevado, lo que llevará a su agotamiento real o económico porque no será rentable su explotación.

- Posiciones de presión desde los países productores de combustibles fósiles. Forman parte ya de la historia las cuatro crisis del petróleo, y están comenzando a aparecer situaciones similares con el gas natural. Estas situaciones, por otra parte, son



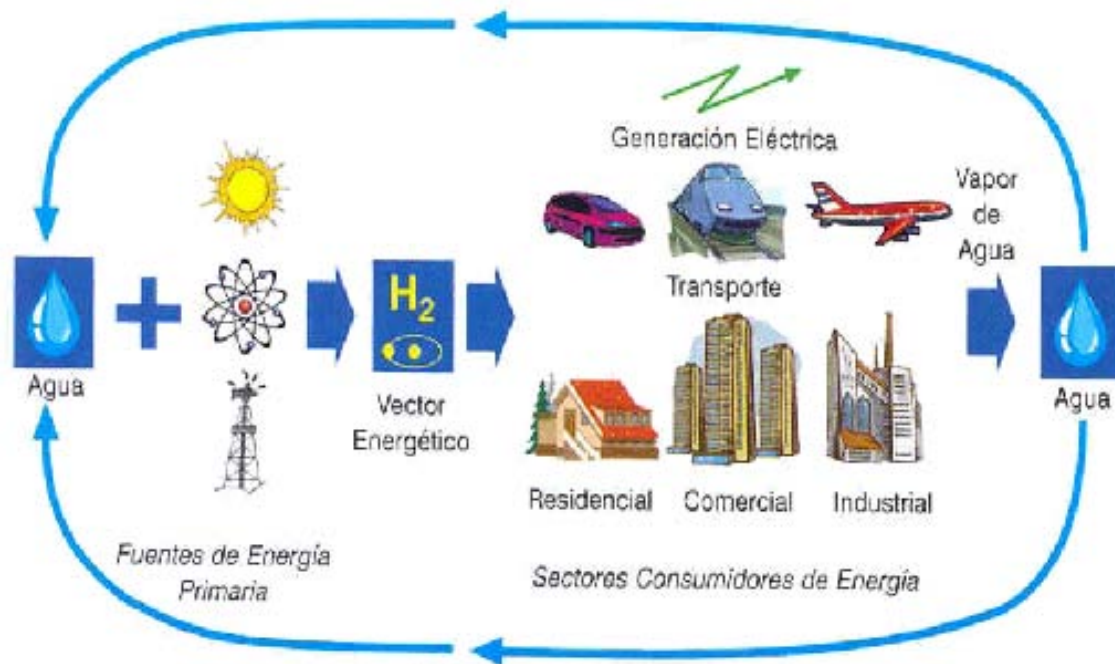
inevitables debido a que, con excepción del carbón, las reservas mayoritarias de combustibles fósiles se sitúan en países geopolíticamente inestables.

- Niveles crecientes de contaminación. Especialmente en las ciudades el uso masivo del automóvil crea fuertes problemas de contaminación. Otro foco importante son las centrales térmicas de carbón y fuel que han quedado obsoletas y que en no pocas ocasiones empleaban combustibles de baja calidad, hasta que la legislación les ha obligado a tomar medidas, cambiar de combustibles, etc.

- Cambio climático. Desde que se descubrió el efecto invernadero climático se han tomado medidas y acuerdos internacionales (Kyoto) para controlar y reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero. Principalmente se ha recurrido a mecanismos de tipo económico, pero también se acometen medidas tecnológicas, tendentes a reducir principalmente las emisiones de CO<sub>2</sub>.

- Economías emergentes. El problema energético mundial no es sólo que en los países industrializados exista un elevado consumo energético, sino que existen países con economías emergentes (China e India) que además están fuertemente poblados, con los que su demanda energética llegará a ser importante a medida que vayan alcanzando las cotas de desarrollo de los países industrializados.

Está más que demostrado, y a lo largo de este proyecto se demostrará en profundidad, que hay tecnología suficientemente desarrollada y en suficiente proyección como para asumir el reto que se nos plantea. Bien es cierto que dicho reto que se acerca inevitablemente, más temprano que tarde, es difícil, como también lo es que es absolutamente imprescindible y necesario llevarlo a cabo cuanto antes, de una manera pausada y bien enfocada. Así, podríamos conseguir satisfacer la demanda mundial energética completando ciclos limpios en los que se obtuviese energía renovable para devolver energía potencial a la naturaleza y continuar el ciclo una y otra vez.



**Figura 1.5** Ciclo energético limpio utilizando hidrógeno y energías renovables

El desarrollo de tecnologías de generación de energía eléctrica limpia es un hecho ya implantado en nuestra sociedad, sin embargo, la incapacidad de almacenar la energía eléctrica como tal imposibilita a nuestra sociedad a basar su sistema energético en dicha tecnología. Así, se explicará cómo el hidrógeno satisface esa necesidad y otras muchas de gran interés y se ajusta perfectamente al sistema económico que nos rodea, al tener profundas similitudes con los combustibles fósiles que van más allá de las singularidades tan manifiestas y necesarias que existen entre ambos vectores. Además, dicha tarea se abordará desde las distintas soluciones que se han dado a los problemas, tratando de explicar todos los aspectos que se incluyan en cada apartado.

No estoy hablando de otra cosa más que del famoso “desarrollo sostenible”, que se refiere a un estilo de vida que permita a los habitantes del planeta cubrir sus necesidades energéticas sin poner en peligro la satisfacción de las necesidades de las generaciones futuras. Obviamente, habrá que salvar muchos escollos, entre los cuales se encuentran muchos técnicos.

En mi opinión, habiéndome documentado en cuanto a cientos de problemas técnicos solventados, creo que el campo de la investigación y la ingeniería dará solución



a cuantas trabas se planteen para hacer del hidrógeno un vector energético viable, eficiente, seguro y práctico con el que emprender un nuevo ciclo de desarrollo económico por parte de la humanidad, en el que espero que no haya ninguna facción omitida o ignorada para que sea, esta vez sí, un crecimiento sostenible y estable para todos. Pensar en que toda la energía que mueve hoy el planeta podría provenir de fuentes de energía renovables accesibles en la gran mayoría de los países del mundo es suficiente aliento como para intentarlo y colaborar en tan honrado objetivo.

Sirva este Proyecto Final de Carrera para aportar un grano de arena al ‘sí’ a las energías renovables y al ‘sí’ al papel del hidrógeno como vector energético mundial.

Personalmente, es una experiencia muy gratificante el dedicarme a un tema tan apasionante y que me ha atraído tanto desde que me enteré, cuando era todavía muy pequeño, que los transbordadores espaciales se propulsaban con hidrógeno en sus impresionantes y potentes despegues. En los seminarios de la época de aquellos primeros transbordadores se empezó a hablar del concepto de “economía del hidrógeno”, que tan de moda se ha puesto en los últimos años.

### ***1.1. Conceptos Generales***

El hidrógeno no se distinguía de otros gases hasta que en 1766 el químico británico Henry Cavendish demostró que se formaba en la reacción del ácido sulfúrico con los metales y, más tarde, descubrió que el hidrógeno era un elemento independiente que se combinaba con el oxígeno para formar agua, pero fue el químico francés Antoine Laurent de Lavoisier quien le dio finalmente el nombre de hidrógeno. Lo cierto es que a lo largo de la historia ha sido un elemento bastante escurridizo para los científicos. Así, la primera referencia histórica escrita acerca del hidrógeno procede de Paracelso, célebre alquimista, quien en el s. XVI observó un aire que se desprendía al hacer reaccionar un ácido sobre hierro y que además era inflamable. Años más tarde, Robert Boyle (1627-1691), químico y físico inglés, publicó en 1671 un trabajo titulado *New experiments touching the relation betwixt flame and air*, en el cual describía la reacción entre el hierro y algunos ácidos diluidos dando lugar a lo que definió como Solución inflamable de Marte (nombre alquímico con el que se designaba al hierro). Sin embargo,





como hemos citado antes, no fue hasta mucho después que se reconoció como elemento por Henry Cavendish (1731-1810), otro físico y químico inglés, que lo aisló, recogiénolo sobre mercurio, por primera vez en 1766. Lo describió como un aire inflamable proveniente de los metales. Cavendish pensaba, erróneamente, que su compuesto de origen era el metal y no el ácido.

Fue Lavoisier quien, finalmente, bautizó a este elemento con el nombre hidrógeno, debido a una de sus reacciones más características: arde en presencia de oxígeno para formar agua.



**Figura 1.6** Antonie Lavoisier, considerado el padre de la química moderna

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica. En condiciones normales es un elemento gaseoso reactivo, insípido, incoloro e inodoro. Es el elemento más ligero y más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia del Universo y el 90% en número de átomos.

En la corteza terrestre es el noveno elemento más abundante, y en combinación con otros elementos se encuentra ampliamente distribuido en la Tierra, en donde el compuesto más abundante e importante del hidrógeno es el agua,  $H_2O$ , compuesto que dará mucho que hablar en adelante ya que podría ser un almacén perfecto de hidrógeno.

El hidrógeno se halla en todos los componentes de la materia viva y de muchos minerales. También es parte esencial de todos los hidrocarburos, hecho este que



será de suma relevancia para la obtención del elemento hidrógeno, y de una gran variedad de otras sustancias orgánicas. Todos los ácidos contienen hidrógeno; una de las características que define a los ácidos es su disociación en una disolución, produciendo iones hidrógeno.

### 1.1.1. Propiedades del hidrógeno

Su número atómico es 1 ( $Z=1$ ), con un estado de oxidación +1, perteneciendo al grupo 1 (o IA) del sistema periódico y posee un peso atómico de 1,00794 u.m.a., superior a 1 por la coexistencia de varios isótopos como se verá más adelante.

Sus puntos de ebullición y fusión son los más bajos de todas las sustancias, a excepción del helio. Su punto de fusión es de  $-259,2^{\circ}\text{C}$  y su punto de ebullición de  $-252,77^{\circ}\text{C}$ . Bajo 1 atmósfera de presión tiene una densidad de 0,089 g/l. Veamos una tabla que recoge las principales características del hidrógeno como elemento:

Densidad del hidrógeno gas	0,0899 kg/Nm <sup>3</sup>
Densidad del hidrógeno líquido	0,0708 kg/L
Densidad energética del hidrógeno gas	10,8 MJ/Nm <sup>3</sup>
Densidad energética del hidrógeno líquido	8,495 MJ/L
Punto de ebullición	20,28 K
Punto de fusión	14,02 K
Límites de explosión	4 - 75 % de H <sub>2</sub> en el aire
Límites de detonación	18,3 - 59 % de H <sub>2</sub> en el aire
Temperaturas de combustión espontánea	858 K
Capacidad calorífica específica	$C_p = 14,33 \text{ J}/(\text{kgK})$
	$C_v = 10,12 \text{ J}/(\text{kgK})$
Coeficiente de difusión	0,61 cm <sup>2</sup> /s
Incoloro, inodoro e insípido	
No es tóxico, ni contaminante, ni corrosivo, ni cancerígeno, ni radiactivo	



No es explosivo, ni tiene autoignición, ni se descompone
Es más ligero que el aire y se diluye rápidamente hacia arriba
Tiene una llama prácticamente invisible

**Tabla 1.1 Propiedades del Hidrógeno**

El hidrógeno no es un gas tóxico, pero se pueden crear altas concentraciones de este gas causando ambientes deficientes en oxígeno. Al inhalarlo, produce síntomas que incluyen dolores de cabeza, pitidos en los oídos, mareos, somnolencia, inconsciencia, náuseas, vómitos y depresión de todos los sentidos. La piel puede presentar una coloración azul. No causa mutagénesis, embriotoxicidad, teratogenicidad o toxicidad reproductiva. Agrava las enfermedades respiratorias pre-existentes a la inhalación.

Al exponer el fuego al hidrógeno, que es extremadamente inflamable, muchas reacciones pueden causar fuego o explosión. El calentamiento puede provocar combustión violenta o explosión. Sin embargo, al ser mucho menos denso que el aire, no hay peligro en atmósferas bien ventiladas, ya que se disipa con gran rapidez.

Respecto a los efectos ambientales, hay que decir que existe naturalmente en la atmósfera, no tiene efectos adversos sobre los seres vivos, aunque actualmente no se dispone de evidencia sobre el efecto del hidrógeno en la vida acuática.

### 1.1.2. Isótopos

El hidrógeno posee tres isótopos naturales que se denotan como  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  y  $^3\text{H}$ . Otros isótopos altamente inestables (del  $^4\text{H}$  al  $^7\text{H}$ ) han sido sintetizados en laboratorio, pero nunca observados en la naturaleza.

- $^1\text{H}$ , conocido como protio, es el isótopo más común del hidrógeno con una abundancia de más del 99,98%. Debido a que el núcleo de este isótopo está formado por un solo protón se le ha bautizado como protio, nombre que a pesar de ser muy descriptivo, es poco usado.



- $^2\text{H}$ , el otro isótopo estable del hidrógeno, es conocido como deuterio y su núcleo contiene un protón y un neutrón. El deuterio representa el 0,0026% o el 0,0184% (según sea en fracción molar o fracción atómica) del hidrógeno presente en la Tierra, encontrándose las menores concentraciones en el hidrógeno gaseoso, y las mayores (0,015% o 150 ppm) en aguas oceánicas. El deuterio no es radiactivo, y no representa un riesgo significativo de toxicidad.

- $^3\text{H}$  se conoce como tritio y contiene un protón y dos neutrones en su núcleo. Es radiactivo, desintegrándose en  $^3_2\text{He}^+$  a través de una emisión beta. Posee un periodo de semidesintegración de 12,33 años. Pequeñas cantidades de tritio se encuentran en la naturaleza por efecto de la interacción de los rayos cósmicos con los gases atmosféricos.

El hidrógeno es el único elemento que posee diferentes nombres comunes para cada uno de sus isótopos (naturales). Durante los inicios de los estudios sobre la radiactividad, a algunos isótopos radiactivos pesados les fueron asignados nombres, pero ninguno de ellos se sigue usando). Los símbolos D y T (en lugar de  $^2\text{H}$  y  $^3\text{H}$ ) se usan a veces para referirse al deuterio y al tritio, pero el símbolo P corresponde al fósforo y, por tanto, no puede usarse para representar al protio. La IUPAC declara que aunque el uso de estos símbolos sea común, no es lo aconsejado.

### 1.1.3. Obtención

Del orden del 96% de la producción total de hidrógeno mundial se realiza a partir de combustibles fósiles, siendo las aplicaciones industriales las mayoritarias receptoras del hidrógeno producido.

Los principales métodos de obtención de hidrógeno a partir de fuentes de energía provenientes de combustibles fósiles son:

- Gasificación de carbón
- Oxidación Parcial
- Reformado de vapor
- Reformado autotérmico



- Reformado por plasma
- Electrólisis
- ...

Los principales métodos de obtención de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables son:

- Electrólisis
- Ciclos termoquímicos
- Fotólisis
- Craqueo solar térmico
- Procesos biológicos
- Biomasa (gasificación, pirólisis, otros...)

#### **1.1.4. Ventajas y desventajas**

Las ventajas y desventajas del uso del hidrógeno como vector energético derivan de sus propiedades físicas básicas.

Ventajas:

- La molécula de hidrógeno está entre las moléculas más simples, además, es relativamente estable.
- El hidrógeno tiene más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible.
- Su molécula es la más ligera y la más pequeña: en caso de accidente, se dispersaría rápidamente.
- Permite la combustión a altas relaciones de compresión y altas eficiencias en máquinas de combustión interna.
- Cuando se le combina con oxígeno en las pilas de combustible electroquímicas, el hidrógeno puede producir electricidad directamente, rebasando los límites de la eficiencia obtenidos en plantas generadoras de potencia.

Desventajas:



- Temperatura de licuefacción extremadamente baja (sólo 20 grados por encima del cero absoluto)
- La obtención de hidrógeno líquido requiere un proceso muy complejo y muy caro energéticamente.
- Energía muy baja por unidad de volumen como gas o como líquido (más o menos una tercera parte de la del gas natural o gasolina, respectivamente).
- El transporte de hidrógeno gaseoso por conductos es menos eficiente que otros gases. Esto es debido a su baja densidad (aproximadamente 3 veces más de volumen debe ser transportado operando a la misma presión y temperatura que en tuberías de gas natural, aunque esto se puede compensar trabajando a presiones mayores) y a que tanto tuberías, equipos auxiliares (bombas, compresores...), soldaduras... deben ser compatibles con hidrógeno para evitar fragilización de los materiales y posteriores fugas.
- Además habría que señalar que el hidrógeno no es tóxico y no es contaminante, pero es difícil de detectar sin sensores adecuados ya que es incoloro, inodoro y su llama al aire es casi invisible, lo cual puede resultar complicado si hablamos de posibles fugas.
- El hidrógeno, como vector energético, esto es, un portador de energía eléctrica, tiene una TRE (Tasa de Retorno Energético) negativo. Si lo producimos mediante la electrolisis del agua, sucede que la energía necesaria para el proceso es mayor que la que se obtiene: por cada KW que obtenemos de hidrógeno son necesarios 1,3 KW para generarlo. Sólo sería posible que el hidrógeno sustituyera al diesel y a la gasolina de nuestros coches si dispusiéramos de cantidades de energía ilimitadas, cosa que, de momento, no es así, ya que las energías renovables no nos proporcionan a día de hoy tal cantidad de energía.

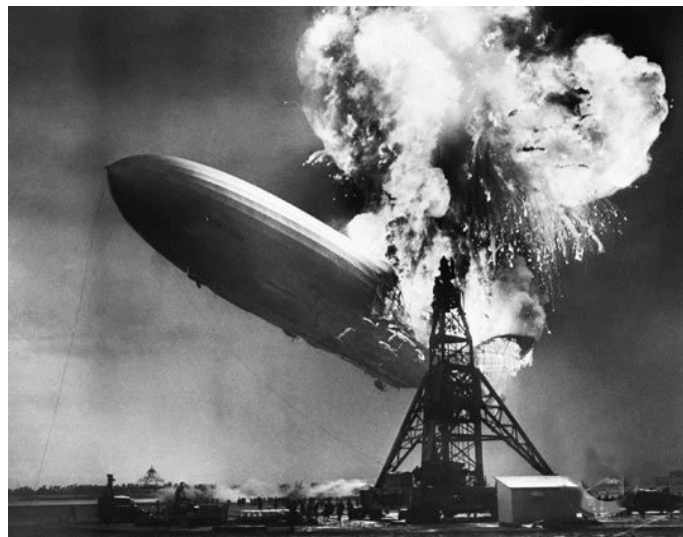
## ***1.2. Antecedentes del uso del hidrógeno***

Típicamente el hidrógeno ha sido un elemento con poca utilidad a lo largo de la historia, debido a sus propiedades físicas y sobretudo a sus temperaturas características. Además, goza de muy mala fama, debido a que se le relaciona de una



manera innata con imágenes como las del dirigible Hindenburg en el momento de su explosión cuando transportaba a pasajeros. Sin embargo, un informe de mayo de 1997 realizado por Ford Motor Company revela que las causas de aquella explosión no fueron debidas al uso de hidrógeno, si no a otros factores, y sentencia que las imágenes hubiesen sido las mismas en caso de haber utilizado helio, por ejemplo.

De hecho, el accidente fue debido a una descarga electrostática que se produjo y que se alió de la composición de los materiales del dirigible, muchos en su caso, metálicos, para producir la tragedia y destruir el vehículo, orgullo de la ingeniería aeroespacial alemana de aquella época.



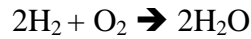
**Figura 1.7** Dirigible Hindenburg en el momento de su explosión

En los últimos años, la imagen que teníamos del hidrógeno se está tornando en otra más limpia, y muchos de nosotros, al pensar en dicho elemento, vemos una de las soluciones para anular el efecto invernadero, generando energía mediante el uso de hidrógeno como combustible en las llamadas pilas de combustible o de hidrógeno.

La primera celda de combustible fue fabricada en 1839 por Sir William Robert Grove, pero el primer generador práctico no apareció hasta 1960 con motivo del programa espacial, suministrando energía y agua a las cápsulas Gemini y Apollo.



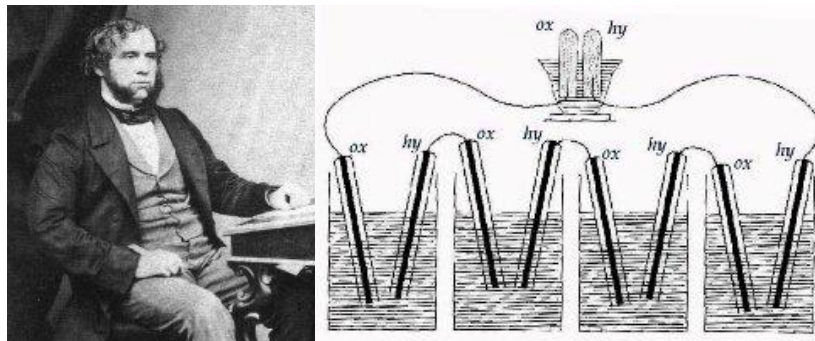
La celda de hidrógeno funciona de forma inversa a la electrólisis, y consiste en una combustión controlada electroquímica de hidrógeno y oxígeno, con producción de electricidad, agua y calor, de acuerdo con la reacción química:



Se trata, por lo tanto, de una reacción limpia, en la que el único producto es el vapor de agua, que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente, como explicaremos más adelante en sucesivos apartados.

Los científicos que han intervenido en el descubrimiento y perfeccionamiento de las pilas de combustible son:

- William Robert Grove (1811 – 1896), abogado y científico amateur, desarrolló en 1839 la primera célula de combustible. Durante un experimento desconectó por accidente la batería del electrolizador y conectó los dos electrodos, observando que circulaba una corriente en dirección opuesta, consumiendo los gases hidrógeno y oxígeno.



**Figura 1.8 y 1.9** Sir William Grove y su Cadena de Gas

A este aparato le llamó batería de gas y consistía en electrodos de platino colocados en tubos de ensayo de hidrógeno y oxígeno e inmersos en un baño de ácido sulfúrico diluido. La tensión generada era de 1 voltio en cada celda. Grove combinó varios electrodos en un circuito en serie al que denominó cadena de gas. La electricidad generada alimentaba un electrolizador para obtener hidrógeno y oxígeno del





agua. Debido a problemas de corrosión e inestabilidad de los materiales, la celda de combustible de Grove no era práctica.

- Ludwig Mond (1839 – 1909) y su ayudante Carl Langer describieron sus experimentos con una celda de combustible hidrógeno-oxígeno que alcanzaba los 64 A/m<sup>2</sup> a 0,73 voltios. Utilizaron electrodos delgados de platino perforado y electrolitos sólidos bañados por un material poroso no conductor, de una forma parecida a las baterías secas.

- Friedrich Wilhelm Ostwald (1853 – 1932), determinó experimentalmente en 1893 el papel que jugaban los distintos elementos de la célula de combustible.

- William W. Jacques (1855 – 1932) construyó en 1896 una batería de carbón donde se inyectaba aire a un electrolito alcalino para reaccionar (es lo que pensaba) con un electrodo de carbón. El rendimiento que obtuvo fue del 8% (termoeléctrico) en lugar del 82% (electroquímico)

- Emil Baur (1873 – 1944) de Suiza dirigió una amplia investigación sobre dispositivos de alta temperatura y electrolitos sólidos de arcilla y óxidos metálicos.

- Francis Thomas Bacon (1904 – 1992) ingeniero químico de la Universidad de Cambridge, construyó en 1939 una celda con electrodos de níquel trabajando a presiones de 200 bar. En 1950 construyó la primera celda de combustible práctica de electrolito alcalino (KOH). Los electrodos eran de polvo de níquel sinterizado poroso (más barato que el platino), de modo que los gases podían difundirse a su través para contactar con el electrolito acuoso al otro lado de los electrodos. Esta disposición aumentaba el área de contacto con los electrodos, los gases y el electrolito, incrementando la densidad de potencia de la celda de combustible. En 1958 demostró el funcionamiento de una celda de combustible con electrodos de 254 mm (10 pulgadas) de diámetro y esta tecnología se aplicó en el módulo espacial Apollo.

### ***1.3. El hidrógeno como vector energético***

El concepto de vector energético se aplica a aquellas sustancias o dispositivos que almacenan energía, de tal manera que ésta pueda liberarse posteriormente de forma controlada. Se diferencian de las fuentes primarias de energía en que, a diferencia de



éstas, se trata de productos manufacturados, en los que previamente se ha invertido una cantidad de energía mayor para su elaboración. Ejemplos típicos de vectores energéticos son las baterías, las pilas o el hidrógeno, aunque existen multitud de variantes más, como los volantes inerciales o incluso depósitos de aire comprimido.

En el caso concreto del hidrógeno, el vector energético que más está de moda debido a sus proyecciones en distintas aplicaciones, cabe reseñar que se trata de un portador de energía que se debe producir a partir de fuentes primarias. Esto se debe a que las moléculas de hidrógeno ( $H_2$ ), no se encuentran de forma natural en la tierra y para generarlas necesitamos una materia prima (moléculas que contengan hidrógeno) y energía (renovable o no) para obtener las moléculas de hidrógeno a partir de la materia prima.

Tanta atención acapara que está siendo el más postulado como sustituto del petróleo como combustible de automoción, por ejemplo. Muchas asociaciones ecologistas defienden el uso del hidrógeno por ser un combustible limpio, sin embargo, dado su carácter de vector energético, sólo puede ser considerado limpio si proviene a su vez de fuentes de energía limpias y renovables.

Su importancia radica en que el hidrógeno, como vector energético, lleva inherente una cantidad de energía, que puede ser eléctrica si se alimenta con él una pila de combustible. Ésto permitiría “acumular” electricidad en forma de hidrógeno y, entre otras cosas, daría salida a la ingente cantidad de energía eléctrica proveniente de fuentes de energía renovables que se pierde al no poder realizar conexiones de éstas a red cuando a nosotros nos convenga. Si una central de energía eólica está produciendo energía pero no está conexionada a red, puede alimentar otra carga, que sería una central de electrolisis que produjera hidrógeno, lo almacenase, y así suministrarlo posteriormente a sistemas descentralizados de difícil acceso, como torres de telecomunicaciones en parajes recónditos (éstos, hoy día, se alimentan de energía solar y una serie de acumuladores que cuando se vacían por la meteorología, dejan de suministrar a la torre la energía que necesita para funcionar, lo cual provoca su desconexión, clientes sin servicio que no consumen, que no pagan, en definitiva: pérdidas de mercado y de dinero). Además, sobra decir que les suministrarían energía de una forma limpia.

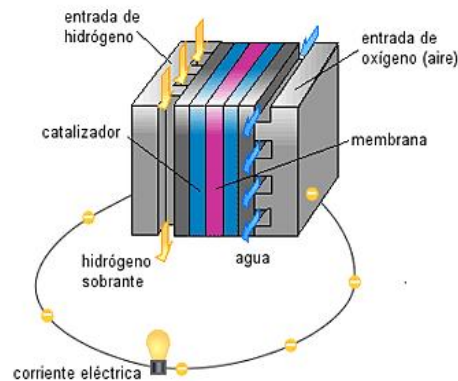


Hoy día, el vector energético mundial (conjunto de recursos de energía primaria que cubre la demanda energética a nivel mundial) se nutre, en un 75% aproximadamente, de energías primarias provenientes de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural, que emiten a la atmósfera dióxido de carbono). Asumir esta realidad y convertirla en un punto de inflexión a favor de un vector energético limpio y basado en energías no contaminantes, como el hidrógeno, es el gran reto que se nos plantea a la sociedad mundial.

### **1.3.1. Principios de obtención de energía eléctrica a partir de hidrógeno mediante pila de combustible**

En principio, una celda de energía funciona como una batería. A diferencia de una batería, una celda de energía no se agota o requiere recargar, mientras se suministre hidrógeno y oxígeno. Es un dispositivo que genera la electricidad por una reacción química. Cada celda de energía tiene dos electrodos, un positivo llamado cátodo y un negativo llamado ánodo. Las reacciones que producen la electricidad ocurren gracias a los electrodos. Cada celda de energía también tiene un electrolito, que lleva las partículas cargadas eléctricamente de un electrodo a otro y finalmente un catalizador, que hace reaccionar los electrodos.

El hidrógeno es el combustible básico de las celdas de energía, pero también requieren del oxígeno para funcionar. Para que lo tengamos presente: una celda de energía genera una cantidad diminuta de electricidad en forma de corriente continua. En la práctica, muchas celdas de energía se reúnen por lo general en una batería, en serie y en paralelo, para producir un nivel más alto de energía o electricidad. Tanto en una celda como en una batería, los principios son los mismos. Éstos quedan reflejados esquemáticamente en la siguiente ilustración, a la espera de ser comentados con la extensión que merecen en un apartado siguiente.



**Figura 1.10** Esquema de una pila de combustible

### ***1.4. La economía del hidrógeno***

El hidrógeno se ha propuesto como reemplazo para la gasolina y combustibles diesel utilizados actualmente en automóviles, así como un vector energético eficiente. Al ser un tema muy amplio, quedará dividido en varios apartados a fin de que se cree una imagen fidedigna de dicho tipo de economía.

#### **1.4.1. Concepto**

Una economía de hidrógeno es un modelo económico futurible en el cual la energía, para los usos móviles y oscilación de carga, se almacena como hidrógeno. La economía del hidrógeno tiene varios pilares fundamentales en los cuales basa su razón de ser:

- Ofrecer una mayor seguridad energética, ya que la mayoría de nuestras necesidades sociales se abastecen mediante energía eléctrica, y ésta, por razones obvias no puede ser almacenada en grandes cantidades, si no que se crea y se gasta in situ, sería perfecto disponer de un instrumento que nos permitiera almacenar energía eléctrica de forma estratégica para satisfacer su demanda cuando y donde nos conviniese. Éstas características tan utópicas las podría proporcionar el hidrógeno, ya que almacenándolo



convenientemente y alimentando después una pila de combustible, produciría energía eléctrica allá donde nosotros quisiéramos.

- Conseguir una producción de hidrógeno descentralizada para uso secundario de pilas descentralizadas, transporte, etc. Debido a sus propiedades físicas, no sería conveniente, hoy día, transportar hidrógeno en trayectos de larga distancia, por ello debe tenerse como objetivo prioritario el descentralizar su producción para poder abastecer de manera eficiente las distintas centrales electroquímicas o abastecedoras de los territorios.

- Recursos más equitativos a lo largo del globo terráqueo. Dado que el hidrógeno puede producirse a partir de agua, gas natural o carbón entre las opciones más favorables, es obvio que estos recursos se encuentran distribuidos en el mundo de una manera mucho más equitativa y abundante, lo cual restaría dependencia de los países productores del petróleo y ayudaría a estabilizar zonas donde se crean grandes conflictos por culpa de recursos naturales indispensables a nivel mundial hoy en día.

- Como consecuencia del punto anterior, habría una meta innata en esta economía del hidrógeno, que sería crear la expectativa de producir hidrógeno doméstico y medioambientalmente sostenible allá donde se requiriese, por ejemplo en comunidades aisladas o de difícil acceso, explotaciones, incursiones, etc.

- Lograr que la pila de combustible alcance una cuota de mercado buena y accesible. Como hemos dicho antes, el hidrógeno es un vector energético que nos permitirá obtener a partir de él la energía eléctrica para desarrollar el trabajo que precisemos realizar, pero, eso sí, por medio de una pila de combustible. Por tanto, se perfila esta tecnología como indispensable en todo este proceso de cambio hacia una economía basada en el hidrógeno, más descentralizada, limpia y, por qué no, justa para todos los habitantes de la tierra.

Algunos sugieren que la aparición de la economía del hidrógeno es un proceso al que había que llegar de forma natural como consecuencia de la “descarbonización” que han ido experimentando las diversas fuentes energéticas a lo largo de la Historia. Así, en la madera, primer combustible empleado por el hombre, se encuentran 10 átomos de carbono por cada átomo de hidrógeno; en el carbón (Revolución Industrial) se tiene una media de 1,5 átomos de carbono por cada átomo de hidrógeno; en el petróleo (Siglo XX) hay 0,5 átomos de carbono por cada uno de hidrógeno y en el gas



natural 0,25. Siguiendo esta tendencia parece claro que el hidrógeno ha de aparecer, al estar libre de carbono, siendo además, según esta teoría, el fin de esta cadena, la “perfección energética”. Paralelamente el proceso de descarbonización ha llevado consigo una reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> y una mayor ligereza del combustible, pasando de sólidos a líquidos y acabando en gases.

Muchos países y potencias tienen programas de implantación de la tecnología que envuelve al hidrógeno, y otros, tienen previsto cambiar radicalmente su modelo energético en cuestión de 20 años, como es el caso de Islandia.

La tendencia general es asociar la implantación de la economía del hidrógeno al auge de la generación distribuida, que no es sino el conjunto de pequeñas plantas generadoras de electricidad situadas cerca del usuario final, o en su mismo emplazamiento, y que pueden bien estar integradas en una red o bien funcionar de forma autónoma. Este tipo de generación eléctrica tiene diversas ventajas.

- Incrementa la seguridad en el suministro eléctrico al acercar al usuario la producción, que puede ser incluso controlada por él.
- Protege al medio ambiente, contribuyendo a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y al mejor aprovechamiento de la energía primaria, en la medida en que suele ir acompañada por cogeneración, logrando así unas elevadas eficiencias.
- Permite a los particulares aprovecharse mejor del sistema de tarifas en la medida en que puedan recurrir a su producción eléctrica o a la de la red.
- Reduce la inversión en infraestructuras de transporte de energía eléctrica.

Al margen de que las visiones que se exponen sobre la economía del hidrógeno puedan sonar demasiado optimistas o ingenuas, no cabe duda de que el hidrógeno es un factor clave a tener en cuenta en la política energética a corto y medio plazo. En este sentido, y desde finales del siglo pasado, existe un fuerte apoyo gubernamental a ambos lados del Atlántico para fomentar o acercar esa economía del hidrógeno.

La Unión Europea comenzó a crear diversos grupos de trabajo en torno al hidrógeno entre 1998 y 2002. Entre ellos, el AFCG (Alternative Fuels Contact Group) propone un escenario de combustibles alternativos en el que el hidrógeno en



automoción se emplearía en un 2 % en 2015 y en un 5 % en 2020. A partir d entonces Estados Unidos se une a estas iniciativas junto con Japón.

La visión de la Plataforma Tecnológica de la UE sobre el mercado de pilas de combustible para 2020 se resume en los siguientes puntos:

- Pilas de combustible portátiles. 250 millones de unidades vendidas por año, con un mercado establecido. La potencia de la pila sería de 15 W, con un coste de 1 a 2 €/W.
- Pilas para generadores portátiles. 100.000 unidades vendidas por año, con un mercado establecido, potencias de 10 kW y costes de 500 €/kW.
- Pilas de combustible estacionarias (para cogeneración). 100.000 a 200.000 unidades vendidas por año, con un mercado en crecimiento. Potencias que oscilan entre 3kW y 350 kW, con costes de 2000 €/kW para las pequeñas y de 1.200 €/kW para las mayores.
- Pilas para transporte por carretera. De 400.000 a 1.800.000 unidades vendidas por año, estando a punto de ser un mercado en masa, con costes inferiores a 100 €/kW.

Para ese mismo año en Japón se prevén 5 millones de vehículos con pila de combustible y 10.000 MW eléctricos instalados, y en Estados Unidos 100.000 vehículos y 500 MW eléctricos instalados. En Europa se prevén de 8.000 a 16.000 MW eléctricos instalados.





**Figura 1.11** Elementos de la economía de hidrógeno

Para que las proyecciones anteriores puedan ocurrir es preciso, en opinión de la Plataforma Tecnológica Europea que se den las siguientes circunstancias:

- Reducir los costes de las pilas de combustible de 10 a 100 veces, dependiendo de su aplicación.
- Mejorar las prestaciones y durabilidad de las pilas en más del doble.
- Desarrollar sistemas de producción masiva de pilas.
- Reducir los costes de producción y distribución de hidrógeno en más de tres veces.
- Conseguir la producción de hidrógeno a gran escala a partir de renovables y fuentes de energía sin carbono.
- Obtener nuevos materiales y métodos para almacenar hidrógeno.

Todo esto lo resume la Plataforma en una hoja de ruta para alcanzar la economía del hidrógeno a partir de la economía basada en los combustibles fósiles, la cual mostramos en la siguiente figura.



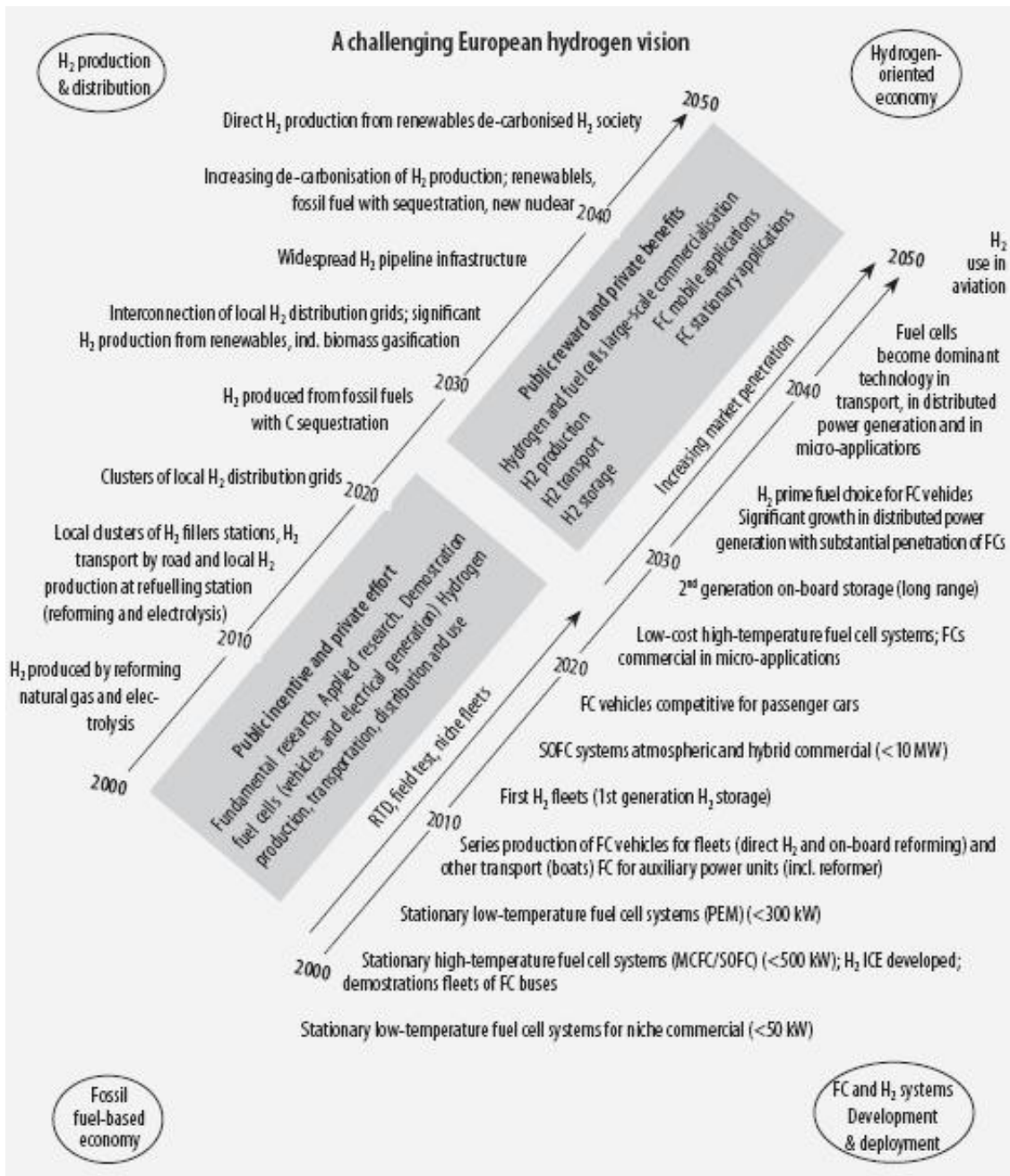


Figura 1.12 Hoja de ruta elaborada por la Plataforma para alcanzar la economía de hidrógeno

### 1.4.2. Viabilidad



Llegar a formar parte de un sistema global dependiente de tecnologías basadas en el hidrógeno supone superar aspectos técnicos, tecnológicos, sociológicos y políticos. De todos ellos, los más difíciles de superar son los dos últimos.

La tecnología del hidrógeno está más que desarrollada y es capaz de funcionar perfectamente en programas piloto y prototipos de casi cualquier índole que han dado muestra más que suficiente de que está lista para aparecer en nuestras vidas. Únicamente queda investigar el problema del almacenaje y distribución del hidrógeno para mejorarla y, por supuesto, adecuar y preparar la conciencia humana y el sistema de suministro eléctrico para que el proceso energético global sea de una vez por todas limpio y basado en fuentes de energía renovables.

Son otros problemas no tan técnicos, como los sociológicos y políticos, los que suponen el mayor escollo a salvar si queremos avanzar en esta dirección. Debe haber un compromiso y una convicción política y social de invertir en estos sistemas de una manera cuantiosa y continuada si queremos que se convierta en una realidad y deje de ser una quimera inalcanzable, como rezan grandes entendidos detractores de la economía del hidrógeno.

Su principal argumento se basa en que el hidrógeno no es un combustible natural, hay que producirlo, y hasta la fecha es muy costoso. Lo cierto es que no resultará viable en un plazo previsible y energéticamente es dudoso, ya que producir el hidrógeno cuesta más energía de la que luego proporciona. La solución pasa por adecuar la economía de hidrógeno a una producción basada en una fuente de energía inagotable y limpia, en otras palabras, fuentes de energía renovables. Explotar y aprovechar al máximo esta energía será en el futuro la llave que deje paso a la economía del hidrógeno.

Muchos expertos defienden que el hidrógeno no es un combustible natural, que hay que producirlo, y hasta la fecha es muy costoso. No resultará viable en un plazo previsible, y energéticamente es un desastre, porque producir el hidrógeno cuesta más energía de la que luego da". "Sólo del 20% al 25% de la energía utilizada como fuente para sintetizar hidrógeno a partir de compuestos naturales puede recuperarse después para su uso final en células de combustible", calcula Ulf Bossel, del European Fuel Cell Forum, en Lucerna. Además, afirmó rotundamente que como las leyes de la física no



pueden cambiarse con políticas o inversiones, la economía del hidrógeno nunca tendrá sentido.

Vamos a comentar un poco más a fondo estas afirmaciones. Bien es cierto que la belleza y el encanto de la llamada economía del hidrógeno tiene, pese a todo lo comentado hasta ahora, algunas sombras, que desde hace cierto tiempo están comenzando a manifestar ciertos científicos. Lo primero que se ha de tener en cuenta es que la economía del hidrógeno depende de dos cosas: las pilas de combustible y la obtención de hidrógeno. Así, las pilas son dispositivos muy eficientes que no están sometidas al ciclo de Carnot, y por tanto, pueden alcanzar eficiencias muy elevadas. Sin embargo, esta elevada eficiencia puede quedar ensombrecida por el hecho de que el hidrógeno no es una fuente energética, sino un portador de energía, un vector energético como ya hemos aclarado antes, como pueden serlo la gasolina o la electricidad. Por tanto, la eficiencia de la pila ha de quedar matizada por la eficiencia del proceso de producción de hidrógeno, de cara a obtener la eficiencia referida a la energía primaria. Además, ya se ha visto en capítulos anteriores que el almacenamiento de hidrógeno es complejo, consumiendo una buena proporción de su energía en los procesos de acondicionamiento (compresión o licuefacción).

Es por todo esto que comienzan a haber autores y científicos que insisten en que no se ha de confundir pilas de combustible con hidrógeno, pues la eficiencia del proceso global depende del origen de ese hidrógeno, al igual que su posible contaminación.

La comparación natural del hidrógeno es la electricidad. Ésta presenta muchas más ventajas, como son su fácil transporte, reducidas pérdidas (tan sólo un 5 % cada 1.000 km) y su eficiente almacenamiento en centrales de bombeo. A este respecto ya se hizo en el capítulo de producción una evaluación simplificada del almacenamiento del excedente eólico en hidrógeno o en centrales de bombeo, resultando claramente ventajosas estas últimas.

En el sector transporte sí que podría ser razonable la aplicación de las pilas de combustible. Sin embargo, es preciso llamar de nuevo la atención respecto al sistema global. Así, debe quedar claro que el vehículo híbrido y el eléctrico presentan un mejor ciclo de vida que el vehículo con pila de combustible. No obstante, aunque salga más mal parado en este aspecto de la comparación, es preciso hacer hincapié en que la



densidad energética de las baterías actuales dotan al vehículo eléctrico de bajas prestaciones para su uso masivo, debido a su baja autonomía y velocidad, compensadas sobradamente con la tecnología híbrida.

Dejando de lado los vehículos eléctricos, es cierto que el hidrógeno, precisamente por ser un vector energético, permite aplicar la energía nuclear, carbón y eólica al transporte, almacenando los excedentes y alimentando con ellos al vehículo.

Esta visión crítica no significa que debemos olvidar el hidrógeno, sino contextualizarlo de la manera adecuada, concediendo la importancia que merece el proceso de obtención, pues puede ensombrecer las buenas expectativas que crean las pilas de combustible.



# 2

## PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Diarios, revistas, páginas de Internet, TV, correos electrónicos... En los últimos años los medios de comunicación y los particulares hemos dedicado gran parte de nuestro tiempo a hablar, informarnos e incluso criticar los precios crecientes de la energía. Con un barril de petróleo que ronda los 90 €/unidad acompañado de continuas revisiones al alza y consecuentemente un precio de combustibles líquidos derivados de recursos fósiles elevadísimo, sea debido a la debilidad del dólar, inversiones atrasadas en la infraestructura de explotación, aumento de la velocidad de presión de la demanda, especulación financiera o cualquier otra causa o combinación de las mismas, la realidad que percibimos es la de crisis en el sector de la energía de origen fósil, especialmente en el sector del petróleo y sus derivados.

Esto conlleva un gran problema para la dinámica de la economía mundial, porque no se trata solamente de la inestabilidad o volatilidad de precios sino efectos adelantados de origen estructural. La estructura del sistema energético mundial basada en un demolidor 80% en los combustibles fósiles, se encuentra resentida desde hace tiempo, empieza a mostrar efectos sensibles que hasta ahora no eran percibidos por el común de la gente.

Así como están las cosas, se pronostica que en el 2030 la dependencia irá en franco aumento, los países de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo) importarán más del 85 % del petróleo y más del 40% del gas. Además, también se prevé que la velocidad de crecimiento de la demanda de energía mundial aumentará a pesar de todos los esfuerzos por racionalizar y la crisis naturalmente se acelerará con sus efectos más perniciosos afectando directamente a todos los procesos económicos (entre ellos el sector alimentario) y acrecentando la desigualdad de la demanda, que, para hacernos una idea de ella, citaremos que la mayoría de fuentes revela que actualmente un cuarto de la humanidad no tiene acceso al servicio eléctrico.



Así como el efecto invernadero se ha hecho tangible como amenaza real para la humanidad en los últimos 10 o 20 años y cuando se empieza a percibir con fuerza las consecuencias del calentamiento global, la crisis energética originada en el petróleo y sus derivados, que no es ajena al primero, se hace sentir, también en estos últimos años, como falla estructural del sistema energético mundial. Si miramos toda esta situación con algo de perspectiva deduciremos que no hemos hecho apenas nada por el tan mentado “Desarrollo Sostenible” por el que se aboga hoy en día, entendiendo como tal “aquél que satisface las necesidades actuales sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para atender sus necesidades”.

La mayoría de los países muestran su preocupación en distintos foros internacionales desde hace tiempo, otros también han avanzado en los estudios y pruebas de soluciones alternativas y más de 70 han promovido normas y leyes que promueven e incentiven el uso de energías de fuentes renovables. Innovación y nuevos desarrollos son emprendimientos constantes en la búsqueda de una solución energética satisfactoria para los próximos años, que, en resumidas cuentas, se podría resumir en los siguientes puntos.

- Programas de uso racional de energía
- Sistemas inteligentes de manejo de demanda
- Nuevos esquemas en transporte de cargas y logística
- Tecnología del consumo eficiente en electrodomésticos
- Innovación tecnológica continua en la extracción y explotación petrolera y nuevos desarrollos como la explotación de esquistos piro bituminosos (roca sedimentaria contaminada con derivados del petróleo, mayores reservas en EUA y Brasil)
- Sustitución y diversificación progresiva de las fuentes energéticas por renovables: fotovoltaicos, centrales termosolares, parques eólicos, biomasa...
- Biocombustibles (caña de azúcar, maíz, soja, colza, etc) y pilas de hidrógeno
- Avanzados desarrollos tecnológicos para una más eficiente utilización del carbón
- Mayor aprovechamiento de las reservas mundiales de uranio mediante el relanzamiento de la innovación tecnológica en energía nuclear aumentando la vida útil



de plantas en servicio, nuevos desarrollos, producción de hidrógeno y avances hacia la fusión nuclear como el proyecto ITER (un dispositivo experimental necesario para demostrar y probar las tecnologías claves de un futuro reactor de fusión)

- Generalización de la cogeneración (producción de energía eléctrica como actividad secundaria de un proceso productivo) y de la generación distribuida (modelo en el cual el consumidor puede ser también productor)
- Formas innovadoras en la comercialización de la energía verde

Son todos ellos esfuerzos que contribuyen en la transición para disminuir de alguna manera los impactos no deseados del cambio que se está produciendo. Debemos tomar conciencia que estamos entrando en una nueva era donde los combustibles líquidos de origen fósil dejarán de ser abundantes y baratos y el problema principal radica en que todavía no sabemos cómo y con qué se los reemplazará exactamente, no se trata solamente de energía para industrias y hogares, el 90 % del transporte mundial depende del petróleo y sus derivados.

Llegados a este punto, y volviendo al terreno que nos ocupa en el presente trabajo, deberíamos plantearnos la economía del hidrógeno como, si no la solución a esta grave crisis energética, como una de las respuestas que contribuirán, junto con otros sistemas, a realizar un cambio tranquilo y planificado hacia un sistema energético mundial basado en energías renovables.

Tan sólo la idea de imaginar la cantidad de volumen de hidrógeno que se necesitaría para abastecer a la población mundial para poner a funcionar sus pilas de combustible o sus motores de combustión interna de hidrógeno es abrumadora. Además, teniendo en cuenta que actualmente esa cantidad de hidrógeno producida mundialmente es tremendamente mínima y casi en su totalidad se realiza con energía proveniente de combustibles fósiles, no es de extrañar que hagamos una reflexión acerca de toda la industria que debe acompañar a la economía de hidrógeno.

En primer lugar, se debe construir una red de abastecimiento de energía eléctrica basada en energías renovables, como energía solar, eólica o geotérmica, las cuales se pueden considerar a efectos inagotables, y de las cuales se puede conseguir la energía necesaria para ir produciendo hidrógeno incluso cuando la población no demande esa energía producida in situ. Así, el hidrógeno generado mediante electrólisis,



por ejemplo, provendría de una fuente de energía renovable, ese hidrógeno se distribuiría hasta acabar en una pila de combustible en la que se combinaría con oxígeno y así, emitiría a la atmósfera vapor de agua, dando como resultado un proceso energético casi completamente inocuo y no contaminante.

Como se ha dicho antes, es difícil imaginar la cantidad ingente de aerogeneradores que se necesitarían tener distribuidos por una nación como España para satisfacer en todo momento la demanda energética y además la demanda energética de producción de hidrógeno, que sería necesaria para abastecer pilas de combustible a modo de generadores eléctricos locales, red de abastecimiento para automoción, pastillas de hidruros metálicos para baterías de sistemas electrónicos portátiles, etc. Aun así, es necesario que comprendamos que la solución a nuestros problemas energéticos pasa por terminar de imaginarnos ese concepto y empezar a construirlo llevando un rumbo fijo.

Prácticamente todo el hidrógeno usado en la actualidad es producido a partir de combustibles fósiles: el único proceso que no está basado en ellos es el de electrólisis del agua, por el cual sólo se obtiene un 0,5 % de la producción actual de hidrógeno. La producción a partir de carbón está cerca de un 20 %, y el resto, cerca de un 80%, proviene del gas natural y del petróleo. Para hacernos una idea, la producción actual de hidrógeno en el mundo podría abastecer a cien millones de vehículos propulsados con un sistema energético basado en el hidrógeno. Aunque, como no, estos datos también son una quimera, ya que el 90% del hidrógeno producido por las empresas se quedan en la propia empresa para abastecer algún proceso industrial productivo, no para abastecer a pilas de combustible o para investigar sobre su eficiencia, costes, etc. Incluso recurriendo sólo al hidrógeno que se emplea en la industria petrolífera, estaríamos hablando de unos 60 millones de coches, el 10% del parque móvil mundial de automóviles de turismo, que ronda los 600 millones de vehículos. Seguramente con algo de voluntad política y nuevos intereses comerciales, estas cifras variarían significativamente de manera positiva.

De todas formas, hemos nombrado algún método de producción de hidrógeno, que son los más extendidos en cuanto a producción, pero eso no significa que no existan otros, de hecho, existen otros que son mucho más eficientes o mucho menos contaminantes. De explicar cada uno de ellos es en lo que va a consistir este segundo



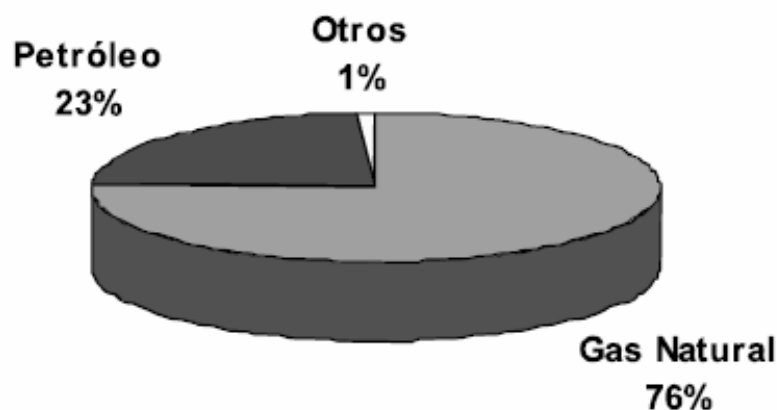


documento del trabajo, detallando su proceso, su explicación y ahondando en las ventajas e inconvenientes que cada uno presenta.

### ***2.1. Generación de hidrógeno a partir de combustibles fósiles***

Hablaremos en primer lugar de este tipo de generación por una razón tan obvia como demoledora: son los procesos más extendidos y que más se utilizan. Ello nos debería hacer incluir aquí una reflexión acerca de que si estamos desarrollando o intentando desarrollar una economía de hidrógeno basada en energías renovables, sería lógico empezar bien los cimientos de la nueva construcción que nos ocupa, produciendo hidrógeno de manera limpia.

Ahora bien, ya que los combustibles fósiles como el petróleo, gas natural o carbón contienen altos porcentajes de hidrógeno y todo el sistema energético mundial está basado en ellos, era de esperar que esto ocurriera e incluso siga ocurriendo a priori mientras se establecen las infraestructuras energéticas necesarias que harían posible otras cotas de producción.



**Figura 2.1** Producción actual de hidrógeno a partir de fuentes energéticas



El reformado con vapor de agua del gas natural representa alrededor de las tres cuartas partes de la producción total de hidrógeno. El proceso se basa en la reacción del vapor de agua y el metano a alta temperatura sobre un catalizador.

Las ventajas del uso del gas natural frente a otros hidrocarburos en la producción del hidrógeno son la elevada relación atómica (cuatro átomos de hidrógeno por cada uno de carbono) lo que implica una mayor cantidad de hidrógeno molecular producido por átomo de carbono y una menor cantidad de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , producido por átomo de carbono.

La gasificación a partir de coque de petróleo también ha sido considerada en las refinerías para la producción de hidrógeno para uso interno. El coque de petróleo es un producto residual de alto contenido en carbono no grafitico pero grafitizable. Normalmente, estas refinerías se ven forzadas a importar gas natural extra para producir el hidrógeno necesario y, además, el coque posee problemas logísticos y medioambientales.

Su utilización como materia prima en plantas de gasificación aportaría hidrógeno reduciendo el aporte extra de gas natural y solventando las dificultades derivadas de su eliminación.

El proceso para conseguir hidrógeno consiste en mezclar el coque de petróleo con agua aumentando su temperatura hasta unos 1.000 grados centígrados para lograr separar el hidrógeno y obtener un gas de síntesis (mezcla de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ) que se podría utilizar para generar electricidad. Así, evitamos el vertido de coque.

El tratamiento de combustible a partir del cual se genera el hidrógeno depende tanto del propio combustible como de la tecnología de la celda de combustible que va a alimentar o del sistema que fuere. Precisamente la tecnología de la celda determina qué condiciones son deseables y aceptables en el combustible procesado.

Los límites de contaminación dependen también de la tecnología de la celda de combustible y por lo tanto ayudan a determinar los procesos de limpieza específicos que se requieren.

Como los componentes y diseño de un subsistema de procesamiento de combustible dependen del tipo de combustible de entrada, a continuación se verán los distintos tratamientos en función del combustible que se procese. Para este fin, los procesos de limpieza y preparación del combustible se consideran parte de la sección de

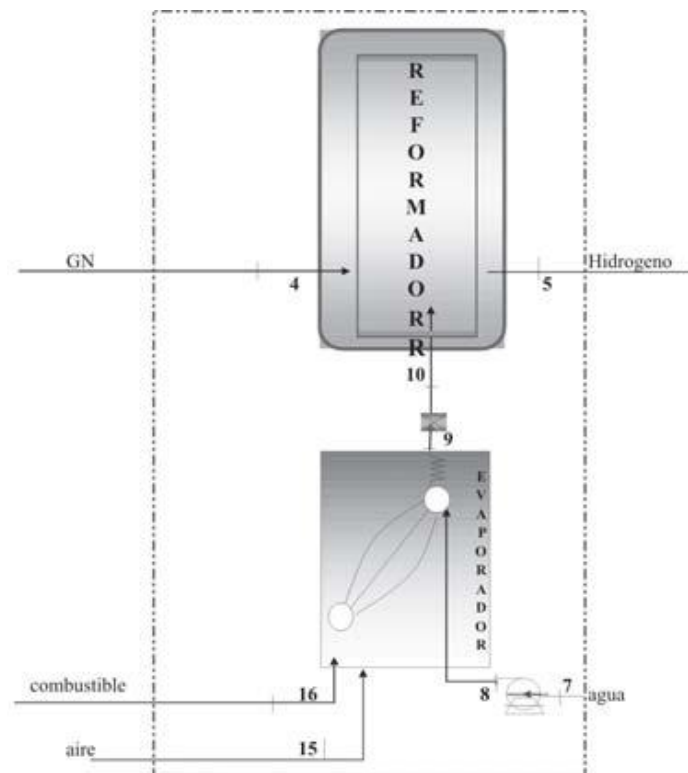


procesamiento del combustible. Cuando se suministra hidrógeno directamente a la celda de combustible, como puede ser el caso en sistemas de transporte impulsados por PEM (membrana polimérica) o AFC (alcalina), la sección de procesamiento de combustible no es mucho más que un sistema de suministro. Hay más tipos de celdas.

Sin embargo, veremos que en muchas aplicaciones prácticas, se necesita generar el hidrógeno a partir de otros combustibles y procesarlo para satisfacer los requerimientos del sistema.

### 2.1.1. Reformado de gas natural

El reformado de gas natural mediante vapor de agua es el método más barato y extendido de obtención de hidrógeno. Este proceso está basado en la reacción del metano con el vapor de agua a alta temperatura sobre un lecho de catalizador. Se representa esquemáticamente el proceso en la figura siguiente:





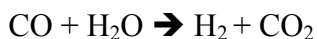
**Figura 2.2** Esquema básico de un reformador

El reformador es el principal dispositivo para la conversión de gas natural GN en hidrógeno H<sub>2</sub> por un mecanismo de reacción en dos pasos. Esquemáticamente se presenta por dos secciones, la de reforma propiamente dicha, y la sección de intercambio. En presencia de un catalizador, cuando el gas natural reacciona endotérmicamente con vapor de agua produce hidrógeno y como subproducto una mezcla gaseosa de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> y monóxido de carbono CO en un alto porcentaje.

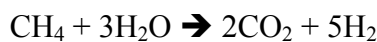
En la sección primaria del reformador de gas natural se convierte esencialmente en hidrógeno H<sub>2</sub> con la generación de CO e H<sub>2</sub>, indicada por la siguiente ecuación:



El monóxido de carbono, CO, es nocivo para la celda y debe removerse. Una de las técnicas más utilizadas es la de intercambio agua-gas, por la cual el CO se transforma en CO<sub>2</sub>. En la sección secundaria se convierte CO en CO<sub>2</sub> con la producción extra de hidrógeno, llevada a cabo mediante un catalizador de níquel a alta temperatura, dada por la ecuación:



La reacción global del sistema quedará de la siguiente manera:

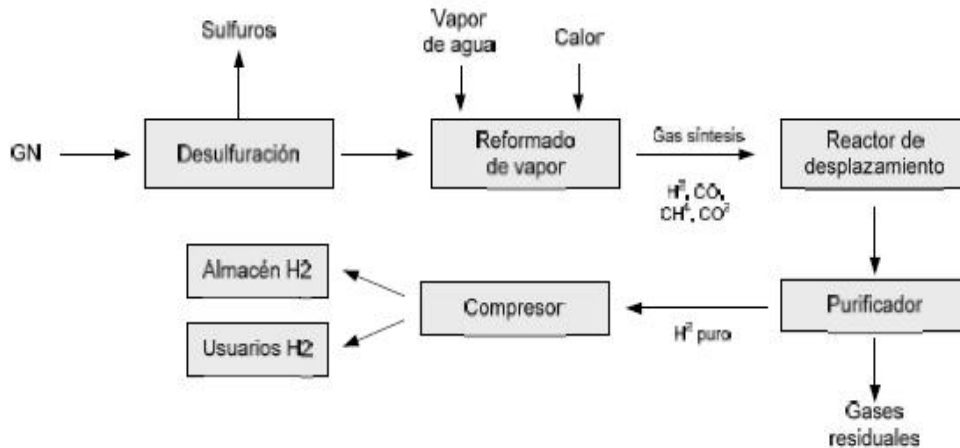


El proceso está termodinámicamente favorecido a temperaturas altas en el rango entre 900°C y 1000°C. Sin embargo, el uso de catalizadores permite reducir este rango. La presión también tiene efecto sobre el proceso de reforma, desfavoreciendo el proceso a medida que la presión aumenta. La eficiencia global de conversión dependerá



de la conversión química en la reacción, que es afectada pues por la temperatura y presión de operación.

Por tanto, caracterizando un poco más las partes del proceso, podríamos ilustrar la siguiente figura en la que se ven las distintas partes del proceso, que pasaremos a explicar más detalladamente en los sucesivos subapartados.



**Figura 2.3** Esquema general de reformado de gas natural

### 2.1.1.1. Desulfuración

La hidrodesulfuración es un proceso destinado a eliminar el azufre (la cual es una impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo, gas natural o diversos combustibles fósiles después de someterlos a diversos procesos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado, o desintegración catalítica.

Este azufre se encuentra combinado formando componentes químicos que, de ser encontrados en los combustibles en un motor de combustión interna en el momento de la combustión, éste se corroería y al mismo tiempo, al ser expulsados los gases, contaminarían el ambiente.

El equivalente en la economía del hidrógeno, aparte de la extrapolación al motor de combustión interna de hidrógeno del cual hablaremos más adelante, se



encuentra en los gaseoductos de gas natural, los cuales contienen odorizantes que contienen azufre como mercaptanos, disulfuros u odorizantes comerciales para la detección de fugas. Como ni las pilas de combustible de baja temperatura ni los catalizadores de reformado toleran el azufre, éste debe ser eliminado.

El nivel de desulfuración depende de varios factores. Entre ellos, la naturaleza de la fracción de compuesto a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno...) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el  $H_2S$  debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

La desulfuración generalmente se logra con un eliminador de azufre de óxido de zinc y el posible uso de un hidrodesulfurador, si se requiriese. El eliminador de óxido de zinc permite eliminar los mercaptanos y disulfuros. No obstante, algunos odorizantes comerciales, como el tiofeno, requieren la adición de un hidrodesulfurador antes del lecho catalítico de óxido de zinc.

El hidrodesulfurador, en presencia de oxígeno, convertirá el tiofeno,  $C_4H_4S$ , en sulfuro de hidrógeno,  $H_2S$ , que se elimina fácilmente con el óxido de zinc.

El hidrógeno requerido para esa reacción se suministra reciclando una pequeña cantidad del obtenido en el reformado del gas natural. Aunque el reactor de óxido de zinc puede operar sobre un amplio rango de temperaturas, se alcanza un volumen mínimo de lecho a temperaturas de  $350^{\circ}C$  a  $400^{\circ}C$ .

Concluimos, pues, que hay que eliminar los restos de azufre y sus derivados para no dañar los componentes que posteriormente convertirán el hidrógeno, mediante combinaciones, en energía eléctrica o de otro tipo.

### **2.1.1.2. Generación de hidrógeno**

De todos los procesos posibles de producción los más comunes son los descritos a nivel de formulación en los apartados anteriores, que son el reformado de hidrocarburos con vapor y la oxidación parcial. El primero es de mayor aplicación en la

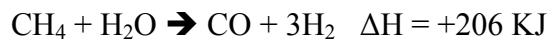


industria, pues el uso del gas natural tiene mayores ventajas que el uso de otros combustibles fósiles como por ejemplo el carbón. Estas ventajas pueden ser:

- Combustión sin cenizas
- Se transporta por gasoducto
- Economía de la materia prima
- Otras consideraciones...

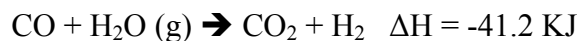
Ahora, más en concreto, se utiliza el siguiente proceso por etapas, ya comentado antes pero descrito en más profundidad:

- Reacción endotérmica catalizada entre el metano o gas natural con vapor de agua a alta temperatura (steam reforming – reformado por vapor) produciendo una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, llamada syngas o gas de síntesis. La mezcla gaseosa así obtenida es difícil de separar ya sea física o químicamente (es necesario enfriar hasta -205 °C antes de que el monóxido pueda condensar). La reacción es endotérmica y requiere un aporte calorífico externo.

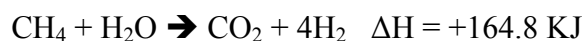


El calor requerido por la reacción a menudo se produce mediante la combustión de parte del gas natural de entrada (más del 25%) o por los gases residuales provenientes del sistema de purificación de hidrógeno. Se pueden variar las condiciones de la reacción para conseguir mayor o menor desplazamiento del equilibrio de reacción.

- Para aumentar el rendimiento y facilitar también la separación posterior, el monóxido de carbono resultante en la primera reacción se oxida a dióxido en una segunda reacción. Para ello, la mezcla es enfriada y se le inyecta vapor de agua de nuevo, esta vez sobre un catalizador de óxido de hierro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



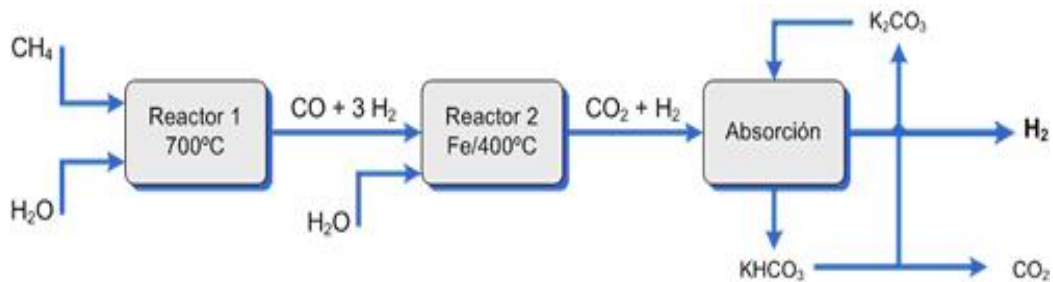
Así pues, la reacción global será:





El problema de separar el dióxido de carbono del hidrógeno es más sencillo. Hay varias formas de abordar la separación:

- Medios físicos: Una opción es enfriar la mezcla por debajo de la temperatura de condensación del CO<sub>2</sub> (-78 °C) muy diferente a la del H<sub>2</sub> (-253 °C). Económicamente viable mediante un servicio de frío en planta.
- Medios químicos: El CO<sub>2</sub> es un óxido ácido que reacciona con una disolución de carbonato potásico para dar el carbonato ácido de potasio. Calentando éste se puede regenerar el carbonato:

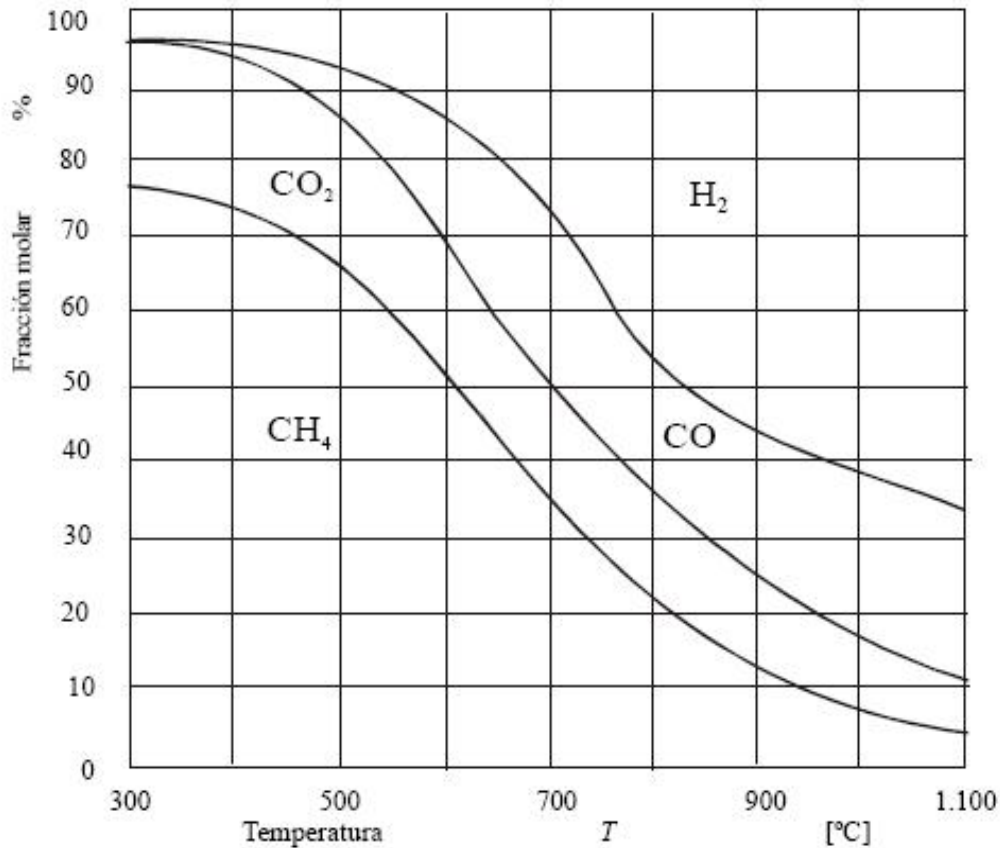


**Figura 2.4** Esquema de la separación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>

Una alternativa al metano es la utilización de cualquier otro hidrocarburo o incluso carbón (más abundante pero más costoso de transportar y se debe almacenar).

Los combustibles generalmente se reforman a temperaturas entre 760°C y 980°C. En el siguiente gráfico se representa el producto típico resultante del reformado de gas natural por vapor a distintas temperaturas dentro del reformador. Como puede apreciarse, en torno a los 800°C se encontraría el punto de compromiso entre la mayor generación posible de hidrógeno y el supuesto rendimiento del proceso, ya que a partir de dicha temperatura, se advierten síntomas de agotamiento en el proceso de conversión del gas natural.





**Tabla 2.1** Equilibrio entre componentes del gas reformado en función de la temperatura

El gas de síntesis puede llegar a contener entre el 16 y el 20 % de CO<sub>2</sub>, que hay que separar bien por mecanización (convertir el CO<sub>2</sub> a metano) u otros procesos de separación que ya se han comentado.

La eficiencia energética del proceso es del 75 al 80 % calculada como el poder calorífico superior del hidrógeno obtenido dividido por la energía introducida en el proceso.

Antes de terminar este apartado, hay que llamar la atención en este punto en el hecho de que este proceso produce unos siete kilogramos de CO<sub>2</sub> por kilogramo de hidrógeno, lo que hace necesario el desarrollo de otros métodos menos contaminantes y el uso de separadores de CO<sub>2</sub>.



### 2.1.1.3. Tecnologías

Actualmente se están siguiendo dos tendencias en el desarrollo de reformadores que son:

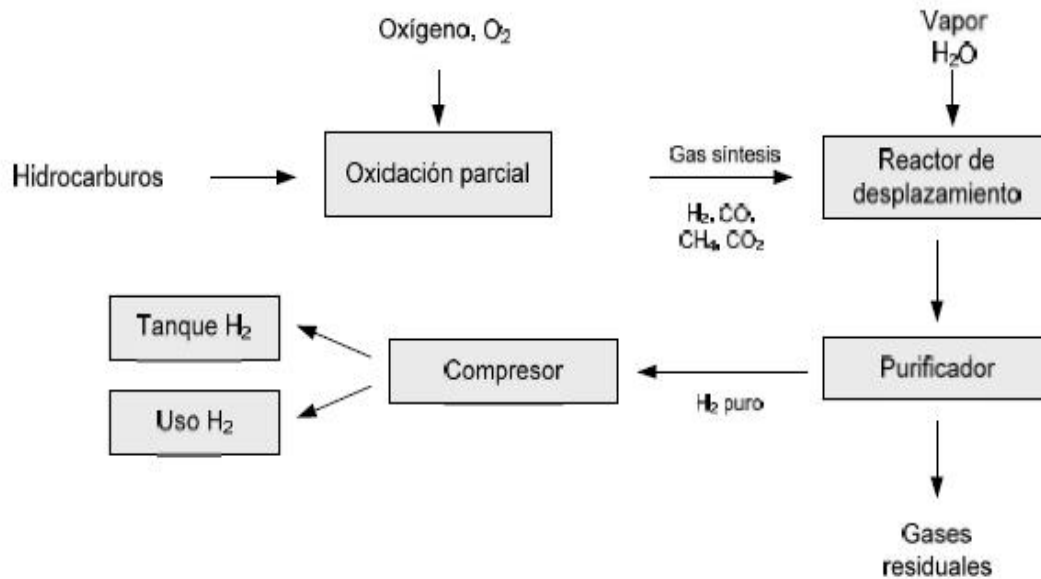
- Reformadores de gran tamaño (del orden de 60.000 m<sup>3</sup>N/H), para industria petroquímica
- Reformadores de pequeño tamaño (del orden de 50 a 500 m<sup>3</sup>N/H), para producción descentralizada (hidrogeneras, por ejemplo). Estos reformadores tienen un especial interés en la transición a la economía del hidrógeno ya que es más factible tener el gas natural accesible que transportar el hidrógeno a todos los lugares.

Además de gas natural, el reformado por vapor se puede usar en hidrocarburos ligeros como butano y propano. De hecho, con un catalizador especial, los reformadores por vapor también pueden reformar nafta (fracción del petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra aproximadamente entre 28 y 175°C).

### 2.1.2. Oxidación parcial de hidrocarburos

La oxidación parcial de hidrocarburos pesados puede realizarse en un reformador de oxidación parcial para la conversión de combustibles gaseosos, involucrando la adición de oxígeno y vapor de agua. Este sistema, sin embargo, no produce tanto hidrógeno como los reformadores por vapor. Por ejemplo, un reformador de oxidación parcial alimentado con metano obtendría sólo un 75 % del hidrógeno que se produciría con un reformador por vapor. Las cantidades de oxígeno y vapor de agua son controladas cuidadosamente para ajustar la velocidad de oxidación de los hidrocarburos.

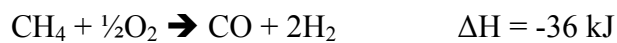
Por consiguiente de todo lo dicho, los reformadores de oxidación parcial generalmente se usan sólo con combustibles líquidos, que no son adecuados para los reformadores por vapor.



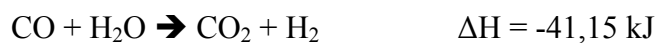
**Figura 2.6** Esquema general de oxidación parcial de hidrocarburos

### 2.1.2.1. Generación de hidrógeno

El reformado por oxidación parcial se clasifica en segundo lugar después de los reformadores por vapor con respecto a la producción de hidrógeno. Como ilustración, la reacción total de oxidación parcial (exotérmica) para el metano es:



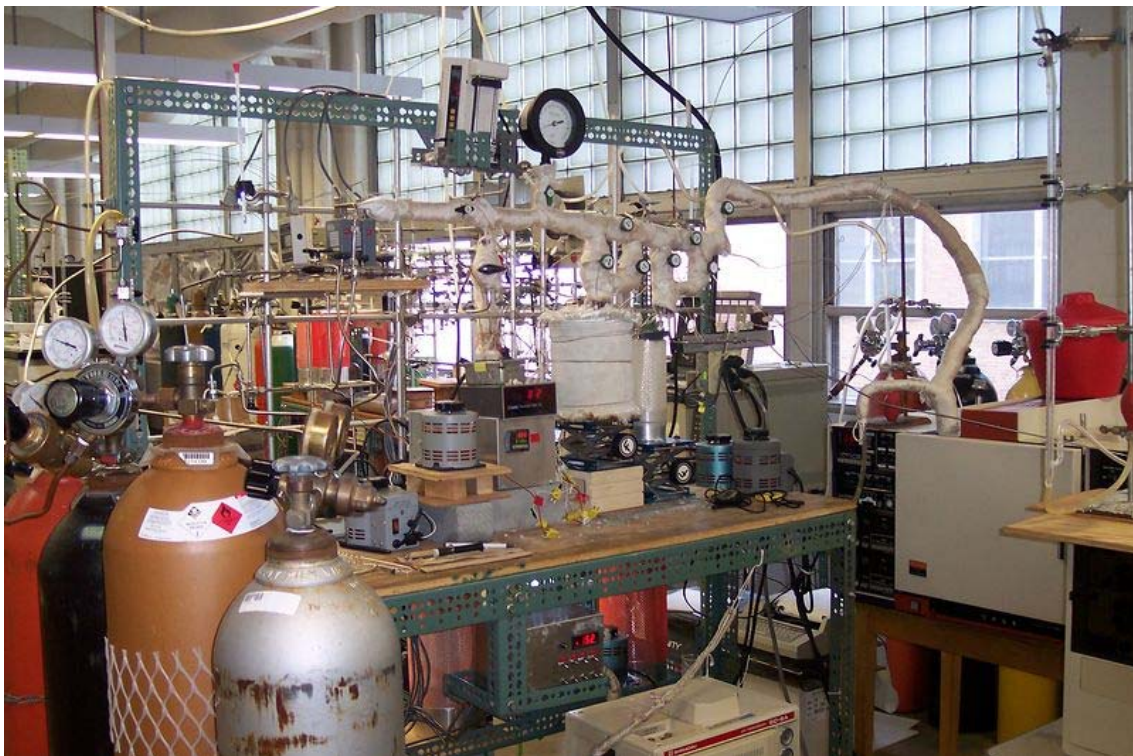
Oxidación subestequiométrica, esto es, debido a que la combustión del hidrocarburo es incompleta, realizándose con insuficiencia de oxígeno. La reacción es exotérmica, liberando energía. Se pueden variar las condiciones de la reacción para conseguir mayor o menor desplazamiento del equilibrio de reacción.





A esta reacción se le denomina ‘water gas shift’. Esta reacción está casi totalmente desplazada a la izquierda a estas temperaturas de trabajo, lo que implica que hay que enfriar el gas previamente. El proceso de separación es similar al caso del reformado.

El proceso total es a alta temperatura (1200 a 1500°C) y alta presión (20 a 90 bares), y en general no precisa de catalizadores debido a estas altas temperaturas.



**Figura 2.7** Reactor de oxidación parcial (Water Gas Shift Reactor)

La conversión del contenido de energía desde el combustible al hidrógeno es en torno al 70 o 80 % y el rendimiento energético es inferior al de reformado de vapor, debido principalmente a las elevadas temperaturas de reacción y las dificultades para aprovechar y recuperar ese calor.

El coste es potencialmente menor, pero no así para la purificación del gas.



### 2.1.2.1. Convertidor de desplazamiento y oxidante catalítico selectivo

La conversión del gas de síntesis se realiza a menudo en dos o más etapas cuando los niveles de CO son altos y se necesita eliminar a nivel de pocas ppm (partes por millón) para su uso en pilas. Una primera etapa de alta temperatura permite altas velocidades de reacción, mientras un convertidor de baja temperatura proporciona una mayor conversión.

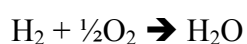
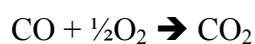
El vapor en exceso también se utiliza para incrementar la conversión de CO. Un reactor de desplazamiento de etapa única es capaz de convertir del 80 % al 95 % de CO. Como esta reacción es exotérmica, los sistemas de etapas múltiples deben tener intercambiadores de calor interetapas.

Las temperaturas de alimentación de estos convertidores de alta y baja temperatura están en el rango aproximado de 260°C a 370°C, y de 200°C a 260°C, respectivamente. La formación de hidrógeno se favorece con bajas temperaturas, pero no está afectada por la presión, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier.

Cuando se utiliza hidrógeno obtenido a partir de gas natural en un sistema de pila PAFC (pila de ácido fosfórico), el reformado debe someterse a una reacción del gas de síntesis a causa de los altos niveles de CO. Una pila PAFC puede tolerar del 1% al 2% de CO antes de que tenga un efecto adverso en el rendimiento de la celda por envenenamiento del catalizador.

Cuando el hidrógeno se usa en un sistema de pila PEMFC (pila de combustible con membrana polimérica), debe pasar a través de un oxidante catalítico selectivo de CO, incluso después de la conversión en un reactor de desplazamiento. Generalmente, una PEMFC puede tolerar un nivel de CO de sólo 50 ppm. Se está trabajando para aumentar el nivel de tolerancia del CO en una PEMFC.

Al menos dos reacciones simultáneas en competencia pueden producirse en el oxidante catalítico selectivo:





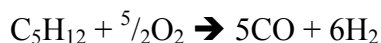
La selectividad de estas reacciones depende del catalizador y determina la cantidad de oxígeno requerido.

### 2.1.3. Procesamiento de combustibles líquidos

Además de la posibilidad de reformar gas natural y distintos hidrocarburos, también se pueden reformar combustibles líquidos, tales como destilado, nafta, gasóleo y fuel-óleo pesado, utilizando los mismos reformadores de oxidación parcial que se utilizan para los hidrocarburos.

Todos los reactores de oxidación parcial comerciales emplean la oxidación parcial no catalítica de la corriente de alimentación por oxígeno en presencia de vapor, con unas temperaturas de llama de aproximadamente 1.300 a 1.500°C.

Veamos la reacción resultante de oxidación parcial para un ejemplo concreto, el pentano:



Dicha reacción química es exotérmica e independiente de la presión en términos generales, aunque el proceso se realiza normalmente a 20 o 40 atmósferas para abaratar el equipo, ya que así el volumen requerido para llevar a cabo la reacción es mucho menor, requiriendo la instalación dimensiones más pequeñas.

El CO contenido en el reformado ha de ser convertido con un convertidor de desplazamiento o un convertidor catalítico selectivo, como para el caso de combustible gaseoso, dependiendo de la celda de combustible concreta que se esté alimentando.

### 2.1.4. Procesamiento de carbón

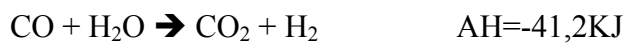
Mención aparte merece el uso del carbón para la producción de hidrógeno, ya que éste ha sido un método muy común durante al menos un siglo. De hecho, es el método más antiguo de producción de hidrógeno. Fundamentalmente, tanto los hornos



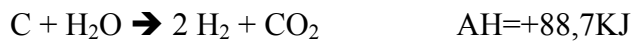
como las plantas de gasificación de carbón convierten el hidrógeno contenido en las moléculas de agua por reacción a elevadas temperaturas sobre el carbono.

Básicamente la reacción consiste en tratar el carbón con vapor de agua y oxígeno a altas temperaturas para obtener un gas sintético constituido principalmente por H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>.

Así, las reacciones químicas que se producen son:



Dando como reacción global:



Hoy día existen numerosos sistemas de gasificación de carbón disponibles. Éstos pueden clasificarse en tres grupos básicos de manera bastante razonable, sencilla y en definitiva simple. Todos ellos utilizan vapor, y aire u oxígeno para oxidar parcialmente el carbón, desde un producto gaseoso:

- Los gasificadores de lecho fijo es la tecnología más antigua y de la que se tiene más experiencia. Producen un gas de baja temperatura (425°C a 650°C) que contiene productos volátiles como metano y etano, y una corriente líquida de hidrocarburos que contiene nafta, alquitrán, aceites pesados y fenoles.

- Los gasificadores de lecho de arrastre producen un producto gaseoso a alta temperatura (>1260°C), el cual elimina esencialmente los productos líquidos de la corriente de salida. De hecho, el producto gaseoso del lecho de arrastre está compuesto casi en su totalidad de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

- El producto gaseoso del gasificador de lecho fluidizado se encuentra entre estos otros dos tipos de reactores en cuanto a composición y temperatura (925°C a 1040°C).

El calor requerido para la gasificación se suministra esencialmente por la oxidación parcial del carbón. Esto es debido a que, globalmente, las reacciones de



gasificación son exotérmicas, por lo que a menudo se agregan calderas de recuperación de calor a la salida del gasificador.

La temperatura y, en consecuencia, la composición del producto gaseoso depende de la cantidad de oxidante y vapor, así como del diseño del reactor que utiliza cada proceso de gasificación. Generalmente los gasificadores producen contaminantes que deben ser eliminados antes de que el gas de síntesis entre en el ánodo de la celda de combustible.

Estos contaminantes incluyen  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$ , partículas y alquitranes, aceites y fenoles. Los niveles de contaminantes dependen tanto de la composición del combustible como del gasificador empleado.

Después del procesamiento del carbón, es necesario llevar a cabo dos etapas más para lograr que el mismo sea eficiente y de calidad. A continuación las explicamos en profundidad.

#### **2.1.4.1. Limpieza del gas de síntesis**

Existen dos tipos de limpieza que se pueden utilizar para eliminar las impurezas sulfurosas: sistemas de limpieza de gas en frío y en caliente.

- La tecnología de limpieza de gas en frío es comercial, ha sido probada durante muchos años y permite diversas alternativas de diseño del sistema.
- La tecnología de limpieza de gas en caliente está todavía en desarrollo y probablemente necesite combinarse con sistemas de limpieza de baja temperatura para eliminar las impurezas exentas de azufre.

Un proceso típico de limpieza de gas en frío en un gasificador de lecho de arrastre podría incluir los siguientes subprocesos: intercambio de calor (intercambio de calor regenerativo y generación de vapor), eliminación de partículas (ciclones y depurador de partículas), reactor de hidrólisis del  $COS$ , depurador de amoníaco, depuradores de gas ácido ( $H_2S$ ), recuperación de azufre (proceso Claus) y eliminadores de azufre (lechos de óxido de zinc).

Todos estos sistemas de limpieza aumentan la complejidad y coste del sistema, al tiempo que disminuyen la eficiencia y fiabilidad. Además, algunos de estos sistemas





requieren temperaturas que necesitan la adición de algunos intercambiadores de calor o enfriadores de contacto directo.

Así, los sistemas de gasificación con limpieza de gas en frío frecuentemente llegan a ser un entramado de intercambiadores de calor y sistemas de limpieza.

#### **2.1.4.2. Purificación de hidrógeno**

Finalmente existen básicamente tres tecnologías de purificación de hidrógeno tras el lavado de gases que son:

- Adsorción: PSA (Pressure Swing Adsorption). Adsorción de las moléculas de mayor tamaño (CO, CO<sub>2</sub>) a alta presión y desorción a baja presión.

Es el método más usado para purificar el gas de síntesis para obtener H<sub>2</sub> puro. Sin embargo, no es selectivo a la hora de separar el CO<sub>2</sub> del resto de gases purgados, por lo que para separarlo sería necesaria una unidad PSA adicional previa a la separación del H<sub>2</sub>. Los ciclos de separación del proceso PSA se componen básicamente de dos pasos: adsorción, extrayéndose selectivamente de la corriente las especies más adsorbibles, y regeneración, o desorción de dichas especies del adsorbente para poder reutilizarlo en el siguiente ciclo de adsorción. La regeneración del adsorbente se puede realizar por disminución de presión o por purga con un gas poco adsorbible.

- Permeación: uso de polímeros y membranas. Adsorción de las moléculas de mayor tamaño (CO, CO<sub>2</sub>) a alta presión y desorción a baja presión.

- Destilación criogénica. Se basa en los diferentes puntos de ebullición del H<sub>2</sub> y del CO (-252,8°C y -191,5°C a 1 atm, respectivamente)

#### **2.1.5. Reformado autotérmico**

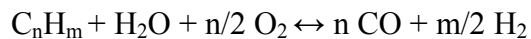
El reformado autotérmico incluye etapas del reformado con vapor de agua y de la oxidación parcial, y se utiliza con algunos hidrocarburos pesados. Después de la etapa de reformado, se necesita purificar el gas resultante para eliminar el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y otros subproductos no deseados. La complejidad del proceso de purificación depende de la técnica de reformado utilizada y de la aplicación final del



hidrógeno producido. También se han desarrollado pequeños reformadores para la producción del hidrógeno in situ, por ejemplo para aplicaciones en transporte.

El proceso de reformado autotérmico se lleva a cabo en un reactor a presión con un lecho de catalizador, por el que se hace pasar la mezcla de gas y vapor de agua junto con oxígeno de origen criogénico o, cuando se produce gas de síntesis para la fabricación de amoníaco, aire comprimido. La combustión de parte del gas con el oxígeno proporciona el calor necesario para las reacciones de reformado.

El reformado autotérmico es una combinación de la oxidación parcial y la de reformado por vapor. La temperatura se regula usando el calor que genera la combustión como fuente de energía en la reacción de reformado con vapor de agua.



En el reformado autotérmico, el hidrocarburo reacciona con el vapor de agua y con el aire para producir un gas rico en hidrógeno. Las reacciones de reformado por vapor y de oxidación parcial, tienen lugar de forma conjunta. Con la correcta combinación de alimentación de entrada (fuel, aire y vapor), el calor de reacción de la oxidación parcial es suficiente para que se dé la reacción de reformado por vapor.

Como ocurre en los otros métodos de reformado, se hace necesario un reactor WGS (Water Gas Shift) y una etapa de purificación de la corriente de hidrógeno para eliminar los óxidos de carbono.

Los reformadores autotérmicos típicos emplean un lecho catalizador de metales nobles y operan en un rango de temperaturas que oscila entre 800°C y los 1300°C. Comparándolos con los reformadores por vapor, la ventaja de operar a tan elevadas temperaturas hace que los sulfuros del fuel no sean tan venenosos para el catalizador. Aún así, debido al elevado contenido en azufre del queroseno (400-600 ppm) la desulfuración previa del combustible sigue siendo necesaria ya que no existe ningún catalizador para este método capaz de soportar estos niveles de contaminación sin envenenarse. Otra ventaja de este método de obtención es que los tiempos de respuesta son menores que los del reformado por vapor.

Como los sulfuros actúan como elementos tóxicos en la pila de combustible es necesario poner unidades de desulfuración aguas arriba de la corriente de entrada de la alimentación de la pila.



Por otro lado, también se ha dedicado recursos a investigar catalizadores que permitan el reformado de alimentaciones que contengan sulfuros. Desde la Universidad de Notre Dame se propone el uso de catalizadores de perovskita.

Los inconvenientes que presenta este método tienen que ver, el primero de ellos, con el tamaño de todo el equipo en conjunto. Al llevar asociado un sistema de recuperación del calor, el equipo es muy grande y costoso. Por otra parte, es difícil vaporizar la alimentación si es de hidrocarburos pesado, y que pase de forma uniforme sobre todo el lecho catalizador.

Este método presenta la ventaja de que al no ser necesario un aporte de calor al sistema el coste de funcionamiento y operación se reduce considerablemente frente a los otros sistemas de reformado.

Aún así, pese a todos los inconvenientes que van surgiendo en esta modalidad de producción de hidrógeno, el reformado autotérmico es una de las tecnologías que más se están estudiando en los últimos tiempos para la producción in situ de hidrógeno para aplicaciones móviles, puesto que combina las ventajas e inconvenientes del reformado con vapor y la oxidación parcial.

### **2.1.6. Procesamiento de otros combustibles fósiles**

En los sistemas de celdas de combustible se puede utilizar para la obtención de hidrógeno otros combustibles sólidos además del carbón. Por ejemplo, la biomasa y los gases de residuos orgánicos se pueden integrar en un sistema de celdas de combustible siempre que el producto gaseoso sea procesado para satisfacer los requerimientos del sistema.

Los sistemas resultantes serían muy similares al sistema del gas de carbón con los sistemas de gasificación y limpieza apropiados. Sin embargo, como los productos gaseosos de la biomasa pueden tener unos contenidos en azufre muy bajos, los sistemas de limpieza de ácido pueden consistir simplemente en grandes eliminadores de azufre.

En el próximo apartado se analiza en detalle la producción de hidrógeno a partir de biomasa, ya que la biomasa es una fuente de energía renovable.



## ***2.2. Generación de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables***

La obtención del hidrógeno a partir de la energía convencional es ampliamente utilizada a escala industrial, pero es evidente el alto precio ecológico que ello trae consigo debido a la emisión intensiva de los gases derivados de la combustión que, además de ser nocivos para los seres vivos, influyen en el calentamiento global de la biosfera como consecuencia del efecto invernadero artificial.

Por este motivo son muy numerosos las distintas tecnologías y los distintos proyectos demostrativos de producción de hidrógeno a partir de energías limpias que se han desarrollado. Aunque en el cómputo global de producción de hidrógeno a gran escala, la generación de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables, en suma, no constituya un porcentaje significativo, se debe hablar del mismo. Las razones son obvias: sus implicaciones, su proyección, su futura explotación y sus miles de posibilidades tan beneficiosas. Entre ellas, la maravillosa posibilidad de almacenar, en forma de energía electroquímica, la energía procedente del sol, del viento o de otras fuentes renovables. Con ello se conseguiría subsanar uno de los principales obstáculos para el aprovechamiento de las energías renovables más extendidas: su carácter intermitente, del que hablaremos largo y tendido más adelante para entender en profundidad el problema que abarcamos, sobretodo en el campo de la energía eólica.

Así, la Asociación Canadiense para las energías renovables sostiene que, sólo cuando una energía proveniente de una fuente renovable es usada para la electrolisis u otro proceso que no consuma ningún combustible fósil, sólo en ese instante, podremos considerar el hidrógeno como un vector energético renovable, sostenible y limpio. Otras asociaciones, como la Asociación Nacional del Hidrógeno de Estados Unidos afirma que hoy día, el reformado de gas natural para la obtención de hidrógeno es el proceso más económico, y que con décadas, el hidrógeno producido a partir de biomasa, energía solar y eólica serán las más abundantes, innovadoras y renovables maneras en las que basar nuestro sistema energético. De la misma forma, la Asociación Europea de Energía Eólica advierte que la percepción de que el hidrógeno y las pilas de combustible son inherentemente limpias y no contaminantes no es cierta, ya que el hidrógeno es tan



limpio como las energías usadas para su generación, aclarando que hoy en día el 98 % del hidrógeno producido proviene de combustibles fósiles. Continúa aconsejando construir una gran base de generación de energías renovables de uso compartido (consumo y generación de hidrógeno) para poder compatibilizar esta nueva visión del sistema energético global.

## 2.2.1. Producción de hidrógeno mediante procesos electrolíticos

### 2.2.1.1. Introducción a los procesos electrolíticos

Los sistemas electrolíticos, donde la reacción química está provocada por una corriente eléctrica continua, son la base de procesos importantes como la electrolisis de la sal, obtención del aluminio, metalotécnia, etc. Emplean la energía más cara y equipos complejos, pero como contrapartida el rendimiento es muy grande y, por otra parte, es factible rentabilizar reacciones difíciles de realizar de otro modo. El consumo electroquímico en España supera el 5% de la producción eléctrica total. Los reactores, llamados electrolizadores, constan de una cuba, electrodos, tabique y circuito eléctrico.





### **Figura 2.8** Electrolizador

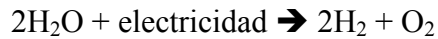
La reacción se produce en la interfase metal-electrolito, y el diafragma o la membrana permiten la migración iónica, pero evitan si es preciso el contacto y la contaminación de los productos. El conductor electrolítico, que puede consistir en una disolución iónica o fundido, se cierra mediante conductores metálicos externos. Los materiales de los electrodos y construcción del equipo son muy variados dependiendo de la aplicación, y una instalación industrial puede constar de baterías con gran número de electrolizadores en serie o en paralelo. Respecto al voltaje, la tensión reversible representa el potencial termodinámico mínimo o teórico de la reacción, que puede evaluarse a partir de la energía libre, que depende a su vez de la temperatura y concentración. A ésta se añade la sobretensión electródica debida a la fuerza contraelectromotriz de polarización de los elementos galvánicos en las interfases anódica y catódica (doble capa y gas). Tienen relación directa con la cinética electroquímica (reacción en la superficie y aporte de reactivos por difusión, convección y migración), y depende de condiciones operativas y factores de diseño, como la agitación, composición, geometría, etc. En cuanto a la caída óhmica, está asociada a la resistencia eléctrica del sistema, con las contribuciones del electrolito y el tabique (puede incluirse la caída en el metal y el burbujeo). La resistividad depende de la naturaleza de los iones, concentración y temperatura (electrolito), mientras en el tabique es inversamente proporcional a la porosidad, consecuentemente con su función separadora. En cuanto a los espesores, deben ser lo menores posibles, sin que lleguen a provocar contaminación mutua ni dificultar el desprendimiento de burbujas.

El rendimiento electroquímico de un electrolizador se define como el cociente entre el potencial termodinámico y la tensión real del mismo. Debe trabajarse con la mínima densidad de corriente compatible con la producción; tendiendo a minimizar la intensidad con mayores tiempos de operación, junto con la máxima superficie electrónica factible de acuerdo con el aumento del coste del equipo (amortización por unidad de producto).

#### **2.2.1.2. Electrólisis para la producción de hidrógeno**

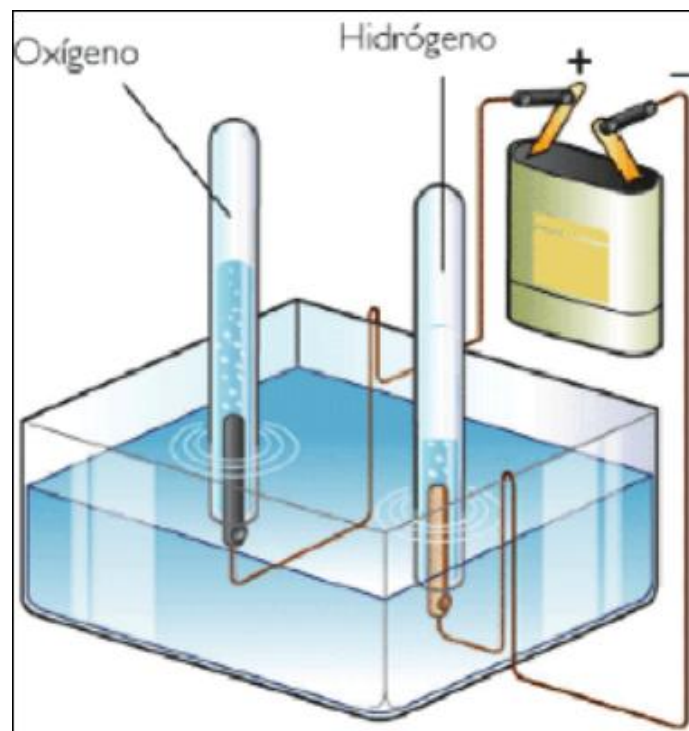


La electrólisis es un proceso electroquímico en el cual a partir de agua y electricidad se obtiene hidrógeno y oxígeno.



La electrólisis es un método que permite la producción de hidrógeno de manera limpia, siempre y cuando la energía que se utilice para el proceso provenga de fuentes renovables. Sin embargo, tiene un coste energético elevado el conseguir un buen flujo de producción de hidrógeno.

Los métodos de obtención de hidrógeno vía electrólisis se basan en la disociación de la molécula de agua con un aporte externo de energía eléctrica. Una celda sencilla que podemos emplear para descomponer el agua es la que se representa a continuación en el dibujo:



**Figura 2.9** Proceso de electrólisis

La descomposición electroquímica del agua o electrólisis se usa extensivamente para la producción industrial de grandes volúmenes de hidrógeno.



Consiste en hacer reaccionar sus iones en electrodos polarizados, utilizando corriente continua, obteniéndose como resultado en la zona catódica hidrógeno molecular en estado gaseoso y en la anódica oxígeno en iguales condiciones.

La electrolisis se da en un electrolito, una solución acuosa o de sales fundidas, que permite la transferencia de iones entre los electrodos pero no el paso de electrones (es dieléctrico). Aspecto muy importante para que hacer al agua conductora. Dependiendo del tipo de electrolito se requiere de una membrana separadora que impida que el H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> producidos se recombinen de nuevo. El fundamento de las reacciones electroquímicas que se producen en los electrolizadores se podría resumir de la siguiente manera:

- Cuando una corriente eléctrica pasa a su través disocia el enlace químico del agua.
- Se generan un ión positivo y otro negativo.
- Los iones positivos y negativos atraviesan el electrolito en sentidos opuestos, en dirección al cátodo y ánodo, respectivamente.
- En contacto con el electrodo los iones positivos se reducen en el cátodo y los negativos se oxidan en el ánodo formándose las moléculas del gas.

El voltaje necesario para descomponer la molécula del agua está relacionado, como bien hemos explicado antes, con la energía libre de Gibbs. Mediante la siguiente expresión podremos analizar su estudio:

$$\Delta G = F \cdot n \cdot E_{rev}$$

En el que:

- $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs, 237 kJ/mol
- F es la constante de Faraday, de valor 96.495 A s/mol
- n es el número de electrones intercambiados, en este caso 2
- $E_{rev}$  es el potencial de descomposición ideal

Si despejamos  $E_{rev}$  de la ecuación anterior y se opera, se obtiene  $E_{rev}=1,228V$

Este potencial hace referencia a un proceso reversible, pero en un caso real, se ha de cumplir el segundo principio de la termodinámica sobre el aumento de la entropía





del universo, y es necesario suministrar el denominado “potencial térmico”, que para este caso, recopilando de tablas tiene un valor de 0,225 voltios.

Si se suman los dos términos de potencial, el potencial reversible con el potencial térmico, se obtiene que el potencial mínimo teórico del agua en condiciones estándar es de 1,48 voltios, es decir, por debajo de ese potencial de celda no se produce la descomposición del agua, y para que se produzca es necesario aplicar un potencial superior al teórico que dependerá de múltiples factores como pueden ser el material de los electrodos, la temperatura de la celda, etc.

Los electrolizadores son dispositivos que requieren poco mantenimiento al no tener partes móviles y son bastante silenciosos. Además, su rendimiento es bueno.

El principal problema de la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición electroquímica del agua es el alto costo energético, por lo que se precisa contar con fuentes primarias accesibles, de bajo costo y preferiblemente no fósil.

Si hiciéramos una comparativa del consumo energético por unidad de volumen para distintos procesos ya analizados, apreciaríamos el elevado consumo energético para el caso de la electrólisis (242.000 kJ/mol), pero hay que tener en cuenta que el combustible de partida en este caso es agua, que no tiene ningún contenido energético, a diferencia de los combustibles fósiles, ya que por ejemplo en el caso del hidrógeno producido por reformado de gas natural el 80 % del contenido energético del hidrógeno, se produce del contenido energético del combustible de partida que en este caso es el gas natural.

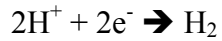
Actualmente existen tres tipos de electrolizadores comerciales. Dos de ellos implican la utilización de una disolución acuosa de hidróxido de potasio (KOH), la cual es usada por su elevada conductividad, y son conocidos como electrolizadores alcalinos. Estos a su vez pueden ser tanto unipolares como bipolares. En el unipolar los electrodos están conectados en paralelo, mientras que en los bipolares se conectan en serie y son más compactas.

El tercer tipo de electrolizador son los poliméricos, Solid Polymer Electrolyte (SPE), en este caso el electrolito es una membrana iónica conductora, la cual permite a los iones  $H^+$  (protones) ir desde el ánodo al cátodo, donde se forma el hidrógeno, mientras que en el ánodo se forma el oxígeno.

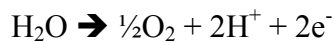


En el caso de los electrolizadores poliméricos las reacciones que tienen lugar son:

Producción de hidrógeno en el cátodo:

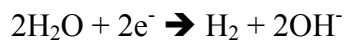


Producción de oxígeno en el ánodo:

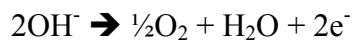


Mientras que las reacciones que se dan en un electrolizador alcalino son:

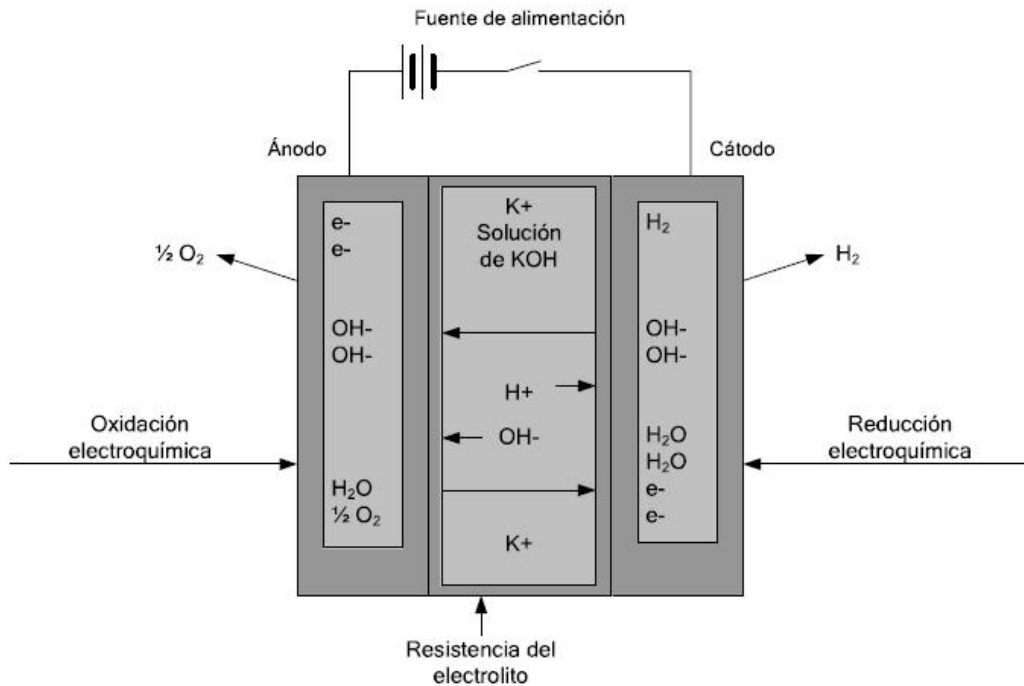
Producción de hidrógeno en el cátodo:



Producción de oxígeno en el ánodo:



En la siguiente figura se puede ver un esquema de funcionamiento de un electrolizador, en este caso de tecnología alcalina con electrolito de potasio (KOH)



**Figura 2.10** Funcionamiento de un electrolizador tipo KOH

Los electrolizadores más grandes se sitúan en el rango de los cientos de kilovatios, muy alejados de una central de generación de electricidad de tamaño típico, las cuales están por encima de los megavatios.

Los electrolizadores más ampliamente utilizados son los alcalinos de tecnología bipolar. Los electrolizadores poliméricos se perfilan como aplicación a pequeños nichos.



**Figura 2.11** Electrolizador de 5kW instalado en el Parque Tecnológico Walqa

#### **2.2.1.2.1 Electrólisis del agua a altas temperaturas**

En el año 2004 unos investigadores del laboratorio federal de investigación nuclear, Inell, y la empresa de ingeniería Ceramatec Inc. explicaron en rueda de prensa haber descubierto una forma de producir hidrógeno por electrólisis a partir de agua a alta temperatura. En lugar de usar la electrólisis convencional para separar el hidrógeno del agua, el mismo procedimiento a altas temperaturas (como las que se registran en el vapor de agua procedente de la refrigeración de un reactor nuclear) permite obtener más hidrógeno, explicaron los científicos.

La tasa de conversión del agua asciende a un 45 ó 50 por ciento a alta temperatura en comparación con el 30 por ciento, aproximadamente, en una electrólisis convencional, indicaron los científicos. La electrólisis consiste en hacer pasar corriente eléctrica en el agua.



Afirmaron que era una innovación crucial en la primera etapa del proceso que permitirá producir hidrógeno a partir de agua y no de carbón. Así mismo, también se expresó la idea de que esta técnica de producción de hidrógeno debería ser económicamente rentable y además limpia con el medio ambiente. Sin embargo, este proyecto necesita la construcción de una nueva generación de reactores nucleares, hecho que coincide con que Estados Unidos haya dejado de construir los convencionales desde hace varios años.

Para que el hidrógeno pueda convertirse en la principal fuente de energía, reemplazando a los hidrocarburos, hay que superar primero varios obstáculos económicos, técnicos y medioambientales, según los expertos del sector.

#### **2.2.1.2.2 Otros usos paralelos a la electrolisis del agua**

El hidrógeno producido por la electrolisis del agua puede ser luego almacenado con un compresor o consumido por un quemador. Recordemos que en la electrolisis del agua también se obtiene oxígeno gaseoso, por lo que es un proceso de alto rendimiento que aprovecha totalmente la materia prima.

Algo que también se llega a evaluar a la hora de hablar del proceso que nos trae entre manos, es la utilización de carburo de calcio, el cual al mezclarse con agua produce acetileno. Este gas es inflamable y de hecho se ha utilizado como combustible por siglos. En las minas, antes de que se inventaran los sistemas eléctricos con los que contamos actualmente, se utilizaban lámparas a base de carburo de calcio y acetileno. En la vida diaria de la actualidad el acetileno es conocido como gas utilizado en equipos de soldadura debido a las elevadas temperaturas (hasta 3.000°C) que alcanzan las mezclas de acetileno y oxígeno en su combustión. También se usa en la generación de distintos disolventes y plásticos, aunque va perdiendo relevancia en los últimos años debido a su elevado coste energético en su generación tradicional.



**Figura 2.12** Lámpara de acetileno

Una caída de agua puede proveer de fuerza motriz para un generador eléctrico que active una cuba electrolítica. El agua puede emplearse como electrolito del que se obtendrá hidrógeno y oxígeno. Ambos son gases que pueden ser usados luego como combustibles. Estos combustibles se pueden quemar y con ello calentar agua para mover una turbina, que nos dará un excedente de electricidad.

Más fácil que encontrar una caída de agua es usar otras fuentes de energía como la solar o la eólica, pero no tendríamos un suministro constante y gratuito de agua.

El proceso de la electrolisis, si se lleva a cabo con cuidado también puede producir deuterio; el método para obtener agua pesada de esta forma se llama 'método de Lewis'. El deuterio se conoce también como hidrógeno pesado, al ser su masa atómica aproximadamente el doble de la del hidrógeno normal, aunque ambos tienen las mismas propiedades químicas. El hidrógeno del agua ordinaria contiene aproximadamente una parte por seis de deuterio. Este deuterio se puede concentrar por electrolisis, centrifugación y destilación fraccionada del hidrógeno líquido. El deuterio es estable y no es radioactivo. Se empleó como agente moderador en los primeros tipos de reactores nucleares y es, junto con el tritio, un componente esencial de las armas de fusión nuclear, también llamadas bombas de hidrógeno. El núcleo de los átomos de



deuterio, llamado deuterón, es muy útil para la investigación en el campo de la física, ya que puede ser acelerado fácilmente por ciclotrones y otros aparatos semejantes, utilizándose como proyectil atómico en la transmutación de elementos. El deuterio también tiene importantes aplicaciones en la investigación biológica y se usa como isótopo trazador en el estudio de los problemas del metabolismo.

### **2.2.1.2.3 Uso de energía eólica para producir hidrógeno**

La necesidad de almacenamiento eléctrico derivada de la naturaleza intermitente y aleatoria del viento se ha resuelto tradicionalmente con baterías y el apoyo de grupos electrógenos.

Sin embargo, los costos del sistema y los problemas técnicos asociados limitan el tamaño y capacidad de sistemas viables a potencias de menos de 10 kW aproximadamente. Si bien se han ensayado múltiples alternativas para la combinación eólica-diesel o diesel-batería en sistemas aislados hasta 4MW, el almacenamiento práctico con baterías tiene una duración muy limitada, mientras que la puesta en marcha de los grupos diesel convencionales presentan los habituales problemas de suministro de combustible, ruido, contaminación del aire y emisiones de carbono.

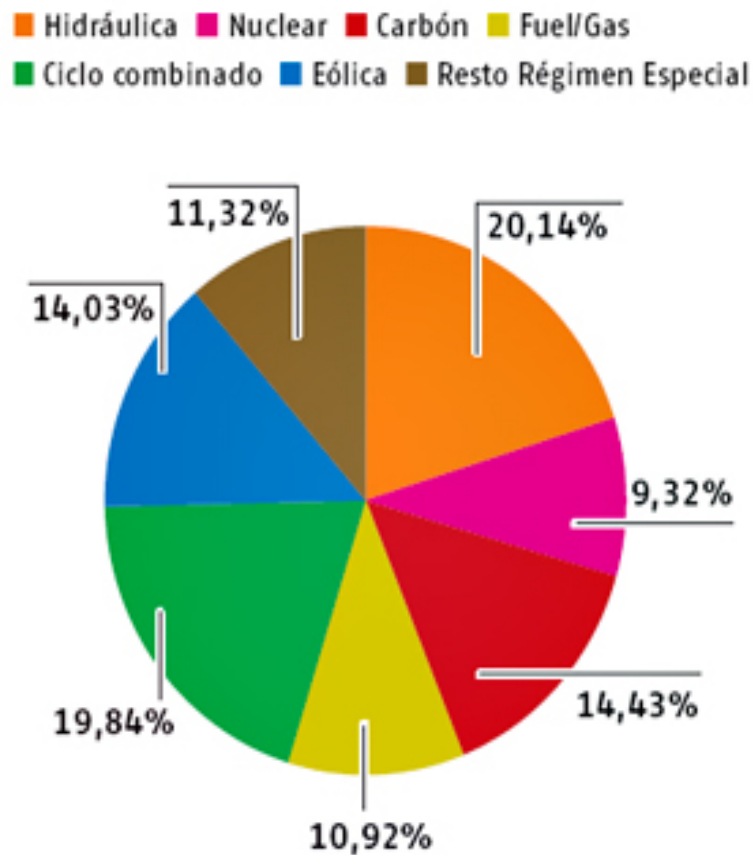
La combinación de almacenamiento de hidrógeno con su producción por medio de un electrolizador y su reconversión a electricidad mediante pilas de combustible es una de las tecnologías con más opciones de futuro, aplicable incluso a pequeña escala (sistemas aislados). A esto hay que añadir el abaratamiento y la mayor fiabilidad de la electrónica de potencia asociada, para la conversión de corriente continua a corriente alterna de red.

Primero, se tratará de explicar en profundidad a qué nos referimos cuando se habla de “la naturaleza intermitente” aplicada al plano energético que nos ocupa y que más aporte energético da a la red de suministro eléctrico, es decir, se hablará del problema referido a la energía eólica. Para ello, hablaremos primero del contexto actual de la energía eólica a nivel nacional, ya que para poder llegar a comprender la simbiosis existente entre la energía eólica y el hidrógeno, es necesario previamente entender el



contexto en el que se enmarca la energía eólica, y sobretodo entender el sistema energético nacional y las propias características intrínsecas de la energía eólica, que se van a exponer, ahora sí, a continuación.

Según la Agencia Internacional de la Energía, en diciembre de 2008 la distribución en potencia instalada en función de las fuentes de energía es la que se representa en la figura siguiente:



**Figura 2.13** Reparto de la potencia instalada por tecnologías en España (fuente: International Energy Agency)

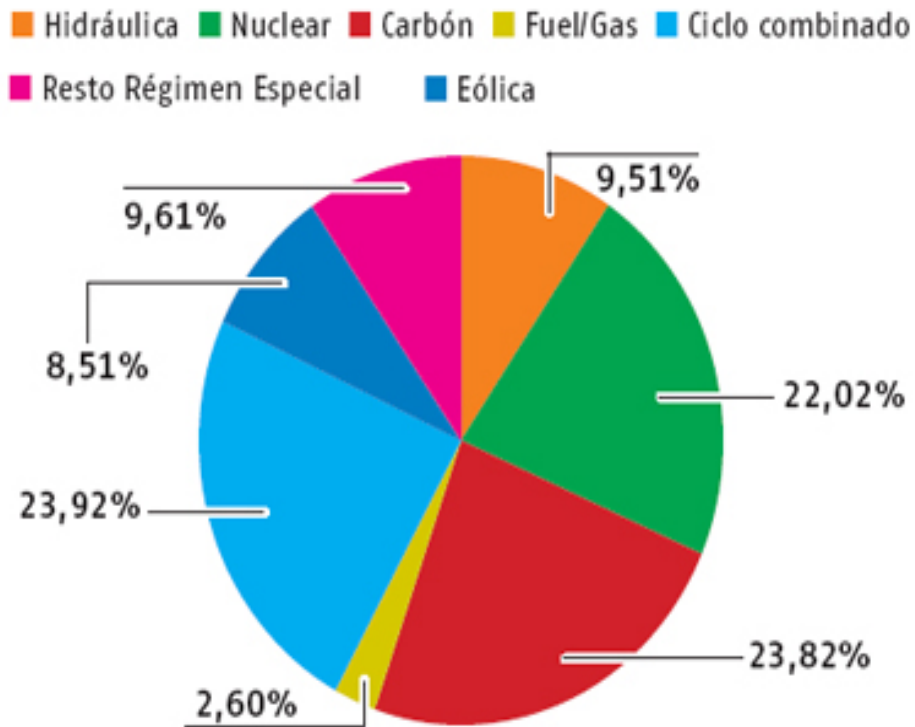
Hay que remarcar el 10 % en términos de potencia que representa la energía nuclear instalada en España. Asimismo, también hay que remarcar y fijarse que el 14 % corresponde a la energía eólica.

Sin embargo, esta gráfica no debe hacer que nos sintamos eufóricos ni nos tiene que llevar a ningún tipo de confusión, en cuanto al papel que desarrollan cada una





de ellas en la cantidad de energía que aportan al sistema eléctrico nacional, por ello en la siguiente figura se representa la aportación en este caso en términos de energía de cada una de las tecnologías.



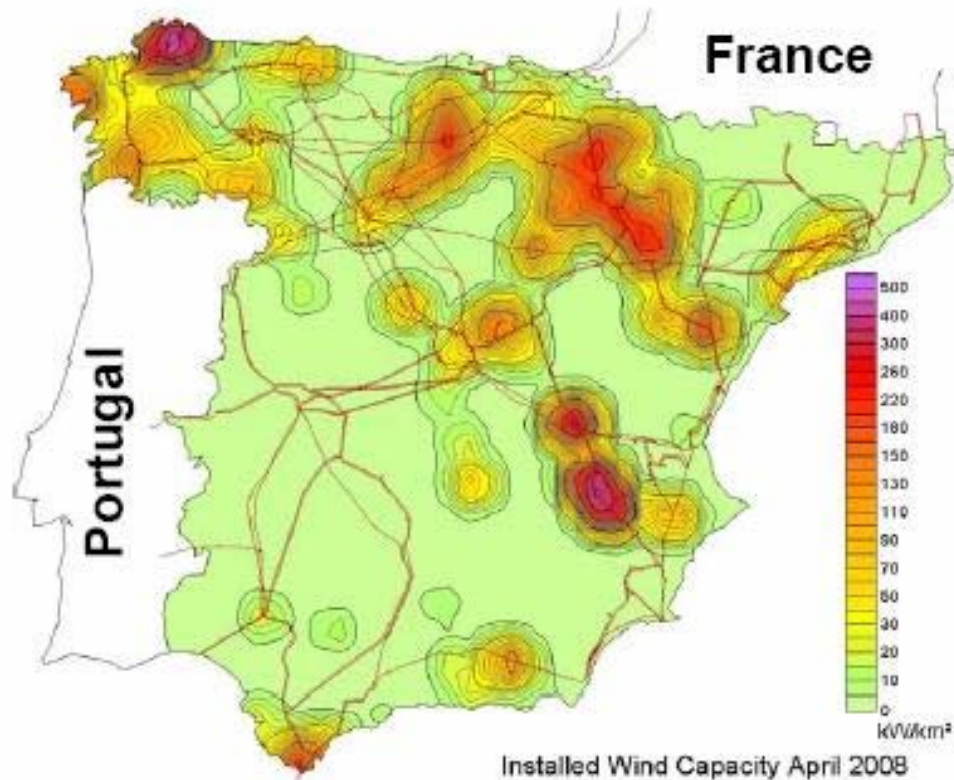
**Figura 2.14** Distribución por tecnología en términos de energía (fuente: International Energy Agency)

En esta última figura, podemos apreciar cómo la energía nuclear aporta el 22 % del total de la energía producida, al tratarse de una fuente de energía que funciona a carga de base, es decir, a pleno rendimiento durante todo el año. Sin embargo, del total de las tecnologías restantes, la eólica representa únicamente casi el 10 %.

Por otro lado, la potencia eólica actual instalada en España a comienzos del 2008 ascendía a 16.740 MW, mientras que hace 6 años era de 3.200 MW, y hace 10 años únicamente 206 MW. Las previsiones según el Plan Nacional de Energías Renovables para el 2010 es tener instalados 21.155 MW. Es decir, ha habido un crecimiento exponencial en la evolución de la potencia eólica instalada en los últimos años, lo que ha llevado a ir actualizando la normativa para ir incorporando estos niveles



de penetración de la energía eólica en la red. Sin embargo, este incremento exponencial no se ha visto acompañado del correspondiente en cuanto a energía generada anual. Más adelante hablaremos sobre ello.



**Figura 2.15** Localización de la potencia eólica instalada en España

Para ello es necesario conocer un poco cómo es el sistema eléctrico nacional, que se expone a continuación.

La mayor parte de la energía eléctrica se produce en grandes centrales nucleares, térmicas e hidráulicas, que están conectadas directamente a la red de transporte de 220 kV o 400 kV, con un tamaño que por lo general va desde los 300 MW a los 1.000 MW de las centrales nucleares.

La producción de energía eléctrica está supervisada por una entidad independiente denominada Operador del Sistema (Red Eléctrica de España).



En los últimos años, está tomando importancia la generación distribuida, instalaciones de producción de energía eléctrica de un tamaño menor que las convencionales, y que se suelen conectar a la red de distribución ( $< 220$  kV). La normativa actual no prevé que estas instalaciones participen en el control de la red.

Para atender la demanda en todo momento es necesario prever una reserva de generación que esté disponible. Estas reservas son de tres tipos:

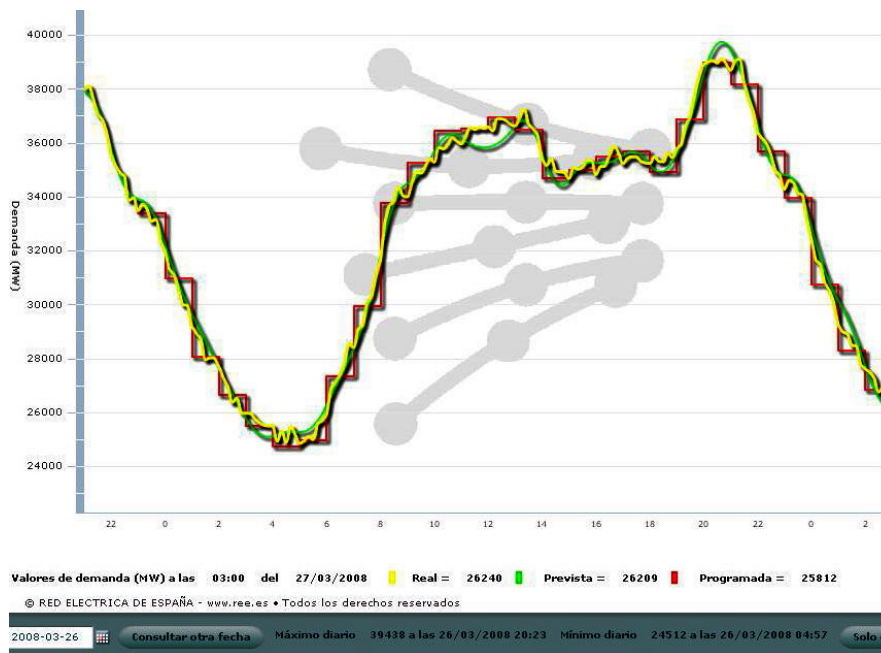
- Reserva de regulación primaria, está disponible con carácter inmediato (15 s), y se realiza modificando la frecuencia del sistema, a costa de la energía cinética almacenada en los rotores de las máquinas en funcionamiento. Este servicio debe ser proporcionado de forma obligatoria por los generadores en régimen ordinario.
- Reserva de regulación secundaria, está formada por centrales que varían su producción, devolviendo al sistema a sus condiciones de funcionamiento prevista, el tiempo de actuación de este tipo de reserva debe ser de hasta 15 minutos.
- La reserva terciaria entra a partir de los 15 minutos. A mayor reserva disponible, significa un mayor coste de la energía eléctrica.

La generación eólica no se puede gestionar porque hasta la fecha ningún parque eólico dispone de un sistema de almacenamiento de energía intermedio, y se dispone de la energía cuando existe el recurso, en este caso, el viento.

Para poder comprender mejor la imposibilidad de gestionar la energía eólica, se mostrarán a continuación algunas de las características intrínsecas de la misma que la caracterizan.

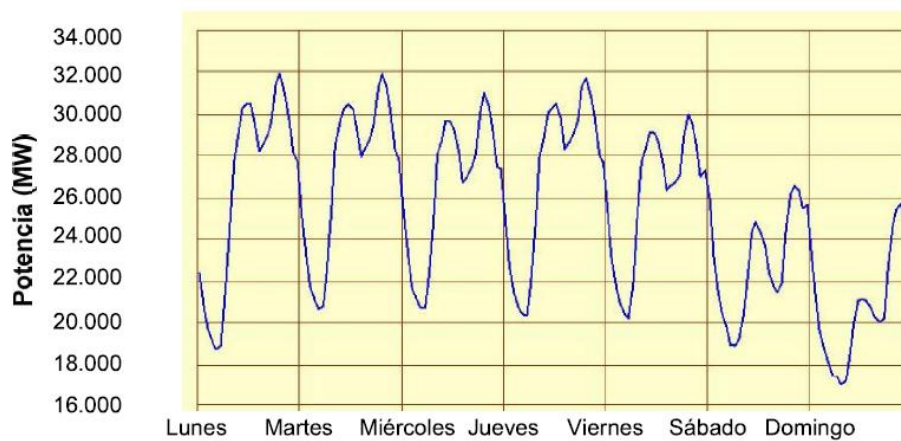
El primer aspecto a tener en cuenta es el desacoplamiento existente entre la producción y la generación de energía eólica.

Así, por un lado tenemos los patrones de consumo diarios a nivel nacional, que aproximadamente siguen el mismo patrón de lunes a viernes, para cambiar los fines de semana. En primer lugar se muestra una gráfica del patrón general de consumo de energía diario.



**Figura 2.16** Patrón de consumo de energía diaria

A continuación, mostraremos la desigualdad en la demanda a lo largo de una semana, lo cual se aprecia a la perfección gráficamente.



**Figura 2.17** Patrón de consumo de energía semanal

Como se puede deducir fácilmente del gráfico, los patrones de consumo de energía eléctrica reales de la población están motivados por actividades industriales y



usos y costumbres de la propia población. Así, se aprecia la caída del consumo por las noches, los picos que se producen por la mañana, hora de la comida y de la cena para volver a descender por la noche.

Por otro lado, está la generación eólica. Ésta, al depender de un recurso renovable como es el viento, por norma general no sigue ninguna correlación con los consumos, es decir, que momentos de gran producción eólica, pueden coincidir con consumos valle, esta circunstancia se muestra en la figura siguiente.



**Figura 2.18** Patrones de consumo (gráfica color amarillo) y generación eólica (gráfica color verde)

En la figura se puede apreciar en trazo verde, la producción eólica en un rango horario, y en amarillo los consumos en ese mismo instante, ha de notarse que la escala de los consumos está corregida por un factor de 10, con el único fin de poder llegar a ver en la misma escala, esta característica, en la que se puede apreciar que no existe ninguna correlación entre la generación eólica y los consumos. Pueden darse casos en los que sí, pero se guían por patrones totalmente diferentes que, en el caso de la generación de energía eólica, son muy difíciles de predecir y por tanto de adaptar a la hora de conexiones a red.



En otro orden de propiedades intrínsecas de la energía eólica, son los gradientes en la producción que se pueden llegar a producir en un margen de tiempo de horas, por la propia naturaleza variable del viento.

En la siguiente figura se muestra una curva de producción para un intervalo determinado, en el que se puede apreciar el gradiente de producción existente en un momento determinado que ronda el rango de los 1.000 MWh/año.

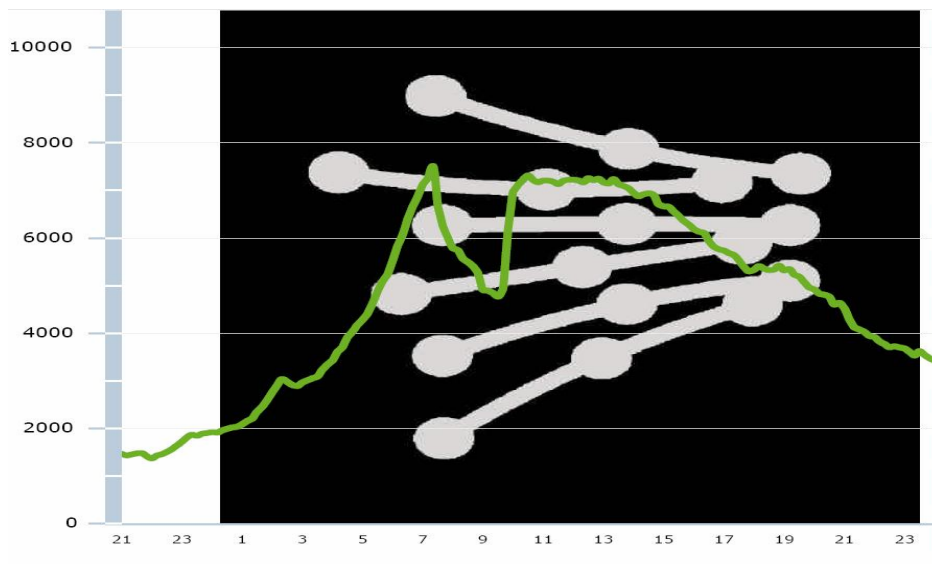


**Figura 2.19** Gradientes en la producción de energía eólica

Así, en ocasiones, se producen gradientes de esta naturaleza que no se pueden aprovechar conectando las diversas centrales eólicas a red, debido a su carácter no predecible. En el siguiente gráfico, la línea verde representa el consumo de energía eólica que va creciendo cada vez más debido un gradiente positivo como el de la figura anterior. Llega un momento que, dado que no podemos predecir si seguirá ascendiendo, si se estabilizará o, si por el contrario, disminuirá rápidamente, se deben desconectar varios parques eólicos de red, generando una energía eléctrica que no se aprovecha de ninguna manera en la gran mayoría de los casos. Debido a esto, se puede apreciar un



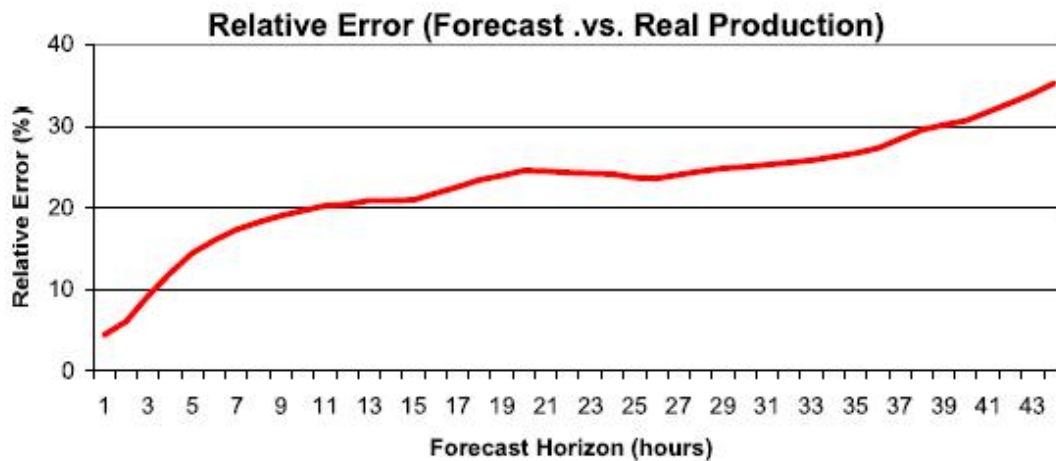
corte brusco en el suministro de la energía eólica consumida de forma instantánea, lo cual producirá un desaprovechamiento de la energía consumida.



**Figura 2.20** Desconexión de la energía eólica producida

En base a todo lo dicho, el siguiente aspecto a comentar referente a las propiedades intrínsecas de la energía eólica sería la incertidumbre en su predicción. Actualmente existe multitud de software desarrollado y que se está desarrollando para predecir la producción eólica, con el fin de poder coordinar toda la producción de energía, en la que se incluyen el resto de fuentes de energía, para poder llegar a cubrir en todo momento las necesidades de consumo.

La energía eólica presenta una característica intrínseca, como ya se ha dicho, que hace referencia a que no es posible con los medios actuales llegar a predecir con total seguridad su producción para un instante dado, por lo que se cometen errores de predicción que varían en función del margen temporal para el que se predice. En la siguiente figura se puede apreciar como a medida que aumentamos el margen de predicción, aumenta el posible error que se cometerá.



**Figura 2.21** Error relativo en la predicción de la producción de energía eólica

En la figura se puede apreciar cómo en un horizonte temporal superior a las 9 horas aproximadamente, existe una desviación en la previsión de producción de un 20 %. Aplicado al caso que nos trae entre manos, en el que manejamos megavatios generados, no se puede permitir errores de predicción tan grandes.

Como consecuencia de esto último, otro aspecto intrínseco en la energía eólica sería su variabilidad en la producción, al ser una fuente de energía de la cual se dispone cuando existe recurso eólico. Cuando no se dispone del mismo, evidentemente, no existe ningún tipo de aporte de esta energía. Así, pueden darse escenarios en los que la producción de energía eólica sea mínima y pasar a otro escenario en los que la producción eólica esté al 70 % de su capacidad total, por ejemplo.

Recordando todas estas características intrínsecas anteriores de la energía eólica: el desacoplo entre la producción y la generación, los gradientes en la producción, el error en la producción y la variabilidad, hacen que un sistema eléctrico con elevados porcentajes de penetración eólico tenga que disponer de elevadas reservas terciarias de energía en forma de otras energías, lo cual encarece el precio de la electricidad.

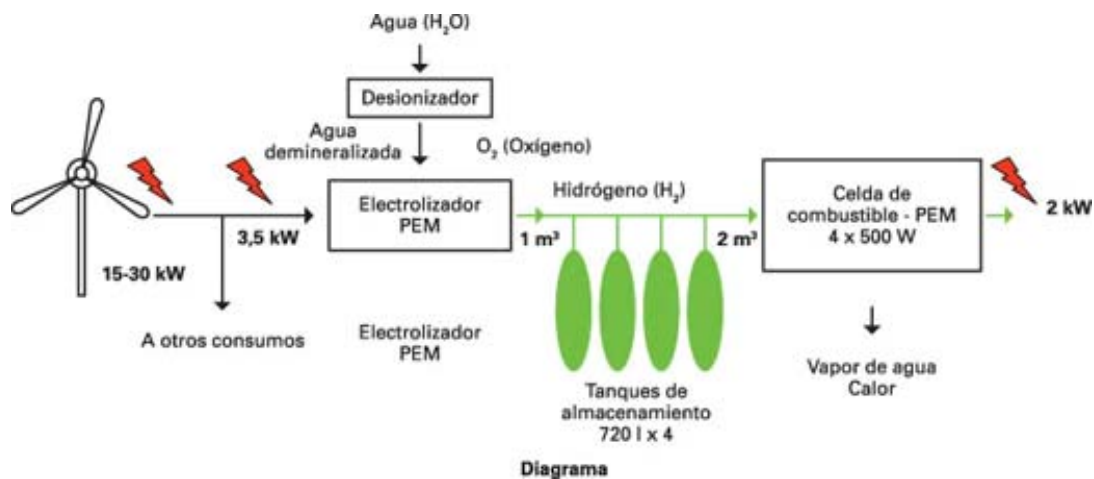
Incluso se podría dar una situación curiosa de bloqueo ya en estas fechas, en el que nos encontramos con que el consumo mínimo en un instante dado ronde los 21.000 MW, y la producción en ese momento pueda ser cubierta por el 70 % de la energía eólica instalada y las plantas nucleares.





Esto, lejos de ser bueno, conllevaría por un lado que el resto de las instalaciones estuvieran paradas, aspecto que podría dar importantes problemas de suministro a ciertas zonas, y por otro que la generación de energía fuera superior al consumo.

Por lo tanto, en la actualidad se está invirtiendo muchos recursos en hacer de la energía eólica una fuente de energía que se pueda gestionar, y para ello, entre otros métodos de almacenamiento de energía, se baraja el hidrógeno como una de las formas de almacenamiento más prometedoras.



**Figura 2.22** Esquema de almacenamiento de la energía eólica utilizando el método basado en el hidrógeno

El esquema refleja la idea principal, que sería aprovechar los excesos de potencia en momento de fuerte viento, lo cual, convirtiendo adecuadamente la energía de la que se dispone (mediante convertidores AC-CC y convertidores CC-CC), se alimentaría un electrolizador que descompondría el agua en oxígeno e hidrógeno, vector energético que podría almacenarse en distintos tanques de almacenamiento y ser convertido otra vez en energía de suministro de red mediante una celda de combustible. Esto tendría lugar en ausencia de energía eólica, cuando el sistema determinase su puesta en marcha. Previamente, deberá haberse despresurizado el hidrógeno, ya que no se puede suministrar a la pila de combustible a las elevadas presiones de almacenamiento. Valores típicos de presión de almacenamiento del hidrógeno pueden



ser cercanos a los 200 bar, mientras que la presión de alimentación de las pilas de combustible es típicamente 1 bar, unos pocos milibares superior a la presión atmosférica.

El proceso global es prácticamente no contaminante, y su fuente de energía es renovable, por lo cual no estamos agotando ningún recurso.

Además, el agua producida en la pila de combustible como subproducto derivado de las reacciones químicas, puede ser condensada y recuperada para ser utilizada con posterioridad alimentando al electrolizador de nuevo, reutilizando el agua en ciclo cerrado.

Por supuesto, para controlar de manera eficiente y sobretodo de forma adecuada la gestión de un sistema en el que influyen tantas variables (velocidad del viento, estado de carga, consumos, cantidad de hidrógeno almacenado, etc) en tiempo real, se precisará la utilización de algoritmos programados previamente para que tomen las decisiones de control del sistema completo.

#### **2.2.1.2.4 Uso de energía solar fotovoltaica para producir hidrógeno**

La conversión de luz en electricidad, llamada efecto fotovoltaico, fue descubierta por el físico francés Edmund Becquerel en 1839, aunque tuvo que transcurrir más de un siglo para que los científicos investigasen y desarrollasen aplicaciones de este fenómeno. La utilización de células solares empieza en los años cuarenta en el campo de la investigación espacial. Las investigaciones iniciadas tras la Segunda Guerra Mundial permitieron la mejora de sus propiedades y de su tamaño, pero no es hasta la crisis energética de los años setenta cuando los gobiernos y la industria invierten en la tecnología fotovoltaica y sus aplicaciones terrestres.

La energía solar es la energía obtenida mediante la captación de la luz y el calor emitidos por el Sol.

La radiación solar que alcanza la Tierra puede aprovecharse por medio del calor que produce a través de la absorción de la radiación, por ejemplo en dispositivos ópticos o de otro tipo. Es una de las llamadas energías renovables y no contaminantes. La potencia de la radiación varía según el momento del día, las condiciones



atmosféricas que la amortiguan y la latitud. Se puede asumir que en buenas condiciones de irradiación el valor es de aproximadamente  $1000 \text{ W/m}^2$  en la superficie terrestre. A esta potencia se la conoce como irradiancia.

La radiación es aprovechable en sus componentes directa y difusa, o en la suma de ambas. La radiación directa es la que llega directamente del foco solar, sin reflexiones o refracciones intermedias. La difusa es la emitida por la bóveda celeste diurna gracias a los múltiples fenómenos de reflexión y refracción solar en la atmósfera, en las nubes y el resto de elementos atmosféricos y terrestres. La radiación directa puede reflejarse y concentrarse para su utilización, mientras que no es posible concentrar la luz difusa que proviene de todas las direcciones.

Los rendimientos típicos de una célula fotovoltaica (aislada) de silicio policristalina oscilan alrededor del 10%. Para células de silicio monocristalino, los valores oscilan en el 15%. Los más altos se consiguen con los colectores solares térmicos a baja temperatura (que puede alcanzar el 70% rendimiento en transferencia de energía solar a térmica).

También la energía solar termoeléctrica de baja temperatura, con un sistema de nuevo desarrollo, ronda el 50% en sus primeras versiones. Tiene la ventaja que puede funcionar 24 horas al día a base de agua caliente almacenada durante las horas de sol.

Los paneles solares fotovoltaicos tienen, como hemos visto, un rendimiento en torno al 15 % y no producen calor que se pueda reaprovechar -aunque hay líneas de investigación sobre paneles híbridos que permiten generar energía eléctrica y térmica simultáneamente. Sin embargo, son muy apropiados para instalaciones sencillas en azoteas y de autoabastecimiento (proyectos de electrificación rural en zonas que no cuentan con red eléctrica), aunque su precio es todavía alto. Para incentivar el desarrollo de la tecnología con miras a alcanzar la paridad, es decir, igualar el precio de obtención de la energía al de otras fuentes más económicas en la actualidad, existen primas a la producción, que garantizan un precio fijo de compra por parte de la red eléctrica.

También se estudia obtener energía de la fotosíntesis de algas y plantas, con un rendimiento del 3%.

En la actualidad, la tecnología fotovoltaica está en pleno desarrollo. Algunos ejemplos de los citados anteriormente son unos pocos de las numerosas posibilidades de explotación que son estudiadas y experimentadas en todo el mundo con vistas a una



futura comercialización. Sin embargo, las previsiones de bajada de precios de los módulos fotovoltaicos han sido demasiado optimistas y la industria fotovoltaica se encuentra en una difícil situación.

La complejidad de los procesos de fabricación de los módulos fotovoltaicos y los rendimientos de producción demasiado bajos conllevan unos gastos elevados que frenan el volumen de ventas. Se espera que la tecnología fotovoltaica llegue a la madurez tecnológica (procesos simplificados, mejora de los rendimientos de producción, etc) en los próximos años, con un volumen de producción que reduzca el precio de los módulos.

A pesar de estas dificultades, la evolución de la tecnología y del mercado fotovoltaico es globalmente positiva. Las expectativas puestas en las energías renovables de los últimos años, dentro de la creciente preocupación por los problemas medioambientales, han propiciado un importante desarrollo de la energía solar fotovoltaica, que se caracteriza por presentar un impacto ambiental prácticamente inexistente y por ser inagotable a escala humana. Los métodos de fabricación han sido mejorados, reduciendo los costes y aumentando el volumen de producción y se ha alcanzado una alta fiabilidad en las instalaciones. Sin embargo, todavía es necesario, en general, el apoyo institucional para asegurar la viabilidad económica de este tipo de sistemas.

Las instalaciones fotovoltaicas pueden agruparse en dos formatos perfectamente diferenciados, en función de su conexión o no a la red eléctrica:

- Instalaciones fotovoltaicas aisladas. Este tipo de instalaciones están dirigidas a propietarios de cabañas, cuadras, casas de fin de semana, sistemas de bombeo, etc. que desean poseer un servicio eléctrico autosuficiente, limpio, silencioso y sin coste mensual. Los componentes que integran este tipo de instalación son los siguientes:

- Subsistema de generación, formado por el generador fotovoltaico. Se conocen popularmente como paneles solares o placas solares, ya mencionados. Su orientación ideal es hacia el Sur geográfico y con una inclinación equivalente a la latitud del lugar donde se vaya a realizar la instalación

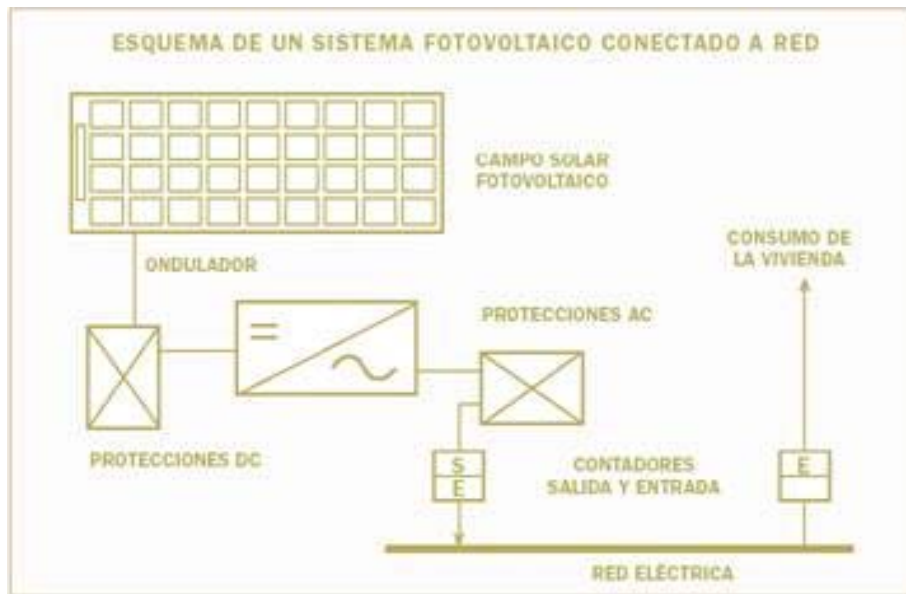


- Subsistema de regulación, formado por el regulador de carga y un grupo de baterías. El regulador de carga tiene básicamente dos funciones. La primera, evitar sobrecargas y descargas profundas de la batería, ya que esto puede provocar daños irreversibles en la misma. Si una vez alcanzada la carga máxima, se intenta seguir suministrando energía a la batería, se iniciarían procesos de gasificación o de calentamiento que acortarían sensiblemente la duración de la misma. En segundo lugar, impiden la descarga de la batería a través de los paneles en los periodos sin luz. Las baterías, por su parte, acumulan la energía producida por el sistema de generación para que la vivienda disponga de suministro en los momentos en que ninguno de los generadores de la instalación está produciendo energía por falta de sol. Y también en los momentos en que la demanda estratégica de la misma es superior a la generada en esos instantes por los paneles fotovoltaicos.
- Subsistema de acomodación de energías a las cargas: Por un lado, convertidor CC-CC o seguidor de potencia para cuando no todos los receptores de continua tienen la misma tensión nominal. Por otro lado, convertidor CC-CA, dado que la mayoría de viviendas disponen de equipos a alimentar con corriente alterna.



**Figura 2.23** Instalación solar fotovoltaica aislada

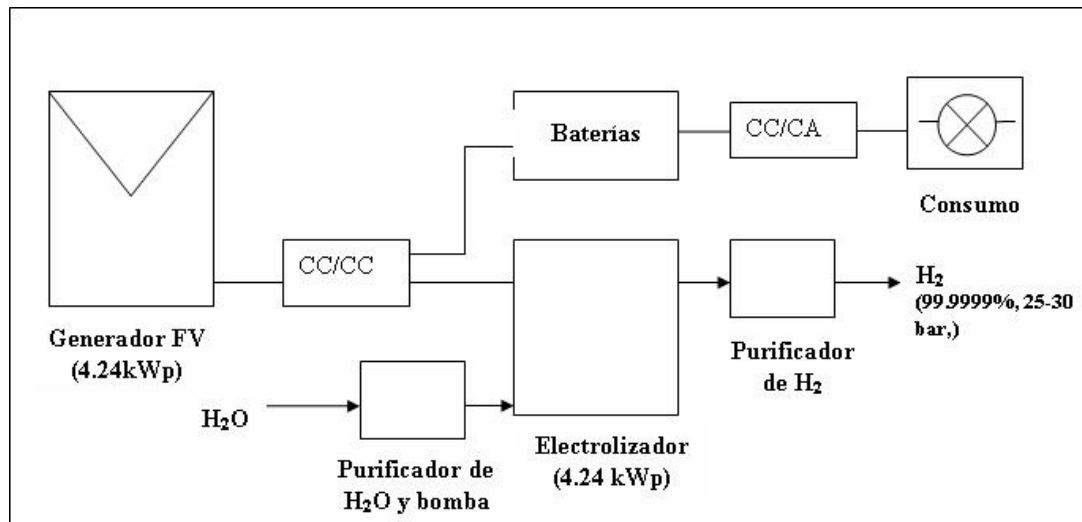
- Instalaciones fotovoltaicas con conexión a red. Este tipo de instalaciones están dirigidas a suministrar un servicio eléctrico de calidad y de manera ininterrumpida. Básicamente el sistema de funcionamiento es el mismo que en el caso aislado, sólo que conectando la salida del inversor a la red eléctrica, inyectamos esa potencia para que la consuma cualquiera que lo demande en ese momento, convirtiéndonos en productores de energía eléctrica y obteniendo unos beneficios económicos. Para ello ubicamos un contador antes de la conexión a la red y facturamos la energía eléctrica producida a la compañía eléctrica correspondiente.



**Figura 2.24** Instalación solar fotovoltaica conectada a red

Dentro de las instalaciones aisladas de la red, actualmente se está proponiendo su utilización en proyectos demostrativos de sistemas híbridos para la producción de hidrógeno como sistema de almacenamiento de energía, utilizando los excedentes diarios que se producen cuando existe elevado recurso solar para electrolizar el agua y obtener hidrógeno, que será utilizado en periodos en los que el recurso solar es insuficiente o incluso nulo (como por ejemplo, en las noches) para cubrir los consumos, mediante una pila de combustible que nos convertiría dicho hidrógeno en energía eléctrica de nuevo.

A este proceso, cuando se integra en un mismo aparato ofreciendo una alternativa avanzada, se le denomina fotoelectrolisis, y hablaremos más en profundidad acerca de él en el próximo apartado.



**Figura 2.25** Esquema energía solar con sistema de acumulación de energía basada en la producción y almacenamiento de hidrógeno.

### 2.2.1.2.5 Fotelectrolisis

Los sistemas fotovoltaicos unidos a electrolizadores están comercialmente disponibles. Los sistemas ofrecen una mayor flexibilidad, produciendo energía desde las células fotovoltaicas e hidrógeno desde el electrolizador.

La fotelectrolisis directa representa una alternativa avanzada a la anterior, uniendo los dos sistemas en un único aparato.

Básicamente, este procedimiento aprovecha la energía solar, es decir, la radiación solar, directamente, sin convertirla en electricidad previamente, para disociar la molécula de agua y en definitiva producir hidrógeno.

En estos procesos se emplean materiales fotovoltaicos y semiconductores que al ser expuestos a la luz producen una diferencia de potencial eléctrico, lo que provoca la escisión de la molécula de agua.

Los esfuerzos fundamentales y aplicados de la investigación y desarrollo en lo referente a la ciencia e ingeniería de los materiales y a la ingeniería de sistemas para las células foto-electroquímicas (CPE) se están emprendiendo por todo el mundo. Se están estudiando cuatro áreas importantes del concepto CPE, sistemas tándem two-photon,





sistemas monolíticos de la multi-ensambladura, sistemas redox dual-bed, y los sistemas one-pot two-step. Mientras que los primeros dos conceptos emplean los dispositivos de películas finas de cristal sumergidos en agua, los últimos dos conceptos se basan en el uso de los catalizadores fotosensibles del polvo suspendidos en agua.

Para avanzar en el progreso de las células CPE es necesario un progreso en la ciencia e ingeniería de los materiales.

Es muy importante mejorar los materiales de los fotoelectrodos para mejorar la eficiencia y resistencia a la corrosión. Hay, asimismo, una necesidad fundamental de avanzar con los materiales semiconductores dopados.

### **2.2.2. Producción de hidrógeno a partir de biomasa**

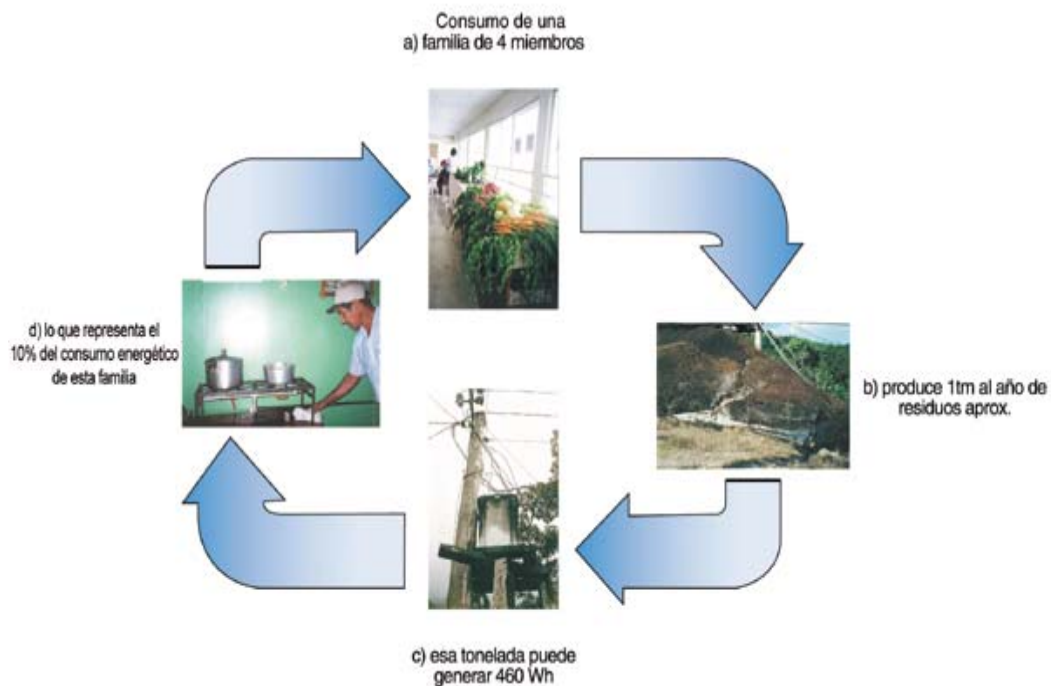
En primer lugar, se elaborará una breve introducción acerca de qué es, de qué tipos de biomasa hablamos y cómo se puede transformar en un recurso energético útil. En ese momento, estaremos listos para establecer una conexión entre la producción de hidrógeno y la biomasa.

Biomasa, abreviatura de masa biológica, es un término genérico que hace referencia a la cantidad de materia viva producida por plantas, animales, hongos o bacterias, en un área determinada. Se suele utilizar para hacer referencia al combustible energético que se obtiene directa o indirectamente de estos recursos biológicos.

Hay otra característica que diferencia a la biomasa de otros recursos energéticos, y es el hecho de que es un recurso potencialmente renovable. El carbón, el gas, el petróleo y otros combustibles fósiles, no se consideran biomasa, aunque deriven de material vivo. El tiempo necesario para la formación de estos combustibles, millones de años, hacen que no puedan ser considerados como renovables.

La explicación a esta afirmación viene de que la energía de la biomasa proviene de la energía que almacenan los seres vivos.

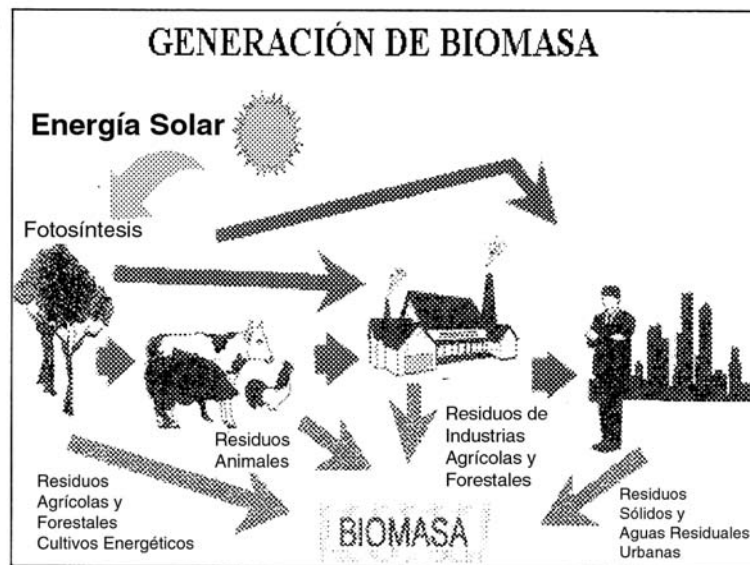
En primer lugar, los vegetales, al realizar la fotosíntesis, utilizan la energía del sol para formar sustancias orgánicas. Después los animales incorporan y transforman esa energía al alimentarse de las plantas. Los productos de dicha transformación, que se consideran residuos, pueden ser utilizados como recurso energético.



**Figura 2.26** Ejemplo del ciclo energético de residuos sólidos urbanos

Si se trata de ahondar más a fondo en esta última cuestión, habría que añadir la siguiente explicación. La fuente original de la energía presente en la biomasa es el sol. Los cloroplastos (pequeñas "factorías" presentes en las plantas) usan la energía solar, en forma de energía luminosa o fotones, el CO<sub>2</sub> presente en el aire y el agua del suelo para fabricar carbohidratos tales como el azúcar, la celulosa, etc. La energía original proveniente del sol se almacena ahora en todos estos componentes.

Alguna de esta energía almacenada se traspasará a los animales en la cadena alimenticia. A su vez, los restos de las plantas, los excrementos animales, etc., pueden ser vistos como almacenes de energía solar.



**Figura 2.26** Origen de la biomasa

Desde el punto de vista medioambiental, es lógico que produzcan un vertido a la atmósfera de  $\text{CO}_2$ , al ser un proceso típico de combustión de la biomasa que dará como resultado el mismo  $\text{CO}_2$  y agua. Sin embargo, ese vertido de  $\text{CO}_2$  se iba a producir de igual forma por parte de la naturaleza. Es decir, la emisión queda compensada por un nuevo crecimiento vegetal. Por tanto, si somos capaces de captar ese “combustible” potencial y utilizarlo en nuestro beneficio energético, verteremos  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, sí, pero será un  $\text{CO}_2$  que se iba a verter de todas formas, y así, el impacto medioambiental es nulo. Por esto se le puede considerar un recurso energético prácticamente renovable y no contaminante. Se dice que los combustibles derivados de la biomasa reducirían las concentraciones de gases de efecto invernadero en el mismo orden de magnitud que consiguieran reemplazar el uso de combustibles fósiles en el mercado energético.

Desde principios de la historia de la humanidad, la biomasa ha sido una fuente energética esencial para el hombre. Con la llegada de los combustibles fósiles, este recurso energético perdió importancia en el mundo industrial. En la actualidad los principales usos que tiene son domésticos.

Los factores que condicionan el consumo de biomasa en Europa son:



- Factores geográficos: debido a las condiciones climáticas de la región, las cuales indicarán las necesidades de calor que requiera cada zona, y las cuales podrán ser cubiertas con biomasa.

- Factores energéticos: por la rentabilidad o no de la biomasa como recurso energético. Esto dependerá de los precios y del mercado energético en cada momento.

- Disponibilidad del recurso: este es el factor que hay que estudiar en primer lugar para determinar el acceso y la temporalidad del recurso.

Existen diferentes tipos de biomasa. La biomasa como fuente para la producción de energía renovable puede clasificarse en cuatro tipos, clasificación que es la más ampliamente aceptada.

- Biomasa natural. Se produce de forma espontánea en la naturaleza, sin intervención humana. Por ejemplo, las podas naturales de los bosques.

- Biomasa residual seca. Procede de recursos generados en las actividades agrícolas, forestales. También se produce este tipo de biomasa en procesos de la industria agroalimentaria y de la industria de transformación de la madera. Dentro de este tipo de biomasa, se puede diferenciar la de origen forestal y la de origen agrícola.

- Biomasa residual húmeda. Procede de vertidos biodegradables formados por aguas residuales urbanas e industriales y también de los residuos ganaderos.

- Cultivos energéticos tanto forestales como agrícolas. Son aquellos cultivos realizados tanto en terrenos agrícolas como forestales y que están dedicados a la producción de biomasa con fines no alimentarios.

A continuación se citarán los principales procedimientos de obtención de energía a partir de biomasa. Hay varios métodos, los más utilizados son los métodos termoquímicos y los biológicos.

Dentro de los métodos termoquímicos, basados en la utilización del calor como fuente de transformación de la biomasa, hay tres tipos de procesos:

- Combustión. Se somete a la biomasa a altas temperaturas con exceso de oxígeno. Es el método tradicional para la obtención de calor en entornos domésticos, para la producción de calor industrial o para la generación de energía eléctrica.



- Pirólisis. Se somete a la biomasa altas temperaturas (alrededor de 500°C) sin presencia de oxígeno. Se utiliza para producir carbón vegetal y también para obtener gas mezcla de monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos ligeros.
- Gasificación. Se somete a la biomasa a muy altas temperaturas en presencia de cantidades limitadas de oxígeno, las necesarias para conseguir así una combustión completa. Según se utilice aire u oxígeno puro, se obtienen dos productos distintos, en el primer caso se obtiene gasógeno o gas pobre, este gas puede utilizarse para obtener electricidad y vapor, en el segundo caso, se opera en un gasificador con oxígeno y vapor de agua y lo que se obtiene es gas de síntesis. La importancia del gas de síntesis radica en que puede ser transformado en combustible líquido. Este combustible está compuesto fundamentalmente por hidrógeno, metano y monóxido de carbono.

El otro tipo de método, los métodos biológicos, se basan en la utilización de diversos tipos de microorganismos que degradan las moléculas a compuestos más simples de alta densidad energética. Son métodos adecuados para biomasa de alto contenido en humedad, los más conocidos son la fermentación alcohólica para producir etanol y la digestión anaerobia, para producir metano.

La digestión anaerobia de la biomasa por bacterias, se puede utilizar en explotaciones de ganadería intensiva, con la instalación de digestores o fermentadores, en donde la celulosa procedente de los excrementos animales se degrada en un gas que contiene cerca del 60% de metano.

Fijándonos atentamente en la clasificación anterior, la producción de hidrógeno a partir de biomasa se puede producir por dos procedimientos: gasificación de la biomasa o pirólisis, que, como ya hemos visto, se encuentran dentro de los métodos termoquímicos.

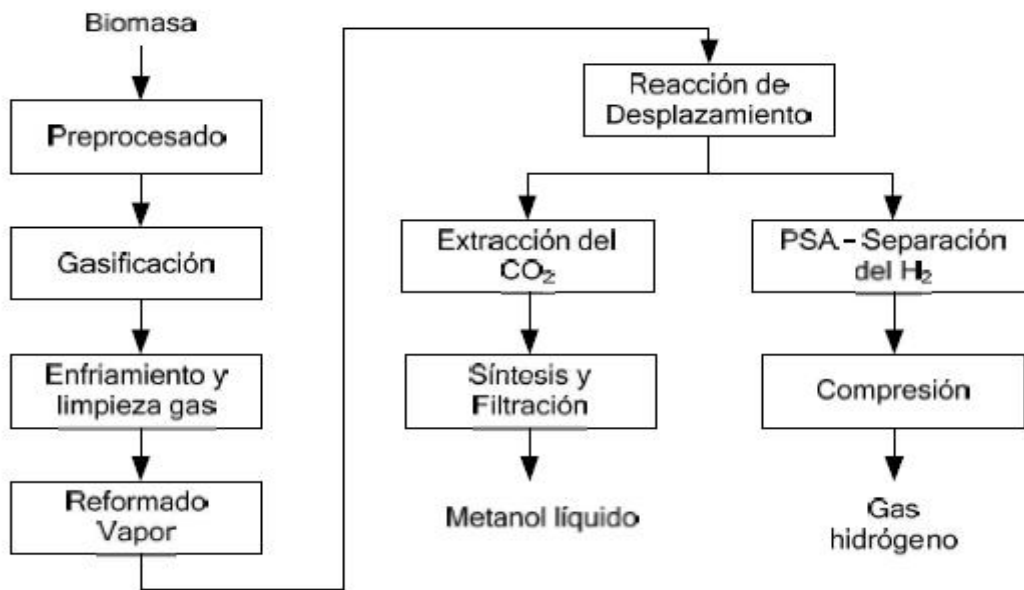
El metanol y el hidrógeno pueden producirse a partir de biomasa mediante procesos productivos que presentan ciertas similitudes. Los pasos a seguir son bastante parecidos a los que tienen lugar en la producción de metanol a partir de carbón. Todas las fases del proceso pueden realizarse utilizando tecnología comercialmente disponible, a excepción de la primera fase: la gasificación termoquímica.



Varios modelos de gasificadores de biomasa, en diversas fases de desarrollo, pueden ser considerados para esta fase inicial. Otros modelos están siendo desarrollados para aprovechar la mayor reactividad de la biomasa.

En el proceso de producción de metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , o hidrógeno a partir de biomasa, ésta es transformada por medio de un gasificador en un gas de síntesis que contiene monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, vapor de agua e hidrocarburos adicionales en proporciones variables según el tipo de gasificador usado.

Posteriormente este gas es enfriado para eliminar partículas y otros contaminantes. El azufre que todavía pudiera quedar es luego eliminado para prevenir el envenenamiento de los catalizadores, en la figura siguiente se puede ver en el diagrama de bloques el proceso de producción de metanol o hidrógeno a partir de la biomasa.



**Figura 2.28** Proceso de producción de metanol o hidrógeno a partir de biomasa

El gas de síntesis experimenta una o más reacciones químicas de catálisis, las cuales están diseñadas para ajustar el ratio carbono-hidrógeno al nivel necesitado y producir la conversión eficaz al producto final deseado.

El gas obtenido de la mayoría de los gasificadores de biomasa considerados contiene algunos hidrocarburos, sobretodo metano,  $\text{CH}_4$ . Por ello en la fase inicial de



reacción se descomponen estos hidrocarburos en monóxido de carbono e hidrógeno por reacción con el vapor.

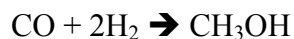


El ratio CO:H<sub>2</sub> es luego ajustado al nivel deseado en el reactor de desplazamiento, en donde se produce un mol de H<sub>2</sub> a partir de cada mol de CO mediante la reacción de desplazamiento agua-gas:



El vapor añadido al regenerador y al reactor de desplazamiento promueven las reacciones buscadas y ayudan a prevenir la formación de coque, carbón sólido. A partir del reactor de desplazamiento, el proceso a seguir para la producción de metanol difiere del proceso para producir hidrógeno.

Para la producción de metanol, solamente parte del CO que sale del regenerador experimenta la reacción de desplazamiento para producir H<sub>2</sub>. El dióxido de carbono y el vapor de agua son entonces separados, y el gas restante se comprime para alimentar a un reactor de síntesis de metanol, donde el monóxido de carbono y el hidrógeno se combinan en un catalizador para formar el metanol

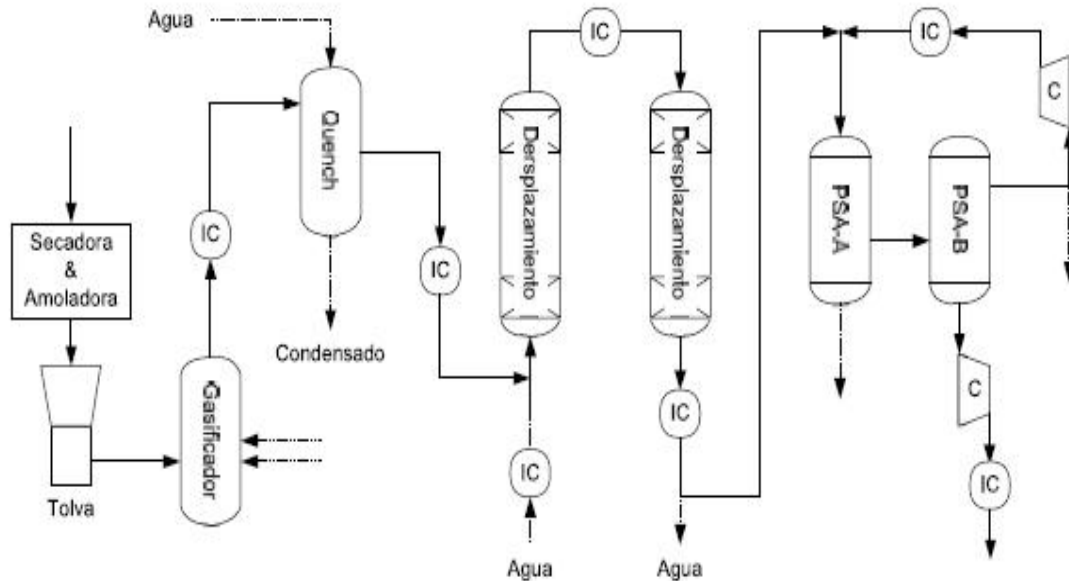


Con las tecnologías existentes para la síntesis del metanol, solamente una fracción del gas de entrada se convierte (en cada etapa) a través de esta unidad. El gas que sale del reactor se enfría para condensar la mayor parte del metanol, y la parte no convertida del gas se recicla a través de dicha unidad para incrementar el rendimiento de la conversión. El agua es extraída del metanol en una etapa final de destilación.

Para la producción de hidrógeno, la mayor parte del CO que sale del regenerador se transforma en el reactor de desplazamiento. El gas entra luego en una unidad de adsorción por variación de presión (PSA), en la que inicialmente el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O son sustraídos por adsorción física, y posteriormente se produce la adsorción de



todos los restantes componentes del gas excepto el hidrógeno. Más del 97 % del hidrógeno que alimenta al PSA puede recuperarse como producto final con una pureza prácticamente del 100 %. El producto puede entonces comprimirse para su almacenamiento o transporte.

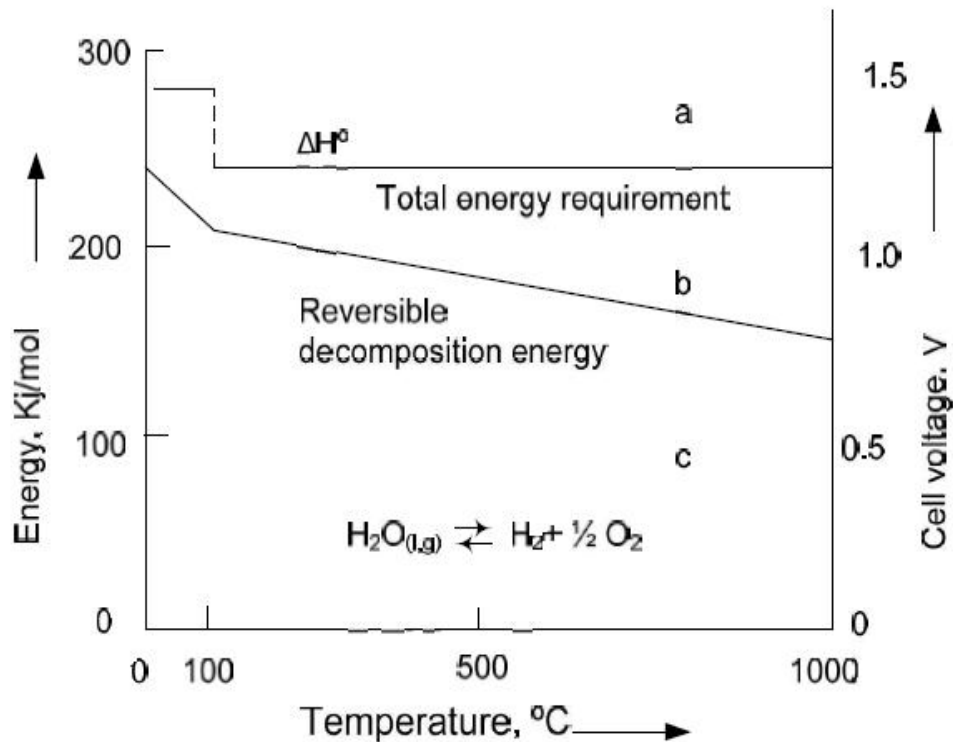


**Figura 2.28** Configuración del proceso de producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante gasificación

### 2.2.3. Producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos

Para poder comprender este método de producción, es necesario llegar a comprender la figura que se expone a continuación, en la que se representa la energía necesaria para descomponer la molécula de agua en función de la temperatura.





**Figura 2.29** Energía de descomposición del agua en función de la temperatura

En la figura se aprecian varias zonas. En la zona de temperaturas por debajo de los 100 °C, nos encontramos en el caso de los electrolizadores que se han expuesto en apartados anteriores, tanto la tecnología polimérica como alcalina.

- A la temperatura de 100 °C, existe un descenso brusco en la energía requerida, que no deja de ser otra que la energía necesaria para pasar del estado líquido al estado gaseoso.

- A partir de los 100 °C, se observa que la cantidad de energía permanece constante, pero se da una circunstancia muy importante, que a medida que aumenta la temperatura, la cantidad de energía en forma de electricidad que es necesaria para descomponer la molécula de agua decrece linealmente. Por lo tanto lo que es necesario aportar en el proceso es un aporte de calor, que puede ser en algunos casos calor residual de un proceso, por ejemplo de la refrigeración de una central térmica o una central nuclear.

- Si se aumenta mucho la temperatura se llega a separar directamente el hidrógeno y el oxígeno del agua, con energía solar térmica sin utilizar electricidad, lo



que comúnmente se denomina como “disociación directa del agua o termólisis”, se necesitan temperaturas superiores a los 3.000 °C.

La termólisis se produce según la reacción:



Esta reacción, a priori, puede resultar sencilla, pero en la realidad no es tan simple ya que presenta diversos problemas como son:

- Para llevar a cabo esta reacción se requieren elevadas temperaturas (>2500 K) si se quiere obtener grado razonable de disociación.
- Se necesita una técnica efectiva para separar el H<sub>2</sub> del O<sub>2</sub> para evitar una mezcla explosiva.
- Membranas semipermeables basadas en ZrO<sub>2</sub> y otros materiales de alta temperatura han sido probados a temperaturas superiores a 2500 K, pero el material cerámico normalmente no resiste los severos golpes térmicos que ocurren a menudo cuando trabajan a altos grados de irradiación solar.

Dentro del campo de producción de hidrógeno a partir de energías renovables, la producción mediante energía solar se presenta como una manera adecuada de almacenar, en forma de energía química, la energía procedente del Sol. Concretamente, los métodos que hacen uso de energía solar concentrada son los que ofrecen mayores posibilidades de desarrollo, que son dos.

- La electrólisis a alta temperatura del vapor de agua, suministrando el calor y la electricidad a partir de colectores cilíndrico-parabólicos, discos parabólicos e instalaciones de torre central. Este método, frente a la electrólisis a temperatura ambiente, presenta la ventaja de requerir una entrada de energía eléctrica menor, como se verá más adelante.

- Los métodos termoquímicos, entre los que se incluyen: termólisis directa del agua, ciclos termoquímicos, generalmente de dos pasos, basados en la reducción de óxidos metálicos, así como el cracking, el reformado y la gasificación de hidrocarburos. Estos procesos utilizan la radiación solar concentrada como fuente calorífica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción endotérmica. Para conseguir razones de concentración elevadas se hace uso de dos de las tres configuraciones ópticas más

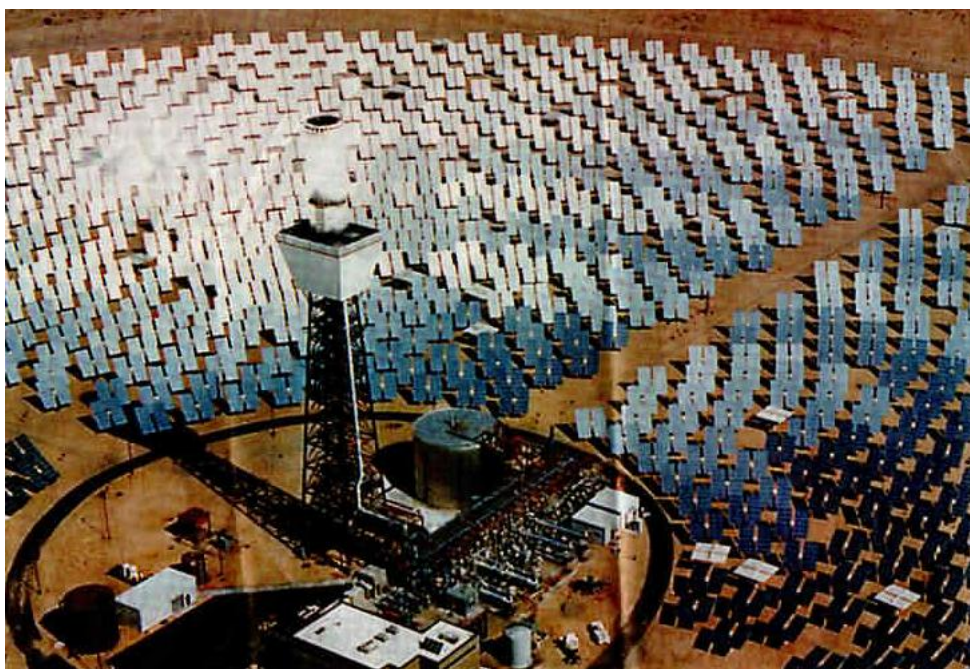


comunes: discos parabólicos y sistemas de torre, ya que con colectores cilíndrico-parabólicos no se alcanza el nivel necesario de temperatura.

El rendimiento global, o rendimiento de conversión de energía solar a energía química, es un parámetro adecuado para evaluar el potencial industrial de un proceso y, en el caso de energía solar de alta temperatura, adquiere especial importancia. Cuanto mayor sea dicho rendimiento, menor será el área de colectores necesaria para producir una cantidad dada de hidrógeno y, consecuentemente, menores serán los costes en los que se incurra para el sistema de concentración solar, que normalmente corresponden a la mitad de la inversión total del conjunto de la planta solar-química.

Los sistemas de energía solar de concentración (del inglés “Concentrating Solar Power”, CSP), consiste en una gran cantidad de espejos que siguen al sol, concentrando su calor en un punto. De esta manera, se genera vapor, que a su vez impulsa una turbina.

Más en concreto, la concentración de la luz solar se consigue mediante dispositivos ópticos que reciben el nombre genérico de colectores de concentración. Estos colectores constan de un receptor y del concentrador propiamente dicho. La luz incide sobre el concentrador y es reflejada hacia el receptor, que es el elemento del sistema donde la radiación se absorbe y se convierte en otro tipo de energía, en general energía térmica o química.



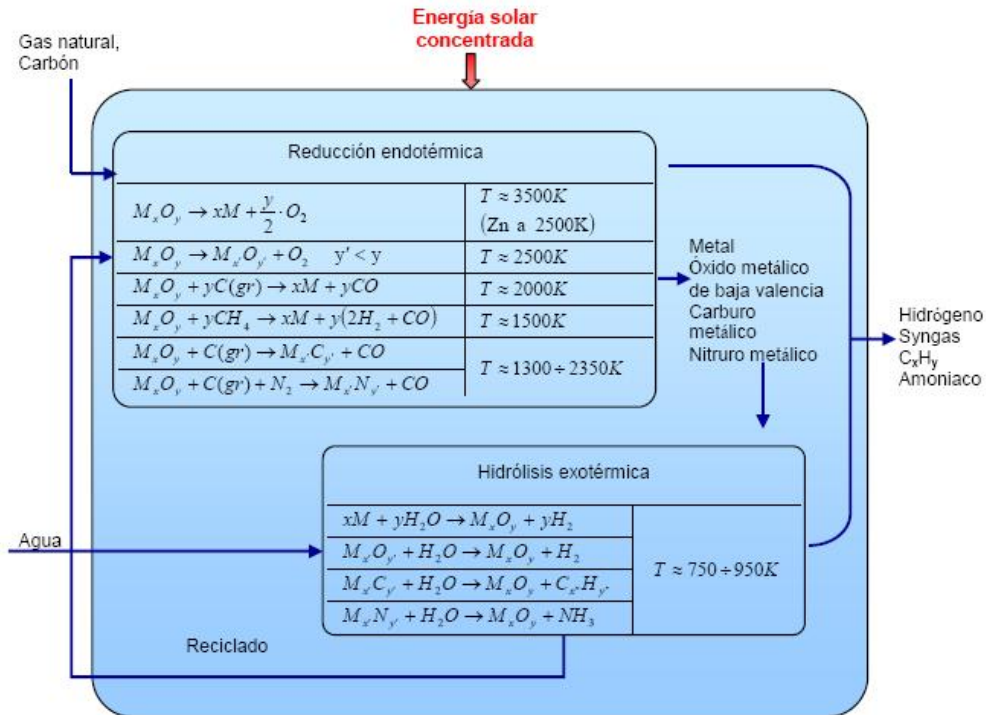


**Figura 2.30** Central de energía solar de concentración

Además, este tipo de plantas pueden funcionar constantemente, ya que parte del calor es almacenado en aceite o sal derretida para que la turbina siga funcionando de noche. Las temperaturas que se barajan están por encima de los 800 °C, más altas que las que se necesitan para producir electricidad (550 a 600 °C).

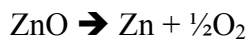
La solución por la que se está optando son los ciclos termoquímicos, basados en la inserción de cadenas de reacciones intermedias, lo que implica bajar la temperatura necesaria a menos de 1.500 °C, con la ventaja de que el oxígeno y el hidrógeno se liberan por separado, con lo que se piensa que se podrían alcanzar rendimientos del 50 %. Existen un total de 2.000 ciclos termoquímicos.

Los altos flujos de radiación que se consiguen con los sistemas ópticos para concentración solar dan lugar a temperaturas estacionarias por encima de los 3000K, que permiten que la conversión de la energía solar a energía térmica se realice a temperaturas del orden de los 2000K y superiores, que son las que se emplean en los ciclos termoquímicos de dos pasos que se basan en la reducción de un óxido metálico. El primer paso, endotérmico, es la reducción, mediante energía solar, del óxido metálico ( $MxOy$ ). Como se observa, esta reducción puede ser al metal o a un óxido metálico de menor valencia. También se puede realizar una carboreducción del óxido metálico, utilizando como agente reductor carbón o gas natural. El segundo paso, que no requiere de energía solar, es la hidrólisis exotérmica del agua, acompañada de la oxidación del metal, para formar el hidrógeno y el correspondiente óxido metálico. Ya se ha comprobado experimentalmente que la reacción de separación de la molécula de agua ocurre de forma exotérmica y con una tasa de realización razonable cuando se burbujea vapor a través del metal fundido, a temperaturas del orden de 700K. La reacción neta es la propia de la termólisis, citada anteriormente. Sin embargo, puesto que el hidrógeno y el oxígeno se forman en pasos diferentes, no es necesaria una separación de los mismos a altas temperaturas.



**Figura 2.31** Ciclos termoquímicos solares de dos pasos para producir hidrógeno

El par redox que se perfila actualmente como más apropiado para el ciclo termoquímico de dos pasos es el del óxido de zinc y zinc:



De los muchos ciclos termoquímicos que existen las investigaciones se están decantando últimamente en estos pares redox metal/óxido de dos etapas, en particular la presente de óxido de zinc y zinc debido a su simplicidad, su buena ciclabilidad y el potencial en cuanto a la eficiente conversión de la energía solar en energía química, lo que conduce a una buena competitividad económica.

El principal reto es el desarrollo de la tecnología de los reactores solares que operan a 1700 °C y 1 bar. Se ha demostrado ya experimentalmente la viabilidad técnica del proceso con un prototipo de reactor solar de 10kW.



Algunas de las tecnologías desarrolladas en el ámbito de este tipo de energía pueden ser aprovechadas para procesos de captura y abatimiento de CO<sub>2</sub>. con un reactor de lecho fluidizado, directamente expuesto a la radiación solar concentrada, un flujo continuo de aire puede ser totalmente despojado de su CO<sub>2</sub> con un tiempo de residencia de menos de un segundo, y posteriormente el CO<sub>2</sub> puede ser recuperado puro a 1 bar de presión.

En concreto, y volviendo a nuestro par redox metal/óxido elegido en un reactor solar concentrado, se puede utilizar para convertir la corriente de CO<sub>2</sub> puro en corrientes separadas físicamente de CO y de oxígeno, donde el CO se transforma posteriormente en combustibles líquidos a través de procesos de síntesis (síntesis Fischer-Tropsch). Es decir, la energía solar se utiliza para capturar el CO<sub>2</sub> del aire atmosférico y para reciclarlo en forma de combustibles para el transporte. El ciclo está perfectamente cerrado de manera sostenible.

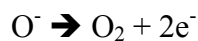
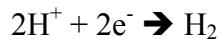
#### **2.2.4. Producción biofotolítica de hidrógeno**

La realización de un proceso tecnológico práctico para la producción de hidrógeno a partir de luz, agua, dióxido de carbono y algas (producción fotobiológica), será la mayor fuente biológico de energía renovable y sustentable, sin emisiones de gases con efecto invernadero ni contaminación medioambiental. Antes de poder cumplir esa meta, será necesario contestar un número importante de incógnitas relativas al desarrollo de reactores biológicos, de explotación a alta escala (miles o millones de hectáreas), de modificaciones genéticas para mejorar eficiencias (después de todo, las algas buscan su desarrollo mientras que para esta tecnología su desarrollo es totalmente innecesario) y de licitación de los conocimientos científicos y empíricos pertinentes a la fotosíntesis en condiciones extrañas a la operación típica de estos microorganismos. Se tratará de revisar y explicar, en el presente apartado, las bases químicas y genéticas actuales de un eventual proceso productivo, y el diseño eventual de los complejos reactores biológicos necesarios para su explotación industrial.

La producción de hidrógeno por biofotólisis, también citada como fotodisociación biológica del agua en otros contextos, se refiere a la conversión de agua



y energía solar utilizada a hidrógeno y oxígeno usando microorganismos, comúnmente microalgas o cianobacterias. Si bien la producción biológica (o por microorganismos) de hidrogeno ha sido un campo de activa investigación tanto aplicada como básica por al menos dos décadas, su producción industrial se realiza o por hidrólisis eléctrica de agua. Se debe recordar cuál era la reacción de la misma.



También se puede obtener hidrógeno a partir de gas metano mediante reacciones químicas. Aunque el metano se obtiene como combustible fósil, su producción por microorganismos es muy común.

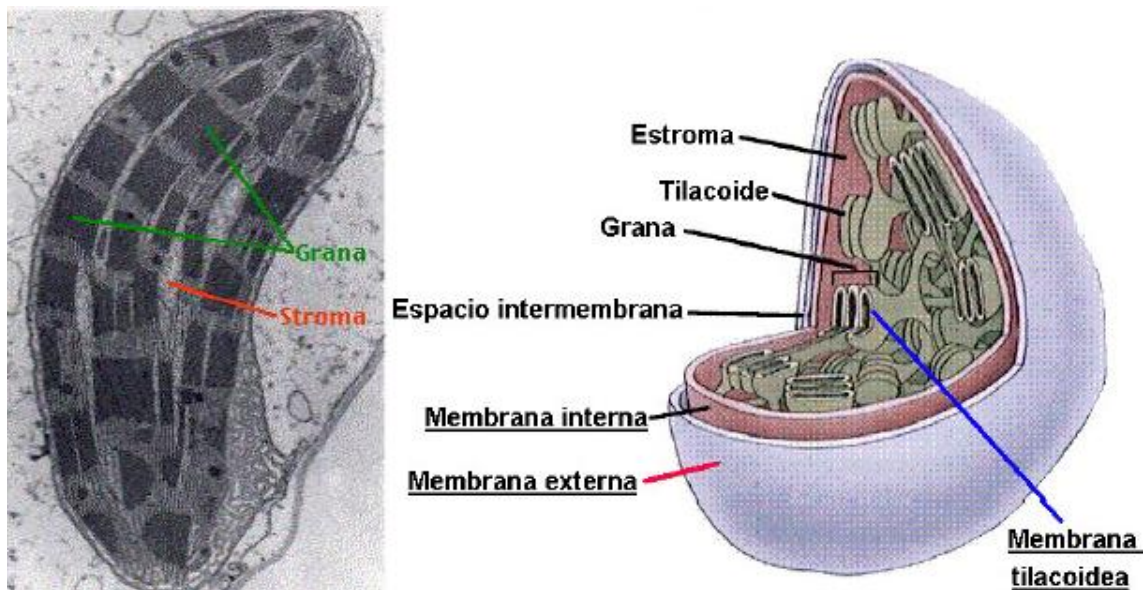


Esta reacción es solamente global. Sin embargo, son reacciones estequiométricas correspondientes a procesos ya existentes, y muy caracterizados y conocidos, de modo que se pueden obtener mayores detalles en el ámbito comercial. La producción biofotolítica, en cambio, dista mucho aún de expresarse comercialmente, pues requiere de un significativo avance científico y tecnológico, es decir, se necesita saber más acerca de cómo ocurre y cómo intervenir la máquina bioquímica que hipotéticamente se construiría.

Aun así, durante esta última década se han realizado significativos avances en este campo, tanto en la caracterización bioquímica de los microorganismos que producen hidrógeno bajo condiciones adecuadas, como en el manejo fisiológico de los cultivos. Además, se han propuesto diseños de fotobioreactores, en donde se desarrollan reacciones biológicas controladas, que son cerrados pero que permiten la interacción del material biológico con radiación luminosa. Son más eficientes para la obtención de biomasa con rendimientos que bordean el 10 % en términos de energía radiante recibida contra la expresada como hidrógeno.



La producción de hidrógeno con microalgas fotoautógrafas, esto es, que se producen a sí mismas a partir de luz y CO<sub>2</sub>, se basa en la utilización de la energía solar para la fotodisociación del agua y la consecuente transferencia de electrones en una cadena transportadora de ellos ubicada en estructuras como los tilacoides, tanto para cianobacterias como para microalgas. En la membrana de estas estructuras está la maquinaria fotosintética.



**Figura 2.32** Esquema de un cloroplasto presente en microalgas (eucariontes) con sus estructuras internas y la presencia de tilacoides, lugar donde se encuentra la maquinaria fotosintética. Se puede ver por un corte visualizado por microscopía electrónica de transmisión la disposición de los tilacoides (grana).

Esta maquinaria consiste en una serie de proteínas y compuestos que en último término transportan los electrones desde el agua hacia moléculas como NADH y el H<sub>2</sub>. Las proteínas, enzimas, que se encuentran en el proceso fotosintético bajo condiciones aeróbicas son:

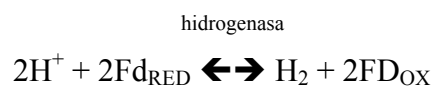
- Fotosistema II (PSII)
- Complejo b6f
- Fotosistema I (PSI)
- Ferredoxina (Fd)





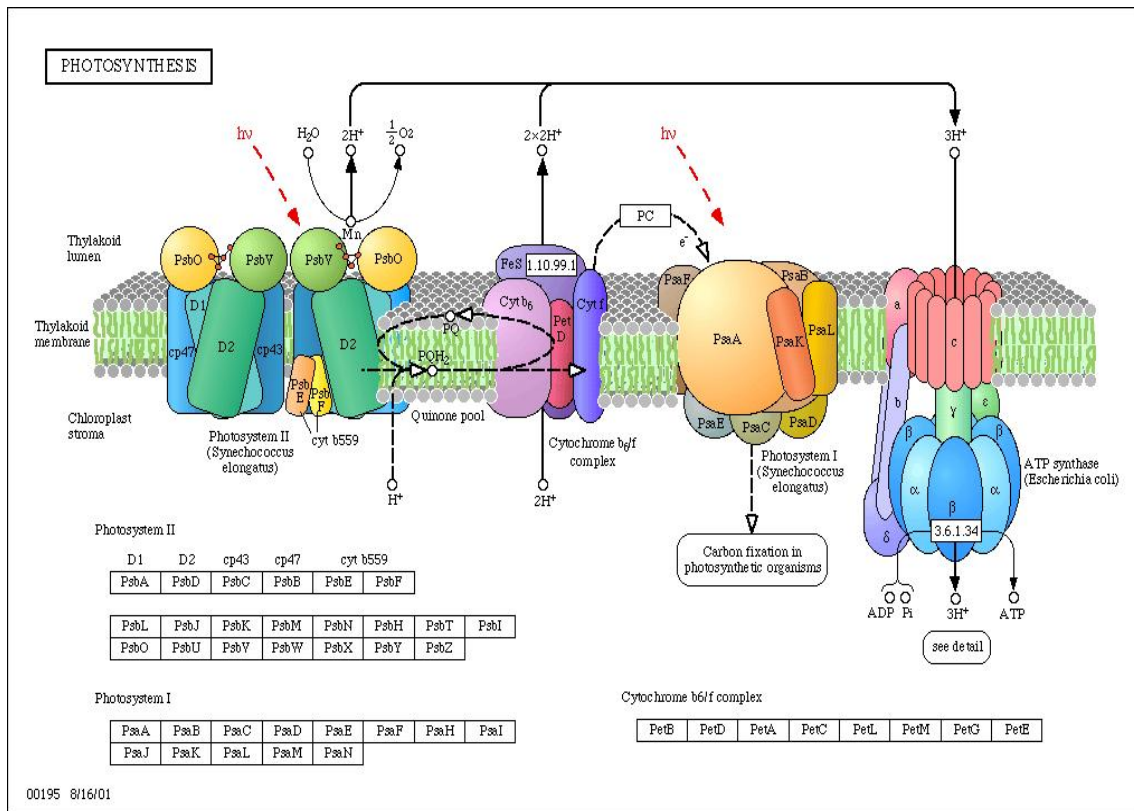
- NADH reductasa
- Transportadores asociados como:
  - Plastoquinona (PQ)
  - Plastocianina (PC).
  - Pigmentos: clorofilas a y b

Bajo condiciones anaerobias, sin oxígeno disuelto, se expresa la hidrogenasa (enzima que produce H<sub>2</sub>) que se une a la ferredoxina para catalizar la conversión de dos protones, 2H<sup>+</sup>, a hidrógeno gaseoso, H<sub>2</sub>.



La transferencia de electrones bajo las condiciones descritas anteriormente, realiza la producción de hidrógeno mediante la enzima hidrogenasa, enzima reversible, la cual bajo ciertas condiciones anaerobias es capaz de reducir los protones a hidrógeno, oxidando ferredoxina en su estado reducido a su estado oxidado.

En condiciones aeróbicas, es decir, con oxígeno disuelto en el medio de cultivo, parte del flujo de electrones es utilizado para generar poder reductor, expresado en la molécula NADH, que es utilizado por el microorganismo para fijar CO<sub>2</sub>, con la consecuente producción de carbohidratos y biomasa. Simultáneamente, este transporte de electrones permite el flujo, a través de la membrana tilacoidal, de los protones que posteriormente son utilizados por una ATP-asa, generando ATP que será utilizado para posteriores transfosforilaciones.



**Figura 2.33** Esquema del mecanismo fotosintético en el cual se genera poder reductor (NADPH) y ATP para la posterior fijación de CO<sub>2</sub>

La figura anterior ilustra que el centro de reacción de la clorofila capta los fotones y genera una transferencia de energía al PSII. La energía de luz absorbida es liberada como un electrón desde el PSII a un aceptor (plastoquinona, PQ). Esta plastoquinona acepta un segundo electrón liberado por el PSII seguido de un segundo fotón de luz, y se agregan dos protones desde el estroma (PQH<sub>2</sub>). El complejo que produce el oxígeno en el PSII remueve los electrones del agua uno a la vez y los transfiere al PSII, restaurando el centro de reacción de la clorofila a un estado basal y generando oxígeno. Los protones resultantes de la disociación del agua quedan en el lumen contribuyendo a la fuerza protomotriz. La PQH<sub>2</sub> difunde a través de la membrana hacia el citocromo b<sub>6</sub>f, donde éste simultáneamente libera sus dos electrones a un sitio en la cara del lumen y sus dos protones dentro del lumen. Estos protones contribuyen a la fuerza protomotriz. Estos electrones pueden ser transportados a través del complejo b<sub>6</sub>f durante un ciclo de PQ, transportando protones adicionales a través de



la membrana al lumen tilacoidal. En cuanto al Fotosistema I, cada electrón liberado, después de la absorción de luz, es transportado por una serie de transportadores en el centro de reacción a la superficie del estroma, donde la ferredoxina soluble (proteína Fe-S) transfiere los electrones al FAD y finalmente al NADP<sup>+</sup>. Dos electrones con un protón removido desde el estroma convierten cada NADP<sup>+</sup> a NADPH. El PS I es entonces restaurado a su condición inicial por la adición de un electrón desde el PS II vía plastocianina, un transportador (carrier) de electrón soluble que difunde a través del lumen tilacoidal. El gradiente de protones es utilizado por la ATP-asa para generar ATP a partir de ADP y Pi. El NADPH y el ATP son generados en el estroma del cloroplasto y son utilizados para la fijación de CO<sub>2</sub>, mediante el clásico ciclo de Calvin.

Con toda esta base de conocimientos, se pueden conocer de una manera más profunda los distintos tipos de procesos de producción de hidrógeno.

La producción de hidrógeno gaseoso, a partir del agua, mediante esta fenomenología requiere manipular la secuencia de reacciones bioquímicas, interactuando con la célula completa (pero sin modificarla en principio), en alguna modalidad que obligue la aparición de gas hidrógeno que, de ser dejado al sistema natural, no sería producido en absoluto hacia el medio exterior a la célula. Se han popularizado dos alternativas tecnológicas, a un nivel solamente de laboratorio y de algunos ensayos piloto.

En el primer proceso, la producción de oxígeno fotosintético, con la consecuente acumulación de carbohidratos, está separada de la producción de gas hidrógeno, tanto temporal como espacialmente. Este es un proceso de dos estados: el CO<sub>2</sub> es primero fijado a sustratos ricos en H<sub>2</sub>-endógeno durante fotosíntesis oxigénica normal (estado 1), seguido por generación de hidrógeno molecular cuando las microalgas son incubadas en condiciones anaeróbicas (estado 2). Este enfoque requiere, por ende, de un sistema de cultivo y de otro sistema aparte para la generación de hidrógeno.

La segunda aproximación esta relacionada con la producción de oxígeno fotosintético y gas hidrógeno simultáneamente. En este caso los electrones son liberados de la oxidación del agua y son conducidos a la hidrogenasa sin estar mediado la fijación de CO<sub>2</sub> ni el almacenamiento de energía como metabolitos celulares. Este mecanismo en el proceso de generación de H<sub>2</sub> ha resultado superior al proceso de dos estados, ya



que se han obtenido eficiencias de conversión de energía (luminosa a gas hidrógeno) de un 5 a un 10% (del orden de magnitud de la eficiencia de celdas fotovoltaicas. Sin embargo, este proceso "de un estado" tiene limitaciones principalmente por la inhibición de la hidrogenasa por el oxígeno que es producido por la disociación del agua por el PS II.

También existe un proceso de producción de hidrógeno de dos estados. Como se mencionó anteriormente, en la etapa 1 (fotosíntesis oxigénica) se busca conseguir una acumulación de carbohidratos vía ciclo de Calvin. Luego estas células son incubadas anaeróbicamente por un cierto período para inducir la expresión de genes que codifican para la hidrogenasa reversible y de otros genes que pueden ser esenciales para la producción de  $H_2$ . En una segunda etapa, estas células son operadas bajo condiciones anaeróbicas y en presencia de luz con la consecuente producción de hidrógeno. Esta evolución de  $H_2$  puede deberse a dos mecanismos: uno, producto de la fermentación de carbohidratos vía fermentación de ribulosa 5-P y generación de  $CO_2$  e hidrógeno; pero, también puede explicarse por el aporte de electrones directamente a la maquinaria fotosintética modificada (tecnológicamente) por las condiciones de anaerobias.

Si, en cambio, hablamos de producción de hidrógeno de un solo estado, se ha descrito que bajo ciertas condiciones de limitación de nutrientes, con un medio libre de azufre, por ejemplo, sulfato, y en condiciones anaeróbicas, algunas microalgas como *Chlamydomonas reinhardtii* son capaces de producir hidrógeno de manera sostenida en el tiempo. La falta de sulfato en el medio genera un desacoplamiento del PS II y una pérdida en la disociación del agua a la par que en la generación de oxígeno. La pérdida de actividad del PS II se debe a la alta tasa de biosíntesis de proteína de "novo" en el cloroplasto, necesaria para el frecuente reemplazo de proteínas del centro de reacción en el complejo que oxida  $H_2O$  en el PS II. En ausencia de azufre, que es un componente esencial de los aminoácidos cisteína y metionina, la biosíntesis y la reparación del PS II se bloquea. Este desacoplamiento permite la producción sostenida de hidrógeno en este proceso también de dos estados. Los electrones en este proceso son aportados por el consumo de sustratos endógenos. Tales electrones pasan a través de la plastoquinona al complejo  $b_6f$  y al PS I, con un transporte acoplado a la hidrogenasa reversible, para generar finalmente  $H_2$  y ATP. El oxígeno remanente es consumido en la ruta de fosforilación oxidativa. Este proceso incluye la habilidad de reciclar el cultivo



repetidamente, regular la producción de oxígeno fotosintético y la utilización de productos de fermentación excretados. Benemann propuso este concepto en 1998.

En la biofotólisis directa, la producción de hidrógeno depende de la tolerancia de la hidrogenasa al oxígeno ya que en este proceso se generan los dos gases en forma simultánea. Este proceso no es sostenible en el tiempo ya que el oxígeno inactiva a la enzima hidrogenasa.

Así las cosas, pasamos a describir sendos procesos propuestos para la generación de hidrógeno.

La primera alternativa de proceso consiste en biofotólisis indirecta con dos estados, esquematizada en la siguiente figura.

Diagrama 2 proceso 2

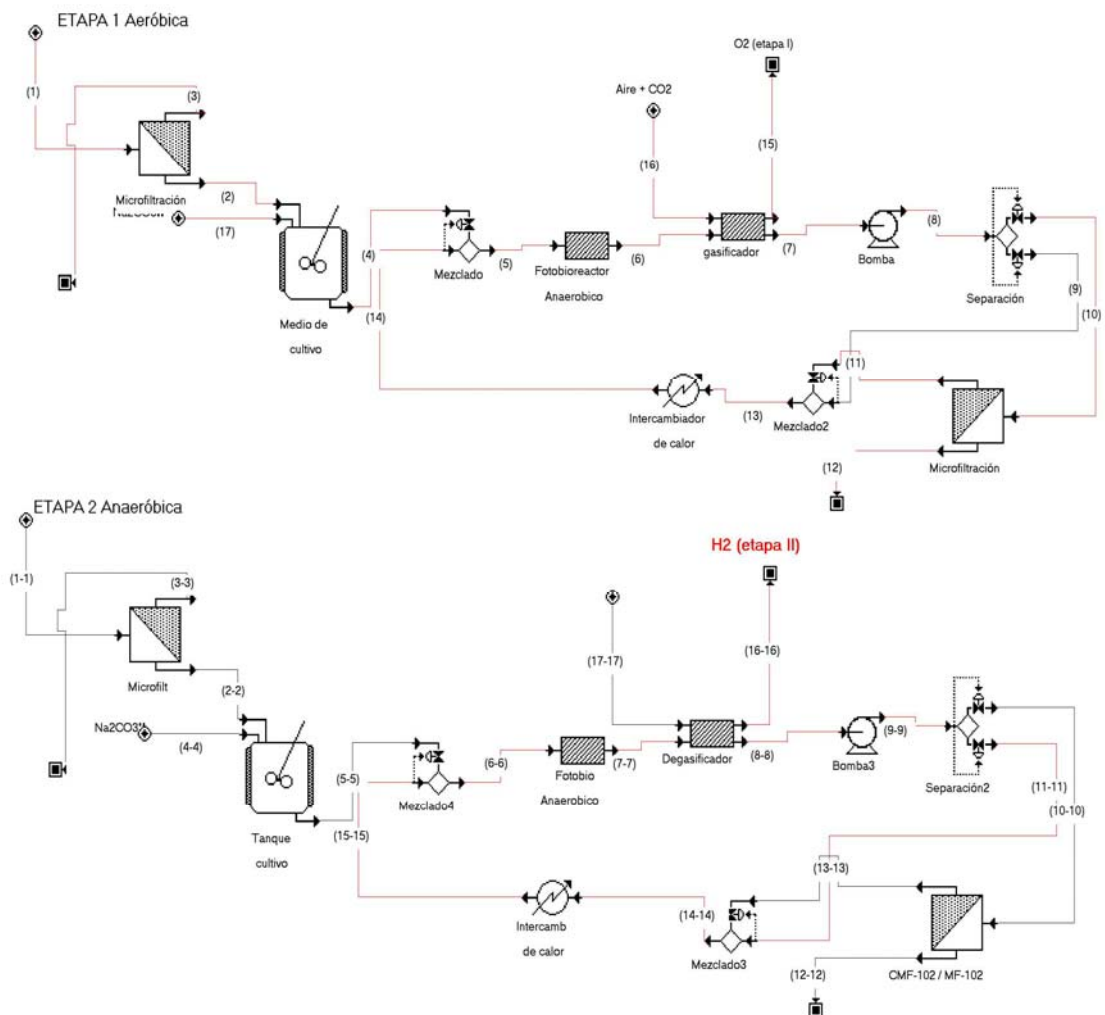


Figura 2.34 Producción de hidrógeno por biofotólisis



El proceso comprende una laguna abierta para el estado I de fijación de CO<sub>2</sub> y fotodisociación del agua por el fotosistema II con la consiguiente producción de O<sub>2</sub>. En esta etapa se generan compuestos de acumulación como carbohidratos y un aumento de la biomasa. Una etapa de concentración celular por filtración y lavado para remover el sulfato presente, conservando los demás nutrientes, seguido de una etapa (Estado II) de adaptación en fase oscura y anaerobia del concentrado celular y una posterior fermentación y producción de H<sub>2</sub> en un fotobioreactor tubular cerrado (diagrama 1).

El diagrama de flujos del proceso propuesto debe incluir diversas unidades de proceso y líneas de flujo, las que se presentan en el diagrama 1. Estas unidades parecen todas técnicamente factibles, pero sus tamaños son considerables y lo serán mientras no se logre un dramático aumento de la eficiencia, mediante, por ejemplo, manipulación genética.

La entrada al proceso (línea 1) estará dada por una línea de alimentación con agua de mar filtrada mediante arena y captada a través de un pozo, más medio de cultivo. Esta se bombea a la línea 2 en la cual se mezclan con una parte de la línea 3 (agua de lavado del medio de filtración) y la línea 4 de recirculación de biomasa.

La entrada al proceso tiene la composición de un medio de cultivo basado en agua de mar para *Spirulina platensis*.

La línea de recirculación tendrá los mismos compuestos, en concentraciones más bajas y sin sulfato por el efecto de la línea de lavado en la etapa de la separación de sólidos por filtración. La mezcla resultante (línea 5) es la que ingresa a una laguna de producción de biomasa de microalgas. La laguna puede recibir, además el ingreso de aire (línea 23) mediante un compresor hacia la línea 30, en un proceso abierto a la atmósfera (línea 24). Dentro de la laguna existen sólidos (células y precipitados) que se retiran por la línea 6 y gases (oxígeno y aire) que se emiten libremente a la atmósfera (línea 24).

El pH de operación de la laguna debido a las condiciones de crecimiento de las microalgas será de carácter básico.

Las conversiones dentro de la laguna serán:

- Fotodisociación del agua producto de la activación del Fotosistema II y el consecuente transporte de electrones.



- Producción de oxígeno debido a la fotodisociación del agua.
- Generación de poder reductor (NADH) que es utilizado para la fijación de CO<sub>2</sub> y la consecuente acumulación de carbohidratos (almidón, etc.) que lleva a la formación de biomasa.

La línea de salida del reactor (línea 6) se llevará hacia la línea 7, que se mezcla en una etapa controlada con la línea 25 generando la línea 8 para entrar a una etapa de concentración celular. El lavado del sulfato presente en el medio se realiza con agua salina sin sulfato (línea 25). La elección del sistema de concentración celular se deberá examinar en este estudio. En esta etapa se obtendrá un filtrado compuesto de agua de mar y agua de lavado (línea 9) la que mediante una bomba conecta a la Línea 4 hacia la recirculación. Para extraer las microalgas del sistema se utiliza el mismo medio pero en contracorriente utilizando las líneas 11 y 12 generando un medio semisólido que va por la línea 13 hacia un estanque de fermentación oscura anaerobio.

Las conversiones dentro del estanque de almacenamiento anaeróbico (reactor) serán:

- Expresión génica de la hidrogenasa debida a los cambios ambientales impuestos por el diseño, a saber: oscuridad y anaerobiosis.
- Producción de hidrógeno bajo estas condiciones.
- La línea de salida de gas del estanque de almacenamiento (línea 28) llevará el gas hidrógeno producido a los correspondientes procesos de purificación final.
- La salida de concentrado de microalgas (línea 14), será transportada hacia la línea 15 que entra al fotobioreactor (línea 16).

Las conversiones dentro del fotobioreactor serán:

- Utilización de la energía acumulada por las microalgas para la generación de hidrogeno vía hidrogenasa.
- Inhibición del fotosistema II debido a la ausencia de sulfato en el medio.
- Transporte electrónico en presencia de luz debido a la activación del fotosistema I transferencia hacia la ferredoxina y luego a la hidrogenasa.
- Producción de hidrógeno.
- La línea 29 transporta los gases (hidrógeno) producidos por el fotobioreactor en fase luminosa.



La línea 18 lleva a un intercambiador de calor, luego reciclada hacia la línea 19 y 20 que se mezcla con la línea de entrada (línea 16) a una biomasa determinada, para regular la temperatura del líquido en reacción. El exceso de biomasa se utiliza (línea 21) para ser transportada a la línea 22 y pasar a la línea 4 para ser utilizado como inóculo a la laguna de crecimiento de microalgas. El exceso de biomasa (línea 26) será utilizado en un posterior tratamiento (generación de metano por digestión anaeróbica, o la utilización de esta biomasa para la producción de bioproductos como biodiesel, pigmentos, etc., de alto valor comercial). El exceso de agua de lavado (línea 10) se descarta.

Las líneas 28 y 29 serán mezcladas para la posterior separación de los gases y el almacenamiento del hidrógeno producido.

En resumen, el proceso producirá gas hidrógeno, más biomasa y agua de lavado como desechos. La biomasa puede ser tratada para producir compuestos de valor como proteína de alto valor, biogas, biodiesel y pigmentos.

Como conclusiones respecto de la primera alternativa de proceso podríamos citar las siguientes.

- Las reacciones bioquímicas involucradas en cada uno de los procesos (el clásico y el desacoplado) Son las mismas en cuanto a la producción de hidrógeno por la vía fermentativa. La diferencia, es que en la vía clásica el fotosistema II estaría activo y el oxígeno producido iría a respiración celular. En la vía desacoplada el fotosistema II no estaría presente y no se produciría oxígeno.

- La producción de hidrógeno por la cianobacteria *Spirulina platensis*, es mayor que para microalga *Chlamidomonas reinhardtii*. Es interesante notar que la cianobacteria no tiene organelos celulares y toda la maquinaria fotosintética estará ubicada en estructuras como tilacoides. Esto puede ser una ventaja en el momento de la difusión del oxígeno y el hidrógeno.

- Para poder generar 1 GW/h se necesitaría un área de fotobioreactores de 6400 Há, o 64 Km<sup>2</sup>, más las 20000 Há, (200 Km<sup>2</sup>) de área de lagunas; bajo la tasa de producción descrita para escala de laboratorio, por lo que es necesario estimar las tasas de producción a escala piloto.





Otro punto crítico de este sistema es el trabajo con agua de mar que complica la remoción del sulfato por lavado ya que esta contiene grandes cantidades (del orden de g/L).

De acuerdo a los recientes estudios realizados por Melis, se puede diseñar un proceso como el esquematizado en la figura 4, que supondrá la segunda alternativa de proceso.

Éste consiste en el uso de fotobiorreactores tubulares planos (figura 34, etapa 2), que operan en dos ciclos. Un ciclo en el cual hay crecimiento de las microalgas y /o recuperación de ellas, bajo condiciones aeróbicas y en presencia de  $\text{CO}_2$  o  $\text{NaHCO}_3$ , el otro ciclo comprende la producción de  $\text{H}_2$  bajo condiciones de operación anaeróbicas y en presencia de luz. Estos dos ciclos ocurren en el mismo fotobiorreactor. Tenemos además una etapa de concentración celular para obtener el óptimo de biomasa necesaria para la producción de hidrógeno deseada. El diagrama N°2 muestra los flujos del proceso cuyas etapas (Etapa I aeróbica, Etapa II anaeróbica) fundamentales son descritas.

Las líneas marcadas en rojo indican la operación del proceso bajo las distintas condiciones (aeróbica y anaeróbica).

La entrada del proceso (línea 1) lleva agua la cual es filtrada por un equipo de microfiltración, la salida (línea 2) contiene agua filtrada. La línea 3 son los residuos de la filtración. Esta agua filtrada ingresa (línea 2) a un estanque de preparación del medio de cultivo de las microalgas. Esta agua se mezcla con sales a una concentración controlada de ellas, principalmente en el contenido de sulfato. La línea 17 ingresa al estanque con solución salina concentrada más bicarbonato de sodio. La salida del estanque de cultivo (línea 4) ingresa a la línea de circulación de biomasa (línea 14) saliendo (línea 5) una mezcla de biomasa más nutrientes. Este proceso opera solo bajo condiciones aeróbicas. Ya en la línea de circulación (línea 5), ésta ingresa al fotobiorreactor.

El pH de operación del fotobiorreactor debido a las condiciones de crecimiento de las microalgas será en torno al pH básico. La temperatura óptima en torno a los 25 °C.

Las conversiones dentro del fotobiorreactor serán:

Para el ciclo aeróbico y en presencia de  $\text{CO}_2$ :



Generación de biomasa.

Acumulación de carbohidratos y proteínas.

Producción de O<sub>2</sub> y consumo de CO<sub>2</sub>.

Para el ciclo anaeróbico:

Utilización de la energía acumulada por las microalgas para la generación de hidrogeno vía hidrogenasa.

Inhibición del fotosistema II debido a la ausencia de sulfato en el medio.

Transporte electrónico en presencia de luz debido a la activación del fotosistema I transferencia hacia la ferredoxina y luego a la hidrogenasa.

Producción de hidrogeno.

La salida del fotobioreactor (línea 6) ingresa a un gasificador/degasificador. En operación aeróbica hay ingreso de aire y CO<sub>2</sub> vía la línea 16, generando O<sub>2</sub> que va a la atmósfera vía la línea 15. La línea 7 transporta a través de una bomba hacia la línea 8 que pasa por un separador de corriente hacia un sistema de microfiltración (línea 10) para la concentración de la biomasa celular. El agua (línea 12) es reciclada. La salida del microfiltro (línea 11) pasa por un sistema de mezclado de corrientes saliendo por la línea 13 hacia un intercambiador de calor y luego hacia la línea 14. El proceso descrito en la Etapa 2 anaeróbica es similar al anterior con la diferencia que no habría ingreso de medio de cultivo y el gasificador /degasificador sólo operaría como degasificador permitiendo la salida del hidrógeno producido.

En el caso de la segunda etapa, podríamos citar las siguientes conclusiones.

- Este proceso consiste en la producción de hidrógeno ocupando sólo fotobioreactores reduciendo el área de producción de la planta a 64 Km<sup>2</sup>, para generar 1 GW/h (Diagrama 2). Esto además reduciría costos de potencia de transporte de fluidos a través de bombas.

- El control de sulfato sería realizado por medio de un control preciso en el medio de cultivo permitiendo que la biomasa lo consuma hasta casi su totalidad en el tiempo de residencia de la etapa 1. Al ser consumido, se opera en la segunda Etapa anaeróbica, produciendo el hidrógeno requerido.

Desde el punto de vista bioquímico, la producción de hidrógeno es un problema complejo porque el manejo de los fotosistemas, de la pigmentación y de la hidrogenasa, sensible a oxígeno, se debe efectuar desde el espacio exterior a las células,



en particular, mediante las variables de operación del sistema de reacción. El sistema de reacción considera, en forma imperativa, la disponibilidad de un reactor que permita la absorción de luz en la clorofila y que al mismo tiempo impida el contacto con la atmósfera del planeta (porque contiene oxígeno y porque se perdería el hidrógeno gaseoso. Este "fotobioreactor" debe recibir gran atención previo a la explotación industrial de esta tecnología.

En el pasado, la actividad de la hidrogenasa reversible fue inducida en las células después de incubación anaeróbica en oscuridad. Sin embargo, tal actividad fue rápidamente perdida bajo iluminación como resultado de la inactivación de la enzima hidrogenasa por el oxígeno generado fotosintéticamente. La modificación por técnicas moleculares y clásicas, de microalgas, para obtener cepas con bajo contenido de pigmentación, sin fotosistema II y/ o con hidrogenasa modificada para hacerla menos sensible al oxígeno, son una alternativa y así poder obtener un proceso de producción de hidrógeno por biofotólisis directa donde se incremente la productividad de  $H_2$  y la tolerancia al  $O_2$  en las microalgas.

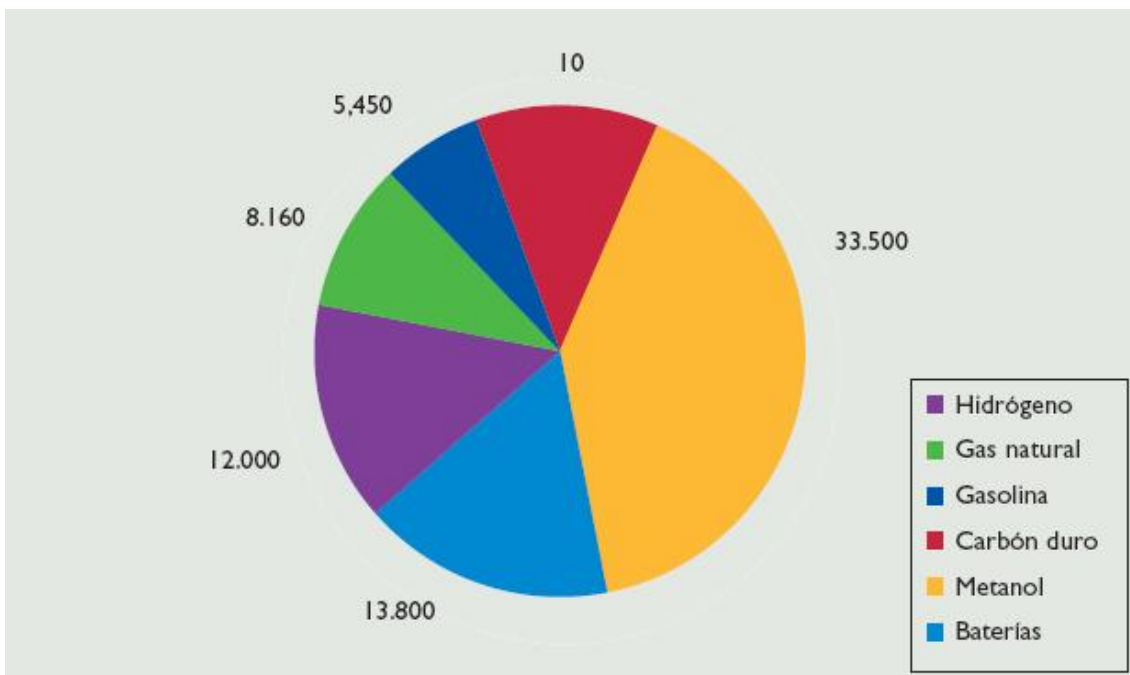
Un hecho interesante es la posibilidad de producir compuestos de valor agregado como pigmentos, aceites, biodiesel. Modificando alguna de las rutas metabólicas por ingeniería genética o por modificación del entorno o sea de los parámetros de operación del sistema.



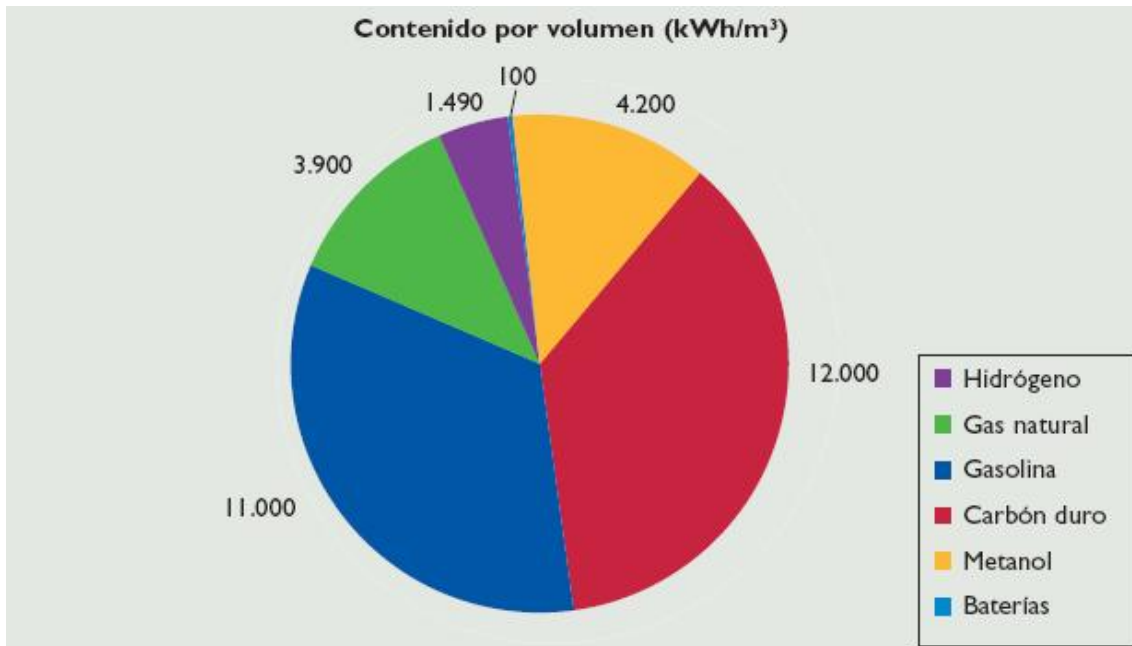
# 3

## ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN DE HIDRÓGENO

Al igual que ocurre con los procesos de producción, existen varios procedimientos para almacenar hidrógeno, enfrentándose todos ellos a la realidad citada en el primer documento del presente proyecto, y es que el hidrógeno almacena mucha energía por unidad de masa, pero muy poca por unidad de volumen, como muestra la siguiente comparativa.



**Figura 3.1** Densidad energética por unidad de peso referida al propio vector energético, no al contenedor



**Figura 3.2** Densidad energética por unidad de volumen con hidrógeno comprimido a 700 bar

Este hecho motiva que el almacenamiento de hidrógeno, es decir, la forma de incrementar la densidad volumétrica del procedimiento, sea un campo de investigación muy activo, relacionado estrechamente con el avance en la tecnología de nuevos materiales. Además, representa un problema serio en aplicaciones del tipo transporte y del tipo portátil.

Por otra parte, si se pretende que en el futuro la energía se asiente sobre la base de la economía del hidrógeno es preciso crear una infraestructura de distribución de éste para poder abastecer las demandas de la sociedad. Hoy en día está en discusión la logística más adecuada, planteándose diversas alternativas en función del uso final del hidrógeno.

Lo que está claro es que necesitamos en primer lugar una breve descripción de las características físico-químicas principales del hidrógeno asociadas al almacenamiento con el objetivo de que se puedan comprender mejor los distintos tipos y variantes de soluciones pensadas al respecto.



Así, se verá qué tecnologías de almacenamiento de hidrógeno existen en la actualidad, haciendo un análisis del comportamiento del hidrógeno, de los sistemas usados y de las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellas.

Por último, clasificaremos y explicaremos los distintos modos de distribuir el hidrógeno que se están llevando a cabo hoy en día y de los sistemas de distribución de hidrógeno o hidrogeneras que ya se han puesto en marcha.

### ***3.1. Características del hidrógeno asociadas al almacenamiento***

El hidrógeno es el elemento más ligero. La molécula de hidrógeno formada por la unión de dos átomos de hidrógeno se caracteriza por tener un pequeño tamaño y peso molecular en comparación con la mayoría de los compuestos. Como ejemplo basta decir que en condiciones normales, es decir 1 atmósfera de presión, 0 °C de temperatura y 1 m<sup>3</sup> de volumen tan solo tenemos 90 gramos de hidrógeno.

Dadas las características del elemento, y observando el poder calorífico del hidrógeno, obtenemos la conclusión que se adelanta en el comienzo del capítulo, que no es otra que la problemática de su bajo poder calorífico por unidad de volumen. Sin embargo, como bien se apreciaban en los anteriores gráficos, el poder calorífico por unidad de masa es muy elevado.

Esta problemática ha desarrollado toda una rama de investigación centrada en mejorar los sistemas de almacenamiento del hidrógeno para convertirlo en un vector energético mucho más eficiente de lo que es hoy día.

Uno de los logros acometidos en los últimos años ha sido el de pasar de hidrógeno comprimido a 200 bares a hidrógeno comprimido a 700 bares, mejorando en gran medida su densidad volumétrica de energía. El Departamento de Energía de Estados Unidos prevé que la densidad volumétrica de energía siga subiendo en los próximos años mientras que el coste kWh decrezca en una mayor proporción. En concreto, planteó unos objetivos de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno de 1,2 kWh/litro y un coste de 6 \$/kWh para 2007 y de 1,5 kWh/litro y 4 \$/kWh para 2010.



Lamentablemente, en estos momentos, Estados Unidos ha suspendido su programa de investigación y financiación de las tecnologías de hidrógeno debido a la crisis y al precario estado de implantación e investigación en algunos aspectos que rodean a esta tecnología.

A continuación se resumen las principales características del hidrógeno. Entre todas ellas, se debe destacar el bajo punto de ebullición, ya que el paso a forma líquida se produce a 20 K, es decir -253 °C.

Densidad del hidrógeno gas	0,0899 kg/Nm <sup>3</sup>
Densidad del hidrógeno líquido	0,0708 kg/L
Densidad energética del hidrógeno gas	10,8 MJ/Nm <sup>3</sup>
Densidad energética del hidrógeno líquido	8,495 MJ/L
Punto de ebullición	20,28 K
Punto de fusión	14,02 K
Poder calorífico Inferior PCI hidrógeno gas	119,972 MJ/kg
Poder calorífico Superior PCS hidrógeno gas	141,890 MJ/kg
Poder calorífico Inferior PCI hidrógeno líquido	10,783 MJ/Nm <sup>3</sup>
Poder calorífico Superior PCS hidrógeno líquido	12,745 MJ/Nm <sup>3</sup>
Límites de explosión	4 - 75% de H <sub>2</sub> en el aire
Límites de detonación	18,3 – 59,0% de H <sub>2</sub> en el aire
Temperaturas de combustión espontánea	858 K
Capacidad calorífica específica	C <sub>p</sub> = 14,33 J/(kgK)
	C <sub>v</sub> =10,12J/(kgK)
Coeficiente de difusión	0,61 cm <sup>2</sup> /s
Incoloro, inodoro e insípido	
No es tóxico, ni contaminante, ni corrosivo, ni cancerígeno, ni radiactivo	
No es explosivo, ni tiene autoignición, ni se descompone	
Es más ligero que el aire y se diluye rápidamente hacia arriba.	
Tiene una llama prácticamente invisible	

**Tabla 3.1** Propiedades del hidrógeno

Por tanto, se define el objetivo de un sistema de almacenamiento de hidrógeno como la intención de aumentar la densidad, de forma que se tenga la máxima cantidad posible de masa y, por tanto, de energía, en el menor volumen.

Las soluciones que se adoptan llegados a este punto son varias, entre ellas comprimir el gas aumentando la presión, licuar el gas en forma criogénica o pasando el



hidrógeno a formar parte de un compuesto sólido, por absorción o adsorción, con diferentes tipos de enlaces químicos.

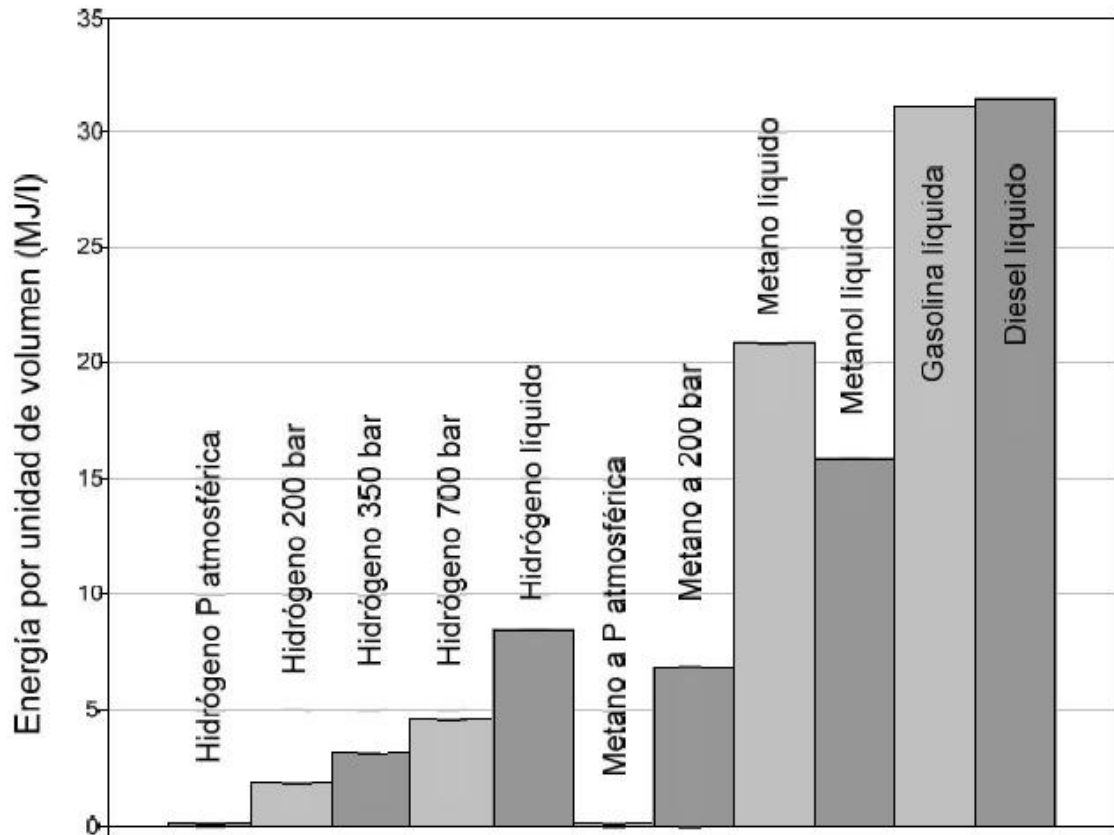
Comparando en poder calorífico del hidrógeno con otros combustibles convencionales, encontramos que 1 kilogramo de hidrógeno equivale a casi 3 kilogramos de gasolina. Sin embargo, si esta comparación la hacemos en volumen, encontraremos que 1 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno equivale energéticamente tan solo a 0,34 litros de gasolina, remitiéndonos a las figuras del principio del capítulo. Así, desarrollamos la siguiente tabla.

Hidrógeno	Metano	Propano	Gasolina	Diesel	Metanol
1 kg	2,4 kg	2,59 kg	2,78 kg	2,8 kg	6,09 kg

**Tabla 3.2** Equivalencia en peso de distintos combustibles respecto a 1 kilogramo de hidrógeno

Un aspecto a tener en cuenta es que el volumen de hidrógeno no disminuye de forma proporcional al aumento de presión, como cabría esperar de cualquier gas ideal. El hidrógeno gas, a altas presiones, tiene un comportamiento de gas real, diferente al comportamiento de gas ideal válido para bajas y medias presiones. Lo observamos en el siguiente gráfico en el que se representa la energía por unidad de volumen de distintos combustibles, entre los que incluimos hidrógeno gas a presión atmosférica, comprimido a 200 bar, a 350 bar y a 700 bar. Se observa ligeramente la falta de proporcionalidad existente entre los distintos combustibles de hidrógeno.





**Figura 3.3** Energía por unidad de volumen de distintos combustibles, incluido hidrógeno a distintas presiones

Para calcular la cantidad de hidrógeno a un determinado volumen y presión se debe usar el factor de compresibilidad. Cuanto más se aleje de 1, tanto más se aleja el comportamiento de la idealidad.

El factor de compresibilidad se define como:

$$\text{FactorCompresibilidad} = \frac{[\text{VolumenGeométrico}(L) * \text{Presión}(\text{bar})]}{\text{CantidadHidrógeno}(\text{Nm}^3)}$$

Debido a ello es necesario encontrar soluciones para aumentar su densidad energética de forma segura y económica que permita ofrecer unos costes de distribución asumibles y unas autonomías aceptables o equiparables a las actuales para las diversas aplicaciones, como transporte, móviles y estacionarias.



Adaptar lo existente en gas natural a las condiciones especiales del hidrógeno es un camino que algunos están recorriendo con éxito, donde los compresores y la estabilidad de las tuberías parecen ser los componentes más importantes para acometer la faena de una manera, como mínimo, segura.

Teniendo estos factores en cuenta se pueden ver los distintos tipos de almacenamiento y sus características principales.

- Almacenamiento de hidrógeno: gas comprimido
- Almacenamiento de hidrógeno: gas líquido
- Almacenamiento de hidrógeno: estado sólido

Para la toma de contacto con el tema, se resumirán brevemente los tres conceptos.

La técnica más sencilla de almacenamiento es como hidrógeno comprimido, en fase gaseosa. En la actualidad se almacena a 200 bar, llegando los equipos avanzados a 700 bar. El consumo para lograr esas presiones es elevado, aunque no tanto como en el procedimiento de licuefacción. Así, a 200 bar se consume un 10% de la energía almacenada, mientras que a 700 bar un 15%. Hoy día es común trabajar a 350 bar en aplicaciones de transporte recurriendo a balas de materiales compuestos.

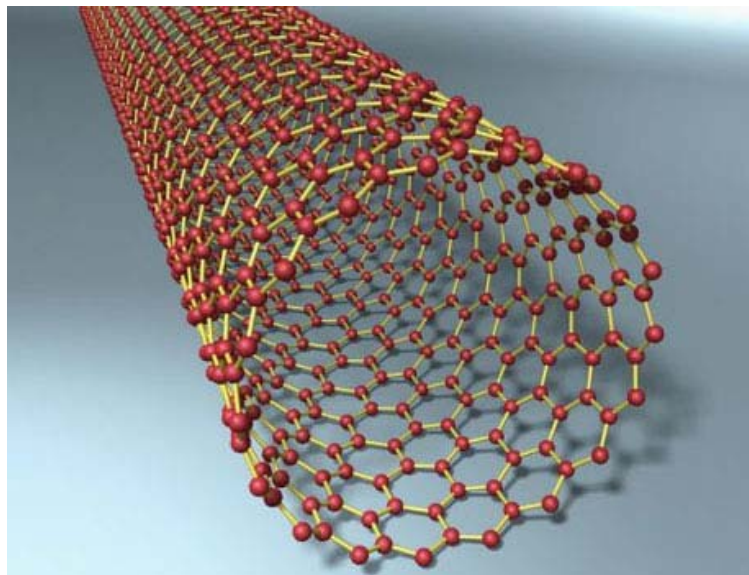
El hidrógeno líquido requiere temperaturas criogénicas a presión ambiente (-253°C). A esas temperaturas la manipulación se complica, por lo que su uso está reservado hoy por hoy a fines industriales. Por otra parte, su consumo energético es muy elevado: el 30% de la energía contenida en el hidrógeno almacenado, aunque, como ilustra la Tabla 3 es el procedimiento que produce mayores densidades.

Los hidruros metálicos son unos compuestos químicos que funcionan según el proceso de adsorción-desorción. Así, en la fase de adsorción el compuesto se carga de hidrógeno, para lo que disipa calor y reduce su temperatura. Este proceso ocurre entre 30 y 55 bar, aunque depende del tipo de hidruro. En la fase de desorción se suministra calor al compuesto y se produce la liberación del hidrógeno retenido, aumentando la temperatura. El proceso se verifica entre 0,7 y 10 bar. Si el calor aportado es de origen residual el consumo energético es del 13% de la energía química del hidrógeno. Aunque los hidruros en general son muy pesados este procedimiento presenta la ventaja respecto



al hidrógeno comprimido de operar a presiones mucho más bajas, con lo que se reducen los riesgos.

Por último, en una combinación de más de uno de los métodos citados, dentro del nombre genérico de estructuras porosas se aglutinan varias tecnologías, como los nanotubos de carbono, que requieren también de temperaturas criogénicas de unos 80 K, el carbón activado, los clatratos (2000 bar y  $-24^{\circ}\text{C}$ ) y ciertas estructuras nanoporosas de moléculas órgano-metálicas a temperatura ambiente. En general todas ellas están aún en proceso de investigación, y se tratará de explicarlas más adelante.



**Figura 3.4** Nanotubo de carbono

### ***3.2. Almacenamiento de hidrógeno gas comprimido***

El almacenamiento como gas comprimido es el más sencillo, aunque las densidades energéticas conseguidas son las menores a menos que se emplee alta presión, ya que la densidad energética depende linealmente de la presión si se asume un comportamiento como gas ideal, lo cual, recordemos, no ocurre.

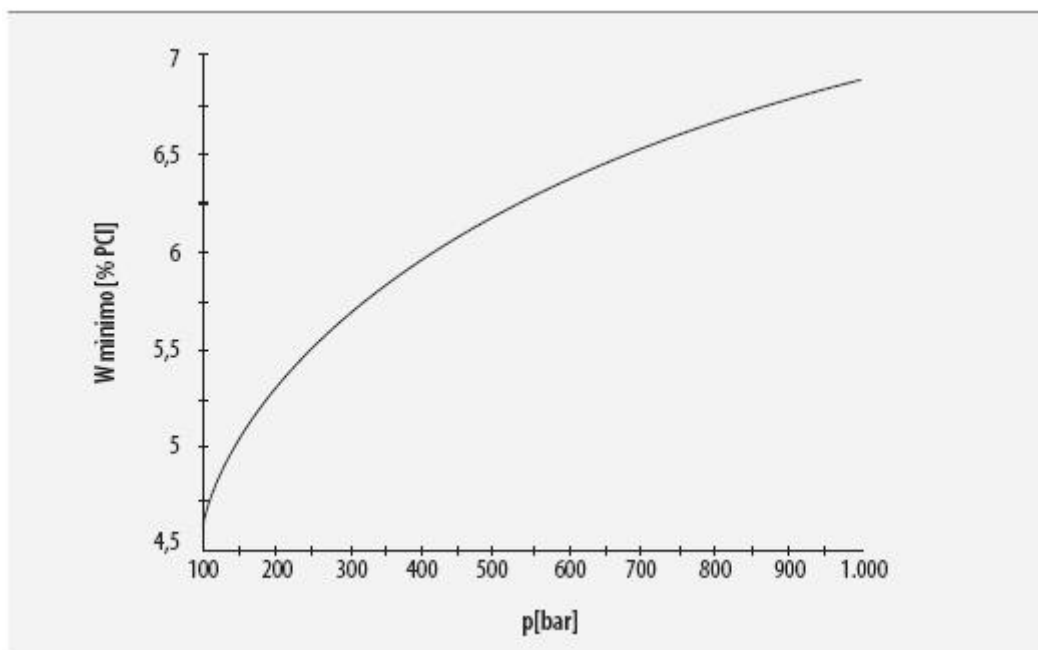
Además de ser el método más sencillo, es el más extendido debido a que es una tecnología muy desarrollada y madura, con bajos costes tanto del proceso de



compresión como de los componentes y equipos asociados. La principal desventaja es el manejo de elevadas presiones y los problemas de seguridad que puede llevar asociados debido a ello.

Las presiones de trabajo actuales son de 200 bar, llegando a 700 bar en los equipos más avanzados.

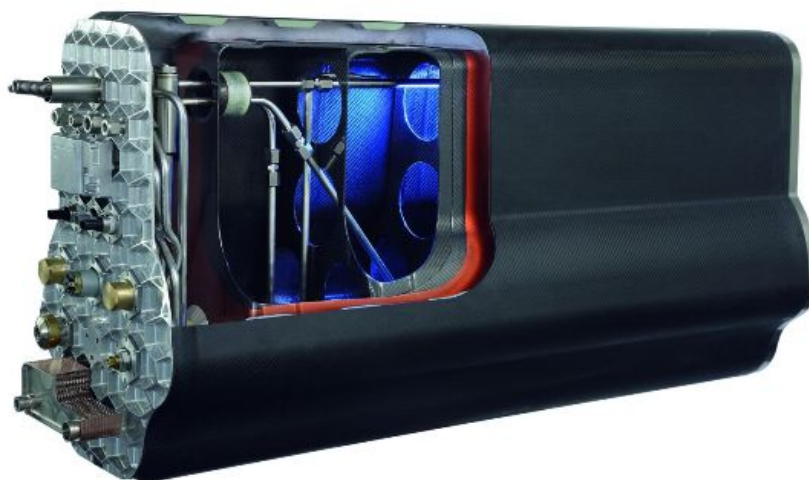
El consumo energético de este procedimiento viene dado por la necesidad de comprimir el hidrógeno. La siguiente figura presenta la mínima energía de compresión requerida, respecto a la energía química contenida en el hidrógeno, según la presión de almacenamiento. Hay que hacer notar que dichos consumos de energía se han calculado para compresiones isoterms reversibles, siendo los consumos reales mayores. Así, el 5,3% teórico para alcanzar 200 bar se convierte en realidad en algo menos del 10%. En cualquier caso, la curva no crece linealmente, lo que supone que en términos relativos resulta más eficaz trabajar a altas presiones. Así, el mínimo consumo para alcanzar los 700 bar es 6,5%, es decir, sólo un 22% más que para alcanzar 200 bar, habiéndose incrementado la presión 3,5 veces. La desviación con la realidad se mantiene, siendo el consumo real para llegar a 700 bar de aproximadamente un 15% de la energía química almacenada en el hidrógeno.





**Figura 3.5** Mínimo consumo de energía para comprimir hidrógeno desde 1 atmósfera y 20 °C

Actualmente los tanques de almacenamiento de gas a alta presión consisten en un revestimiento interior hecho de un polímero a modo de malla de polietileno o nylon, cubierta con una fibra continua de grafito y capa de reforzamiento de epoxy. Estos tanques se han utilizado satisfactoriamente para almacenar gas metano a alta presión y hay un deseo de extender la aplicación de este tipo de tanques al hidrógeno de alta presión. Sin embargo, el hidrógeno tiene una tasa de permeabilidad a través de estos revestimientos poliméricos considerablemente mayor que el metano. Dicha penetración no sólo genera una pérdida gradual de la presión de hidrógeno, sino que además el hidrógeno al salir puede dañar y debilitar la capa de reforzamiento del tanque. Este debilitamiento podría generar una fatiga cíclica u otros fallos en el tanque. Una solución a este problema sería desarrollar una barrera de difusión de hidrógeno que pueda ser aplicada al revestimiento interior polimérico. Dicha barrera debería tener unos atributos claramente definidos, como son baja permeabilidad al hidrógeno, buena adhesión al revestimiento polimérico, rigidez de la capa igual a la del polímero y coste competitivo respecto del peso total del tanque.





### Figura 3.6 Tanque de hidrógeno gas comprimido

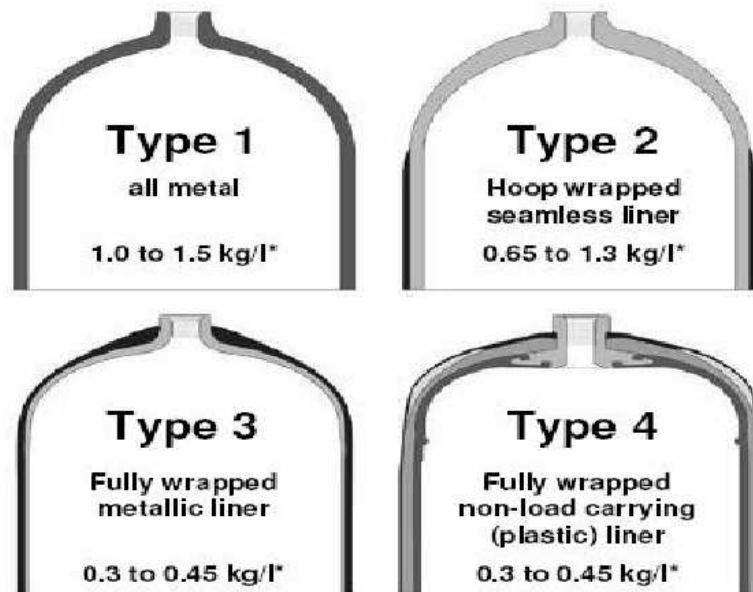
Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno gas han ido evolucionando de acuerdo a los objetivos de:

- Disminuir el peso total del sistema. Para ello, ha hecho falta introducir materiales más ligeros como son las fibras de carbono y los polímeros.
- Aumentar la presión de trabajo. Si se trabaja con materiales metálicos, la resistencia a la tensión marca el espesor de la pared, pero el límite que se establece con este tipo de depósitos son 200 bar, aunque reforzándolos con aleaciones se puede llegar a trabajar hasta con 300 bar. Con los depósitos tipo 4, que se explica a continuación, se puede llegar a alcanzar una presión de hasta 700 bar.
- Mejorar el sistema de seguridad y los ciclos de vida, dos conceptos que están relacionados.
- Aumentar la resistencia a la corrosión y el desgaste con la presencia de fibra de carbono, siendo más óptimo cuando recubre totalmente el depósito.

Dichos contenedores son caros y, además, consumen energía en las aplicaciones a gran escala.

La evolución se ha conseguido con el desarrollo de depósitos cada vez mejores, que se clasifican de acuerdo a los materiales que lo componen y a su estructura.

- Tanque tipo 1: toda la estructura es metálica.
- Tanque tipo 2: la estructura es metálica embobinado solo circunferencialmente con una resina de materiales compuestos de fibras de carbono.
- Tanque tipo 3: la estructura es metálica totalmente embobinado con una resina de materiales compuestos de fibras de carbono.
- Tanque tipo 4: la estructura la componen polímeros de alta densidad, por ejemplo, polietileno de alta densidad, y está totalmente embobinado por fibra de carbono.



**Figura 3.7** Distintos tipos de tanques existentes

La mayoría de los cilindros metálicos, del uno al tres, son de acero inoxidable austenítico y aleaciones de cobre o aluminio, las cuales son inmunes a los efectos del hidrógeno a temperatura ambiente.

El armazón de fibra de carbono se coloca sobre la estructura, denominado frecuentemente como “liner” y constituye el componente que soporta la presión del depósito y la resistencia al impacto y al desgaste, es decir, la capa o depósito interior.

Recopilando brevemente lo dicho anteriormente, los sistemas de seguridad hacen que se tienda a que los futuros recipientes a presión tengan tres capas, que serían el liner interior polimérico embobinado en un material compuesto de fibra de carbono soportando la presión y una capa más externa de fibras de aramida, también denominada fibra Keplar por su nombre de la patente, poliamida aromática, que soporta los ataques mecánicos y de abrasión. Las fibras de aramida son fibras sintéticas con una fuerte resistencia al calor y a la abrasión.

Los esfuerzos que se están realizando sobretodo son en la identificación de fibras de carbono de bajo coste que cumplan las especificaciones de resistencia, peso, ciclos de vida y seguridad.



Hay dos nuevas tendencias con el objetivo de aumentar la capacidad de almacenamiento. Por un lado el desarrollo de tanques crio-comprimidos. Se basa en el hecho que, fijando una presión y volumen en un tanque, la capacidad de almacenamiento de gas en el tanque aumenta cuando disminuye la temperatura de este tanque. De esta forma, refrigerando el tanque desde temperatura ambiente hasta la temperatura del nitrógeno criogénico líquido a 77 K, su capacidad volumétrica se incrementa por un factor de 4, aunque el aumento de la capacidad volumétrica total del sistema será menor ya que es necesario incluir un sistema de refrigeración.

La segunda tendencia se basa en el desarrollo de tanques adaptables, asimilándolos a los actuales tanques. El desarrollo de estos tanques se basa en la localización de paredes de soporte estructurales.

Las principales empresas que están desarrollando depósitos de fibras de carbono son Quantum Technologies, Lincoln Composites y Dynatek, las cuales ya tienen sus prototipos.

Los tanques de 350 bar y 700 bar son certificados a nivel mundial por los estándares.

- ISO 11439 → Europa
- NGV-2 → Estados Unidos de América
- Reijikijun Betten → Islandia

Y aprobados por:

- TÜV → Alemania
- KHK, The High-Pressure Gas Safety Institute of Japan, Japón

Hay que destacar que los depósitos de composite tipo 4 están diseñados para trabajar a 700 bar. De acuerdo a las especificaciones de EIHP, Proyecto Europeo de Hidrógeno Integrado, los depósitos tienen que tener un factor de seguridad de 2,35, lo que supone que los tanques deben soportar 1645 bar de presión de estallido.

La tecnología de compresión y almacenamiento de hidrógeno comprimido es una tecnología madura, aunque en los últimos años se han hecho grandes esfuerzos en desarrollo para pasar de los 200 bar a los equipos más avanzados de 700 bar.

Dentro de las instalaciones de hidrógeno comprimido se pueden distinguir varias partes.





- En las instalaciones con gran volumen de almacenamiento donde es importante el coste, y no lo es el volumen o la masa del sistema, por tratarse de instalaciones estacionarias, se suelen utilizar espacios libres enterrados como cuevas o acuíferos, naturales o artificiales, que muchas veces son yacimientos de gas natural vacíos, para reducir los costes. En ellos, se puede almacenar el hidrógeno a pocos milibares y en algunas casos hasta en unos 10 bar, lo que supone un gasto muy pequeño en compresión.

Representan un caso especial de almacenamiento, aunque bastante común, sobretudo en Texas, donde se ha realizado de forma muy satisfactoria. Las cantidades de energía involucradas tienen potencial de abastecer las necesidades de grandes poblaciones durante largos periodos de tiempo, como puede ser la necesidad de asegurar el suministro o para regular las variaciones estacionales de producción.

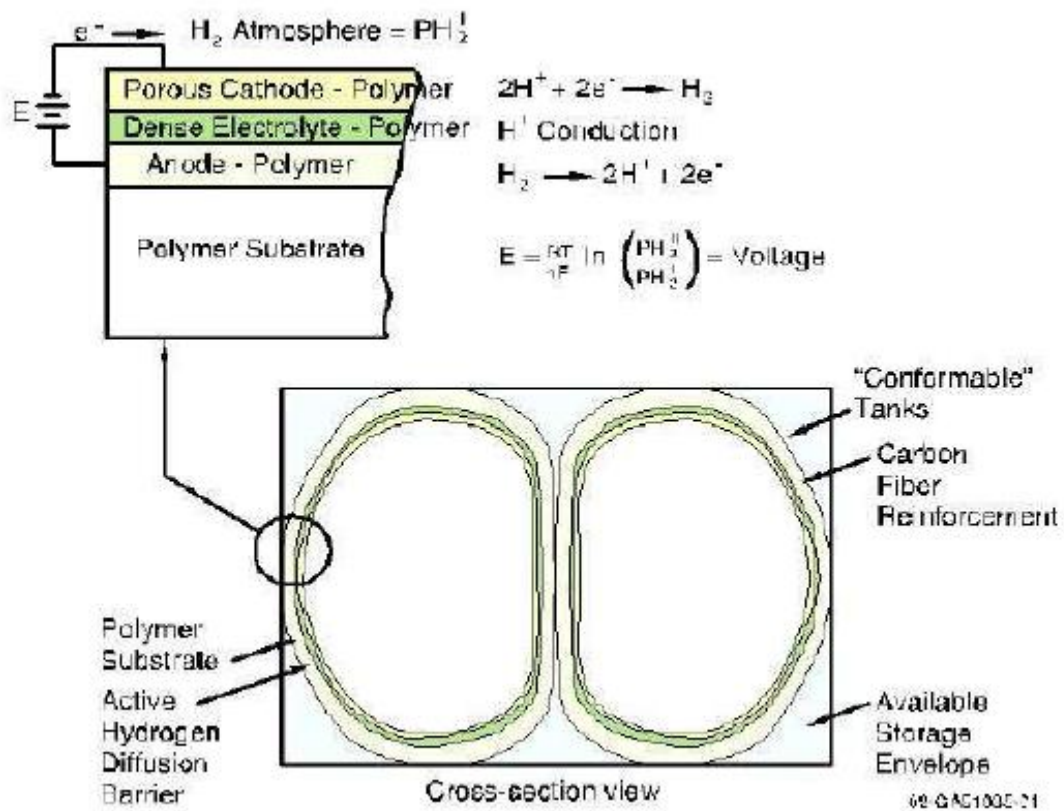
- En las pequeñas instalaciones estacionarias normalmente se busca una solución de compromiso entre el coste, empleando para ellos equipos estándares y el volumen y la masa, ya que normalmente se transporta el hidrógeno hasta estas instalaciones en camiones. Se suelen utilizar botellas de acero estándar con presión de 200 bar, y volúmenes de 10 ó 50 litros.

- Para instalaciones móviles como transporte o dispositivos portátiles, las botellas de acero no satisfacen plenamente los requerimientos planteados, ya que son pesadas y la presión no es suficientemente alta para que sean poco voluminosas. En los últimos años se han desarrollado materiales avanzados, siguiendo varias líneas como el aluminio, distintos compuestos, polímeros, fibras, etc, que presentan un peso muy inferior al acero manteniendo unas buenas propiedades mecánicas de resistencia. Además estos materiales consiguen almacenar hidrógeno a más alta presión. Este procedimiento de almacenamiento resulta común en flotas de autobuses, estando favorecido por la experiencia con vehículos de gas natural.

Como ejemplo de las investigaciones que se están llevando a cabo en depósitos del tipo 4, basadas en el desarrollo de materiales avanzados, se expone a continuación dos casos recientes que llaman la atención.



Un proyecto realizado por la Universidad de California ha empezado a desarrollar una barrera de hidrógeno electroquímicamente activa, fabricada a partir de polímeros. Un esquema de esta barrera se muestra en la siguiente figura.

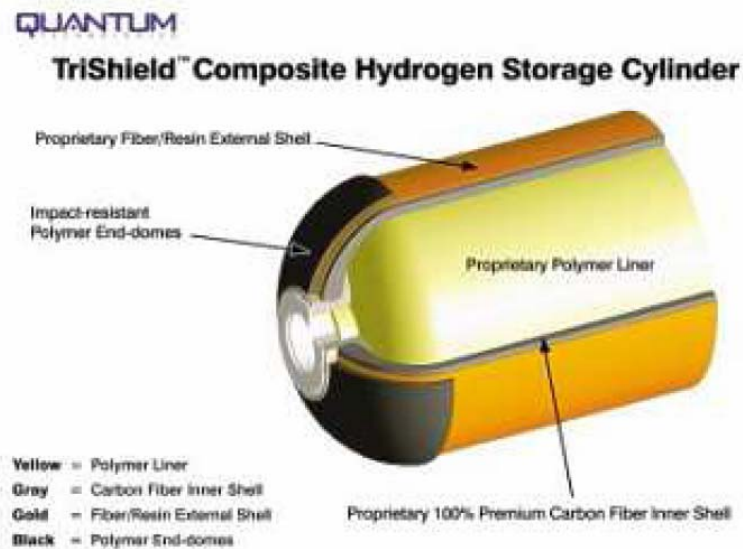


**Figura 3.8** Esquema de una barrera de hidrógeno

Por otro lado, la empresa QUANTUM afirma ser la primera compañía en el mundo en diseñar, validar y comercializar satisfactoriamente un tanque de almacenamiento de hidrógeno ultraligero, para una presión de servicio de 700 bar. La



tecnología en la que se basa este tanque se denomina QUANTUMTriShield10. Un esquema de la misma se detalla a continuación.



**Figura 3.9** Esquema tanque de hidrógeno comprimido

Por último, dentro de los métodos de almacenamiento de hidrógeno como gas, hay que citar el almacenamiento en gaseoductos. Estos sistemas tienen, normalmente, varios kilómetros de longitud, y en algunos casos pueden tener cientos de kilómetros. Debido a esta gran distancia, y por lo tanto gran volumen que tienen estos sistemas de gaseoductos, un leve cambio en la presión de operación puede dar lugar a una variación en la cantidad del gas contenido en la red de gaseoductos. De modo que realizando pequeñas variaciones en la presión de operación, los gaseoductos se pueden utilizar para absorber las fluctuaciones de suministro y demanda, eliminando el coste del almacenamiento distribuido.

### ***3.3. Hidrógeno líquido criogénico***

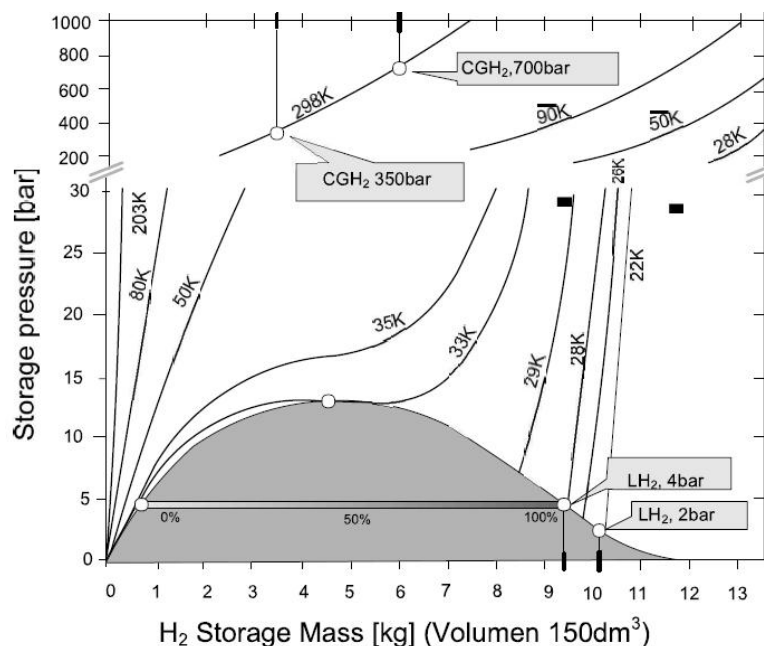
La tecnología criogénica del hidrógeno no está tan extendida como lo está la del hidrógeno comprimido, pero ha alcanzado un alto nivel de madurez, y mantiene una cuota de mercado importante.



No obstante la densidad energética del sistema mejora cuando el hidrógeno se almacena en forma de hidrógeno líquido, ya que su densidad pasa de ser 0,030 kg/litro almacenado como gas a 700 bares a ser de 0,070 kg/litro. Aumenta más del doble su densidad, por tanto.

Además es una tecnología compleja que parece que quedará reservada al uso industrial por las complicaciones asociadas al uso generalizado por los ciudadanos. Pese a ello se considera el suministro de hidrógeno líquido para vehículos mediante el uso de brazos robóticos que manipulen las mangueras, etc. Aun así, el principal campo de aplicación es el almacenamiento a gran escala, incluyendo especialmente el transporte transoceánico en barco.

Dicho esto, se pasará a dar un enfoque más técnico acerca de este modo de almacenamiento de hidrógeno. La temperatura de saturación del hidrógeno a 1 atm es de unos 20 K o  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ , existiendo en dicha forma solo por debajo de las condiciones del punto crítico, que, como se puede apreciar en la siguiente figura (donde se representa la presión de almacenamiento del hidrógeno en relación a su densidad), vienen dadas por una presión de 12,8 bar y 33 K. 20 K es la máxima temperatura a la que el hidrógeno existe como líquido a presión ambiente, y que por tanto debe ser mantenida para poder almacenarlo en ese estado. Este aspecto presenta dos problemas: alcanzar esa temperatura y mantenerla.

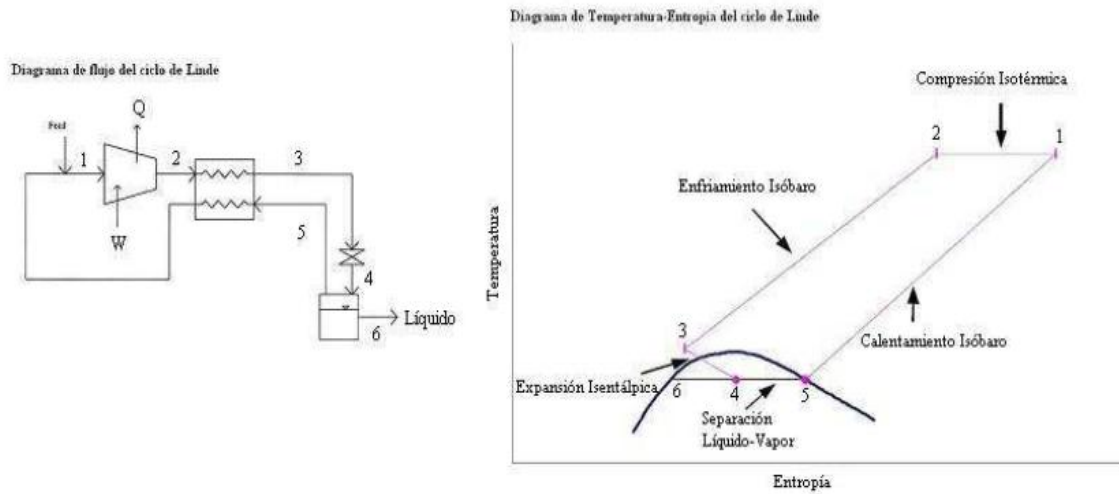




**Figura 3.10** Presión de almacenamiento de hidrógeno en relación a su densidad

Pese a que el calor necesario para condensar hidrógeno a presión ambiente e inicialmente a 20 °C representa sólo el 3,2% de la energía química contenida en él, este procedimiento no es viable, pues exigiría disponer de un foco térmico de temperatura inferior a 20 K. Para ello, habría que disponer de un sistema frigorífico que como mínimo demandase  $(293-20)/20$  kWh de energía por cada kWh de frío producido, es decir, que en el mejor de los casos se estaría consumiendo casi un 44% del poder calorífico inferior del hidrógeno almacenado. El proceso de condensación empleado más frecuentemente es el método Linde, detallado a continuación.

El hidrógeno líquido o criogénico se obtiene a partir de la licuación del mismo. La licuación es el proceso de pasar un gas a líquido por medio de modificar sus condiciones de presión y temperatura. El proceso de licuación utiliza una combinación de compresores, intercambiadores de calor y válvulas de expansión para lograr el enfriamiento necesario. El proceso de licuación más simple es el ciclo de Linde o ciclo de expansión de Joule-Thompson. En este proceso, el gas primero sufre una compresión isotérmica, a temperatura ambiente,  $1 \rightarrow 2$ , después un enfriamiento a presión constante en un intercambiador de calor,  $2 \rightarrow 3$ , y finalmente una expansión isentálpica,  $3 \rightarrow 4$  y  $4 \rightarrow 5$ . En este último proceso parte del gas se licua y el resto es recirculado por el intercambiador de calor, y vuelta al compresor para cerrar el ciclo,  $5 \rightarrow 1$ . A continuación se muestran los diagramas de flujo y temperatura-entropía del ciclo de Linde.



**Figura 3.11** Ciclo de Linde o de expansión de Joule-Thompson

El ciclo de Linde funciona en gases, como el nitrógeno, que se enfrían al expansionarse a temperatura ambiente. Sin embargo, el hidrógeno, se calienta al expansionarse a temperatura ambiente. Para enfriar el hidrógeno gaseoso en la expansión, su temperatura tiene que ser menor que su temperatura de inversión, que es 202 K, es decir, -95 °C. Para alcanzar dicha temperatura de inversión, los procesos modernos de licuación utilizan nitrógeno líquido para preenfriar el hidrógeno gaseoso hasta una temperatura inferior a 78 K, -319 °C, antes de la primera expansión de la válvula. El nitrógeno gaseoso es reciclado en un continuo ciclo de refrigeración. Tanto el diagrama de flujo, como el diagrama de entropía temperatura del proceso se muestran a continuación.

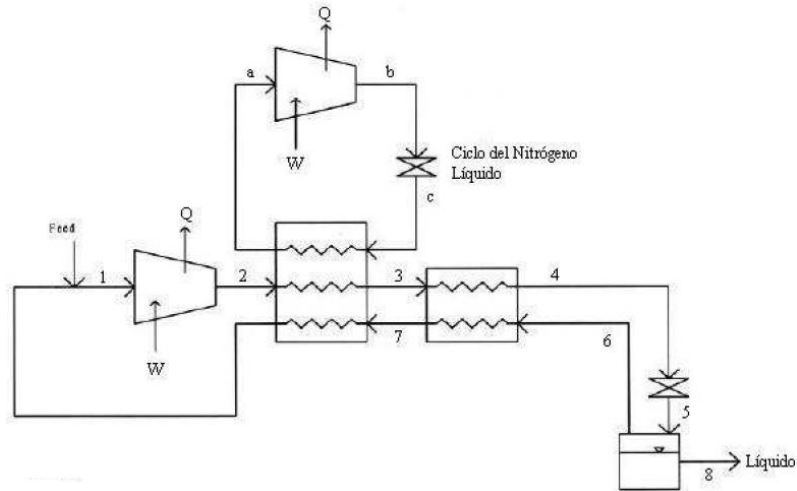


Figura 3.12 Diagrama de Flujo de una Licuación con preenfriamiento

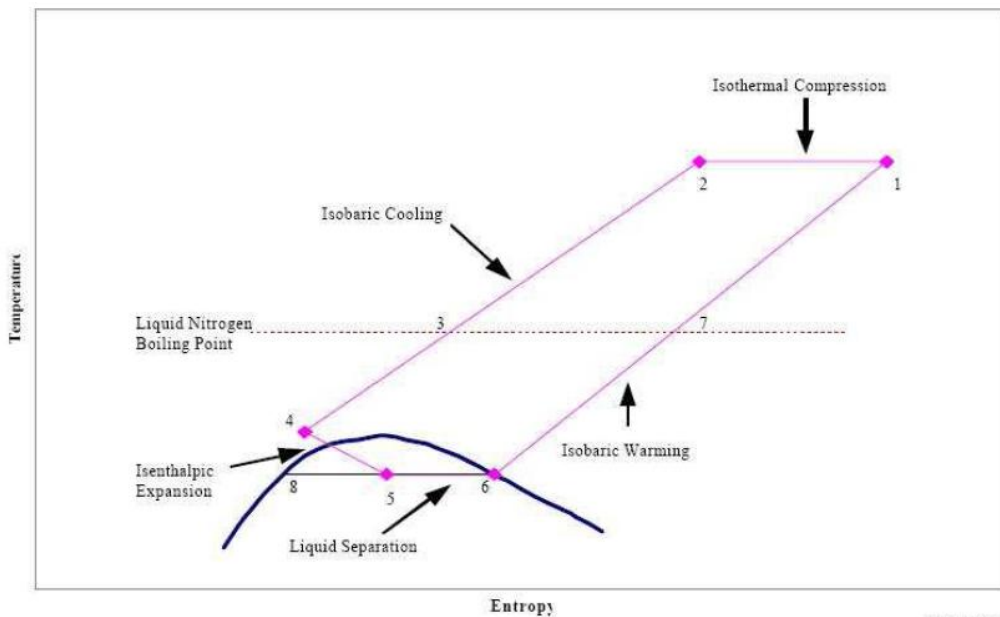


Figura 3.13 Diagrama Temperatura-Entropía de una Licuación con preenfriamiento

Una alternativa al proceso de preenfriamiento de Linde es hacer pasar el gas a alta presión a través de una turbina. Una turbina siempre enfría el gas, sea cual sea su temperatura de inversión. El proceso teórico se denomina licuación ideal. Dicho proceso utiliza una expansión reversible para reducir la energía necesaria en la licuación. Consiste en un compresor isotérmico seguido de una expansión isentrópica para enfriar



el gas y producir líquido. En la práctica, la turbina se puede utilizar para enfriar la corriente de gas, pero no para condensarlo, porque la formación de líquido dañaría los alabes de la turbina.

En general, los puntos clave de esta tecnología son los asociados al efecto de mantenerlo a temperaturas criogénicas. Los principales problemas son los siguientes:

- Efecto “boil-off”: pérdida de hidrógeno por evaporación. Debido a las temperaturas a las que se trabaja se producen pérdidas energéticas, que se traducen en una progresiva evaporación del hidrógeno que está almacenado. Este hidrógeno se va acumulando en el interior del depósito pero debe ser venteado para evitar sobrepresiones. Este efecto debe ser minimizado estando en la actualidad en torno al 3 o al 5 % de hidrógeno evaporando al día, pero debe disminuirse con el fin de conseguir sistemas más eficientes y mejorar las condiciones de seguridad.

En el primer capítulo del presente Proyecto Final de Carrera, en el que se habla de las propiedades del hidrógeno, no se comenta que la molécula de hidrógeno existe en dos formas, para y orto, dependiendo de la configuración de los electrones en los dos átomos individuales. En el punto de ebullición, es decir, a 20 K, la concentración de equilibrio es prácticamente todo para-hidrógeno, pero a temperatura ambiente o superior, el equilibrio de la concentración es de un 25 % para-hidrógeno y de un 75 % orto-hidrógeno.

Si la licuación del hidrógeno se produce de forma rápida, el hidrógeno puede estar licuado, pero todavía contener importantes cantidades de orto-hidrógeno. Este orto-hidrógeno se convierte con el tiempo en para-hidrógeno a través de una reacción exotérmica. Esto supone un problema, porque la transición de orto a para-hidrógeno libera una cantidad importante de calor, que exactamente asciende a 527 kJ/kg. Si el orto-hidrógeno permanece tras la licuación, este calor de transformación, se irá liberando lentamente, produciendo la evaporación de hasta el 50 % de hidrógeno líquido tras diez días. Así, el almacenamiento de larga duración de hidrógeno líquido requerirá la conversión del hidrógeno de su forma orto a su forma para para minimizar las pérdidas por evaporación. Esto se puede llevar a cabo utilizando una serie de catalizadores entre los que se encuentran el carbón activo, el óxido férrico, compuestos





de uranio, óxido crómico y algunos compuestos de níquel. El carbón activo es el más utilizado, pero el óxido férrico también es una alternativa económica.

La mayor preocupación en el almacenamiento de hidrógeno líquido es minimizar las pérdidas de hidrógeno por evaporación flash. Si el hidrógeno se almacena como líquido criogénico, se está almacenando en su punto de ebullición, y por lo tanto cualquier transferencia de calor al líquido supone alguna evaporación de hidrógeno. Las fuentes de calor pueden ser la conversión de orto-hidrógeno a para-hidrógeno, antes mencionada, la mezcla o bombeo de energía o la transferencia de calor radiante, por conducción o por convección. Cualquier evaporación supondrá una pérdida neta en la eficiencia del sistema, debido al trabajo necesario para licuar ese hidrógeno, pero las pérdidas pueden ser mayores si el hidrógeno es liberado a la atmósfera en lugar de ser recuperado.

La primera medida para evitar las pérdidas por evaporación flash es ejecutar la conversión de orto-hidrógeno a para-hidrógeno durante la etapa de licuación, para evitar cualquier conversión y la evaporación posterior durante el almacenamiento. Otra medida importante para prevenir la evaporación flash es utilizar contenedores criogénicos aislados, de los cuales hablaremos más adelante, después de la clasificación de los distintos problemas.

- La energía necesaria en el proceso de licuefacción es elevada, necesiéndose en torno al 30 % de la energía que contiene el hidrógeno, pudiendo llegar a ser este gasto energético mayor en pequeñas plantas de licuefacción ya que son menos eficientes.

Este aspecto ha sido comentado con anterioridad en este mismo apartado, afirmando que en el mejor de los casos se estaría consumiendo casi un 44 % del poder calorífico inferior del hidrógeno almacenado. Por ello, se decía, el proceso de condensación empleado más frecuentemente es el método Linde.

- Los materiales con los que se trabaja, asimismo como los sistemas de aislamiento, suponen un gran peso y volumen para el sistema total. Deben ser optimizados para mejorar coste, volumen, peso y aislamiento del exterior. A continuación se nombrarán algunos de estos de estos materiales.



Fuera ya de esta clasificación, se pasará a comentar los tanques de almacenamiento de hidrógeno líquido.

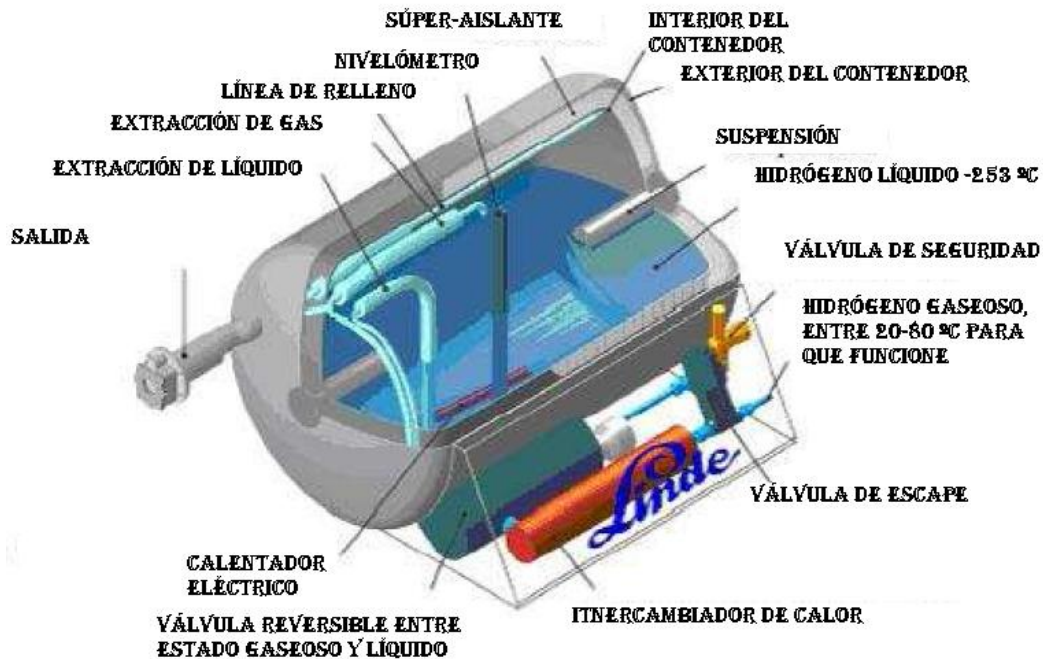
Los contenedores criogénicos están diseñados para minimizar la transferencia de calor que se pueda producir por conducción, convección y radiante desde la pared exterior del contenedor hasta el líquido.

Todos los contenedores criogénicos tienen una doble pared y entre ellas el vacío. El depósito interior tiene que ser resistente al efecto de fragilización del hidrógeno, impermeable al mismo y resistente a las temperaturas de operación que, como sabemos, son de 20 K.

Además, a causa de los grandes cambios de temperatura cuando el depósito está lleno o vacío, hay que tener en cuenta la expansión y contracción del material para que no se produzcan roturas.

La doble pared aislada por vacío prácticamente elimina las transferencias de calor por conducción y convección. Para evitar la transferencia de calor radiante se ponen entre 30 y 100 capas reflexivas de baja emitancia, normalmente plástico aluminado Mylar. Una alternativa más barata que la película de Mylar es la perlita, silicona coloidal, colocada entre las paredes del tanque. Algunos contenedores grandes tienen, además, una pared exterior con un espacio relleno de nitrógeno líquido. Esto reduce la transferencia de calor disminuyendo la diferencia de temperaturas.

El armazón exterior es de acero o aluminio y debe presentar una alta resistencia a la abrasión.



**Figura 3.14** Esquema de un contenedor de hidrógeno líquido

La mayoría de los tanques de hidrógeno son esféricos, porque esta forma tiene la menor superficie de transferencia por unidad de volumen. A medida que el diámetro del tanque aumenta, el volumen aumenta más rápidamente que el área, de modo que los tanques grandes tienen proporcionalmente menos transferencia de calor que los tanques pequeños, reduciendo la evaporación flash. Los tanques cilíndricos, se utilizan a veces, porque son más fáciles, y más baratos de construir que los tanques esféricos, y la relación volumen área de transferencia es prácticamente la misma.

Los contenedores de almacenamiento de hidrógeno líquido en los puntos de utilización, tienen normalmente capacidades entre 110-5300 kg, mientras que las plantas de licuación de hidrógeno tienen tanques de unos 115000 kg de hidrógeno almacenado. El mayor tanque esférico del mundo pertenece a la NASA, y tienen capacidad de 228000 kg de hidrógeno líquido. Su utilidad es llenar los tanques que usarán los transbordadores espaciales para despegar.



**Figura 3.15** Tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido con forma esférica situado en las lanzaderas de despegue de la NASA

Incluso teniendo un buen aislamiento, parte del hidrógeno se evapora. Este hidrógeno puede ser purgado o capturado y devuelto al proceso de licuación. Esta segunda opción sólo es posible si el hidrógeno es almacenado en el mismo sitio donde es licuado. Al capturarlo, no se produce una gran pérdida debido a que el hidrógeno gaseoso está todavía frío, es más fácil de comprimir. En aplicaciones de transporte de larga duración, como puede ser el transporte en buques, la evaporación flash se considera combustible de transporte, de modo que el hidrógeno que se evapora del líquido, se captura y alimenta la caldera del barco.

Si no es posible capturar el hidrógeno, hay que purgarlo. El proceso de purga a la atmósfera tiene pocos riesgos de seguridad, ya que se difunde rápidamente en el aire.



**Figura 3.15** Planta de licuación de hidrógeno

Las plantas de licuación de tamaño medio tienen tasas de producción que se comprenden entre 380 y 2300 kg/hora.

### ***3.4. Almacenamiento sólido de hidrógeno***

Según lo visto en puntos anteriores, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido necesita altas presiones en los depósitos de confinamiento mientras que el almacenamiento líquido necesita depósitos criogénicos.

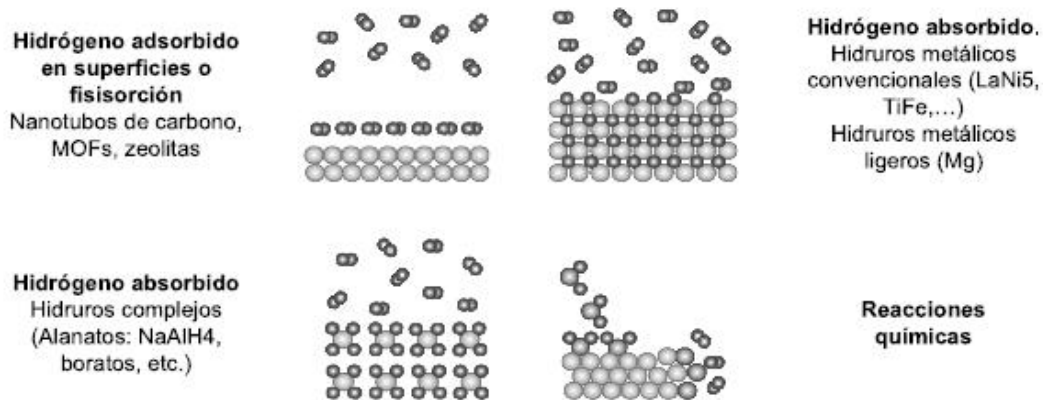
Ambos sistemas presentan dificultades, el almacenamiento gaseoso es muy voluminoso y el almacenamiento líquido es poco práctico en aplicaciones no industriales además de caro.

Así, se denomina almacenamiento sólido a aquel en el que la molécula de hidrógeno pasa a formar parte de un sustrato sólido debido a un mecanismo, que puede ser principalmente de tres tipos:

- Adsorción de hidrógeno en materiales en su superficie.
- Absorción de hidrógeno en hidruros metálicos o hidruros complejos. Los átomos de hidrógeno se introducen en el interior del material, ocupando los intersticios.



- Mediante reacción química, almacenamiento de hidrógeno basado en metales y agua.



**Figura 3.17** Almacenamiento sólido de hidrógeno

En el proceso de adsorción, las moléculas de hidrógeno gas interaccionan con las moléculas o átomos de la superficie del material, que puede ser sólido o líquido.

En el proceso de absorción, el hidrógeno reacciona a elevada temperatura con muchos metales de transición y sus aleaciones, formando hidruros metálicos.

El almacenamiento se produce del siguiente modo. Al principio el metal está libre de hidrógeno. A una temperatura dada el hidrógeno se disuelve en la fase metálica aumentando la presión. Conforme aumenta la presión los incrementos en el contenido de hidrógeno son cada vez menores hasta que el material puede considerarse cargado. En la descarga la presión disminuye de manera que debe suministrarse calor si se quieren mantener condiciones isotermas de reversibilidad. Sin embargo, aun en el mejor de los casos, se produce un efecto de histéresis.

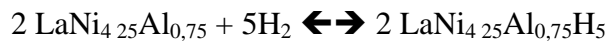
Estos sistemas de almacenamiento tienen un gran potencial para conseguir superar a los sistemas de hidrógeno gas comprimido en densidad energética eliminando los problemas de seguridad asociados al almacenamiento a presión y trabajar a temperaturas criogénicas.



### 3.4.1. Hidruros metálicos

Los hidruros metálicos han sido durante varias décadas los materiales más prometedores para el almacenamiento de hidrógeno. De hecho, la crisis del petróleo de los años setenta fue seguida con una nueva tecnología en baterías recargables. Como resultado de dicha investigación del almacenamiento de hidrógeno en estado sólido en aleaciones metálicas, nacieron las baterías de hidruros metálicos, en concreto del material NiMH.

Los hidruros metálicos son un grupo bien conocido de materiales que absorben hidrógeno reversiblemente en unas condiciones moderadas. Un ejemplo es el caso del  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ , que produce la siguiente reacción.



Cada litro de  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  puede absorber, reversiblemente, hasta 18 moles de hidrógeno. El hidrógeno puede ser absorbido y liberado cambiando la presión del hidrógeno, la temperatura o ambas.



**Figura 3.18** Sistema de hidruro metálico

Los hidruros metálicos tienen dos problemas prácticos principales cuando se utilizan para el almacenamiento de hidrógeno.



- En primer lugar, los hidruros metálicos, en general, se rompen en finas partículas después de repetidas absorciones y liberaciones de hidrógeno.
- En segundo lugar, los hidruros metálicos son sensibles a las impurezas reactivas como el oxígeno y el monóxido de carbono. Pequeños niveles de estas impurezas pueden inactivar los hidruros metálicos para absorber hidrógeno.

Una solución propuesta para estos problemas es la de romper el hidruro metálico en finas partículas. Estas finas partículas se encapsulan en una matriz porosa de sílice para formar un material compuesto. El material compuesto está formando gránulos. Cada gránulo es una matriz porosa de sílice con partículas de hidruro metálico uniformemente distribuidas. La porosidad de la matriz permite que el hidrógeno alcance las partículas de hidruro metálico, pero impide la penetración de grandes moléculas de impurezas. La matriz porosa es lo suficientemente resistente y tiene espacio para que las partículas de hidruro metálico se expandan y contraigan para que la absorción y liberación del hidrógeno no suponga la rotura de los gránulos. La composición de los gránulos puede, por lo tanto, resistir la absorción y liberación de hidrógeno sin generar finas partículas, y tiene una buena tolerancia a las impurezas reactivas.

Se estima que la energía consumida por este tipo de almacenamiento es del orden del 13 % del poder calorífico inferior del hidrógeno, siendo por tanto comparable al almacenamiento en hidrógeno comprimido a 700 bar. Sin embargo, el coste de almacenamiento es de gran importancia para la explotación de los nuevos sistemas de hoy en día. En este campo, los costes son mayores para los hidruros metálicos frente al hidrógeno comprimido. De todas formas, los clientes apreciarán la menor demanda de volumen de los hidruros y el aumento de seguridad comparada con las alternativas convencionales de almacenamiento.

Existen multitud de hidruros metálicos, cada uno con propiedades particulares y con una capacidad diferente de almacenamiento. La siguiente tabla recoge los principales tipos de hidruros que se pueden emplear para almacenar hidrógeno.





<u>Compuesto intermetálico</u>	<u>Hidruros</u>
$AB_5$	$LaNi_5H_6$
$AB_2$	$ZrV_2H_{3,5}$
$AB_3$	$CeNi_3H_4$
$A_2B_7$	$Y_2Ni_7H_3$
$A_4B_{23}$	$Ho_4Fe_{23}H_{12}$
$AB$	$TiFeH_2$
$A_2B$	$Mg_2NiH_4$

**Figura 3.19** Principales familias de hidruros metálicos para almacenar hidrógeno

El elemento A normalmente es una tierra rara o un metal alcalino y tiende a formar un hidruro estable. El elemento B suele ser un metal de transición y sólo forma hidruros inestables. El níquel se suele usar como elemento B por sus propiedades catalíticas para la disociación de hidrógeno. La familia  $AB_5$  presenta un excelente comportamiento a temperatura ambiente, pero tiene una baja capacidad de almacenamiento, inferior al 2 % en peso. Por el contrario, los hidruros metálicos basados en Mg y  $Mg_2Ni$  tienen una excelente capacidad de almacenamiento, del 7 % en peso, pero resultan muy lentos en su proceso de deserción, incluso después de la activación a 400 °C.

La densidad volumétrica del almacenamiento en diversos hidruros metálicos llega a ser el doble de la densidad en hidrógeno líquido, si bien a temperatura ambiente la densidad en peso se sitúa por debajo del 2 %. Así, con  $LaNi_5H_6$  se consigue una densidad volumétrica de 115 kg/m<sup>3</sup>, 3,8 kWh/litro, pero logrando una densidad en peso del 1,4 %.

La producción de baterías de hidruros metálicos anual excede actualmente el billón de celdas, lo que corresponde a 6000 toneladas de hidrógeno almacenado en aleaciones. Por lo tanto, existe una producción a gran escala de métodos y procedimientos para los hidruros metálicos. La mayoría de esta industria, en torno al 80 %, se encuentra en Japón.

### 3.4.2. Hidruros químicos



Los hidruros químicos son sustancias que al mezclarse con agua producen hidrógeno. En esta reacción el hidruro pasa a hidróxido. Cuando se utilizan los hidruros para el almacenamiento de hidrógeno, la reacción descrita anteriormente es la liberación del hidrógeno, y la reacción inversa, que se denomina reciclado, sería el llenado. En la siguiente figura se presentan las reacciones de algunos de los hidruros químicos y las densidades gravimétricas de los mismos, es decir, el tanto por ciento de hidrógeno.

<u>Reacciones químicas</u>	<u>Densidad gravimétrica, %H<sub>2</sub></u> (Hydride Only)
$\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{H}_2$	9.6%
$\text{MgH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2 \text{H}_2$	15.3%
<b>★ <math>\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2</math></b>	<b>25.2%</b>
$\text{LiBH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 4 \text{H}_2$	37.0%
$\text{NaBH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 4 \text{H}_2$	21.3%

**Figura 3.20** Reacciones químicas y densidades gravimétricas de algunos hidruros químicos

En este apartado se centrará la atención en el hidruro de litio. La elección de este hidruro no es arbitraria, ya que el LiH presenta una serie de características que lo hacen especialmente adecuado para su uso como almacenamiento de hidrógeno. El LiH es un hidruro monometálico que separa y reduce uno multi-metálico. Una consideración adicional es que muchos de los hidróxidos forman hidratos. El hidróxido de litio forma un mono-hidrato. Muchos de los hidruros bi-metálicos forman multi-hidratos al reaccionar con el agua. El hidróxido de litio hidratado se descompone cuando es calentando por encima de la temperatura de evaporación del agua y muchos de los hidróxidos bimetálicos hidratados no se descomponen hasta que son calentados a temperaturas bastante altas.

Una vez que el agua ha reaccionado con el hidruro para formar hidrógeno, lo que tenemos de subproducto es el hidróxido del hidruro. Este hidróxido hay que



someterlo a un proceso que se denomina regeneración para volverlo a convertir en hidruro.

A continuación se describe un posible proceso de regeneración basado en un proceso de reducción carbonotérmica. Se utiliza un carbono de bajo coste como puede ser el carbón o la biomasa. El objetivo es tener unas emisiones netas de dióxido de carbono nulas. Pero para ello es necesario capturar una corriente altamente concentrada de dióxido de carbono. El proceso está descrito en las dos figuras siguientes.

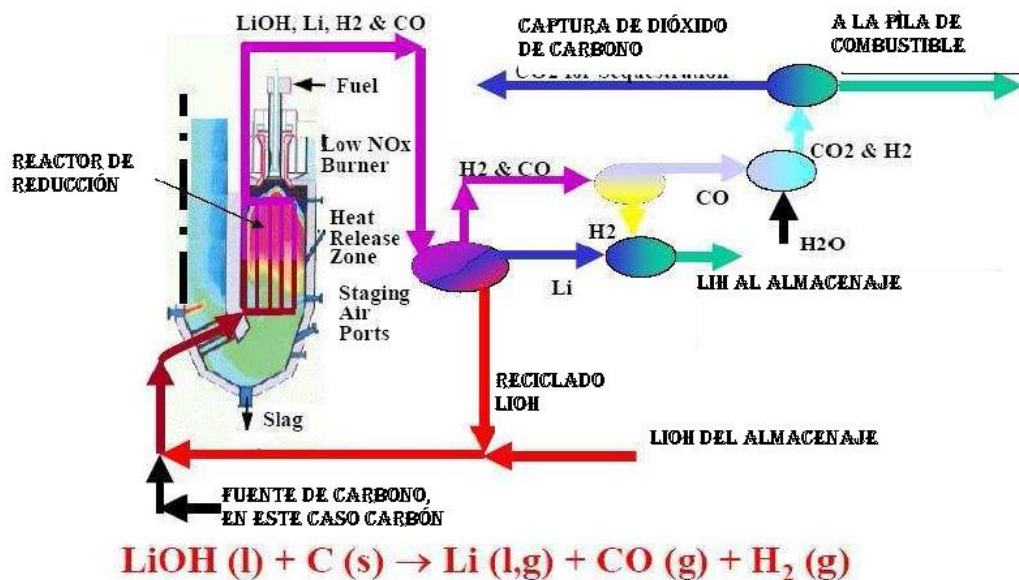


Figura 3.21 Proceso de regeneración del hidruro de litio

La reducción del hidróxido de litio con el carbono se produce a una temperatura superior a los 1800 K excepto cuando el monóxido de carbono formado es eliminado de la reacción. Al eliminar el CO, se permite que la reacción se produzca a unas temperaturas más bajas.

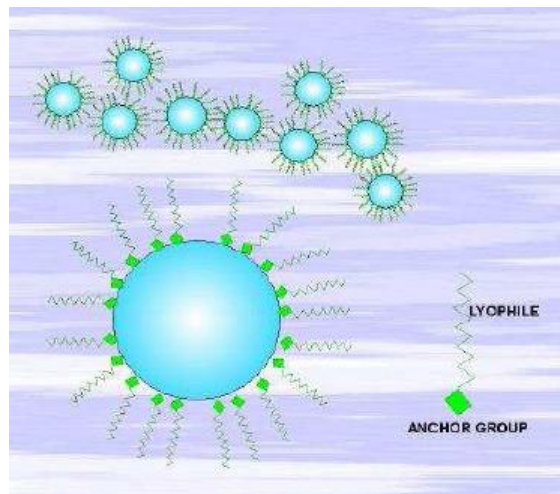
El hidruro de litio a temperatura ambiente se encuentra de forma sólida. Para la utilización de los hidruros químicos es necesario someterlos a una serie de tratamientos. El hidruro de litio en polvo, si está expuesto al aire, absorbe el vapor de agua existente en el mismo. La reacción del vapor de agua y el hidruro produce hidrógeno y calor. Si el día es suficientemente húmedo, el calor incendiaría el hidrógeno.



De ahí que sea necesario mezclar el hidruro con aceites minerales para su manejo seguro. A esta mezcla se le denomina “slurry”.

Un slurry es una mezcla de un sólido y líquido para hacer una mezcla bombeable. El principal problema al preparar un slurry de un sólido es distribuir el sólido en el líquido de tal modo que el sólido no se deposite. Generalmente, se selecciona un aceite mineral ligero en el que suspender la tierra de hidruro de litio. Además se usa un dispersante para prevenir que las partículas se depositen.

La mejor característica de usar aceite mineral para formar el slurry es que crea una capa protectora alrededor de la partícula que reduce el movimiento de la partícula en el agua. Esta capa protectora permite al hidruro de litio ser manejado con seguridad y almacenado en el aire sin que absorba humedad del aire. También ralentiza la cinética de la reacción permitiendo el desarrollo de la reacción para mezclar el hidruro con el agua para liberar el hidrógeno.



**Figura 3.22** Estructura del slurry de hidruro de litio

En la actualidad es posible producir slurries de hidruro de litio en un proceso casi continuo. En la siguiente figura se observa slurry de hidruro de litio siendo vertido en la vasija de almacenamiento. El 60 % de este hidruro de litio es aceite mineral, con un dispersante para mantener sus propiedades. Este slurry es estable durante varias semanas o incluso más.



**Figura 3.23** Slurry de hidruro de litio

Cuando se comparan el coste de este método de almacenamiento de hidrógeno con otros métodos, el slurry de hidruros químicos resulta muy competitivo.

El slurry de hidruro de litio presenta como almacenamiento del hidrógeno una alternativa viable al almacenamiento como hidrógeno líquido o altamente comprimido. Las densidades de almacenamiento son más altas que las de los hidruros metálicos. La densidad energética gravimétrica es más de dos veces superior a la del hidrógeno líquido, y todo el proceso se produce a presión y temperatura ambiente. El slurry es fácilmente bombeable y puede ser mezclado con agua para producir hidrógeno cuando y donde se necesite.

### **3.4.3. Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono son unos materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano grafítico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros.

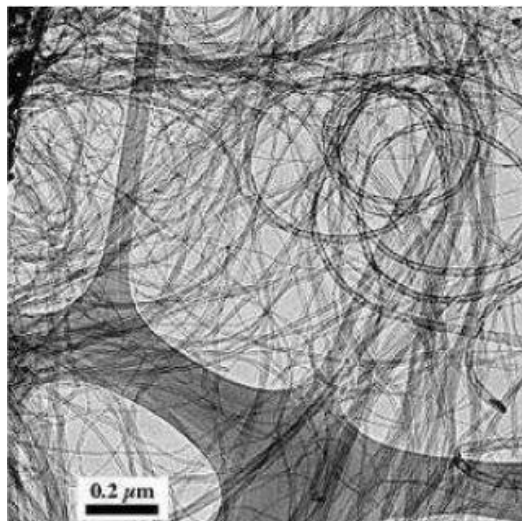
Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de composites de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad.



Por otra parte, la absorción física en sólidos muestra grandes ventajas, tales como el uso de materiales de bajo coste y las bajas presiones de operación. Debido a su gran área superficial, a su baja densidad y un gran volumen de poros, las nanoestructuras de carbono están presentando un gran potencial como material de almacenamiento de hidrógeno. El grafito es la forma más comúnmente disponible de carbono. El hidrógeno y el grafito interaccionan de forma muy débil, lo cual es positivo, puesto que el almacenamiento es temporal, sin embargo, las láminas de carbono se apilan de forma muy compacta, lo que impide que las moléculas de hidrógeno quepan entre dichas láminas. Esto produce que se disminuya la capacidad de absorción.

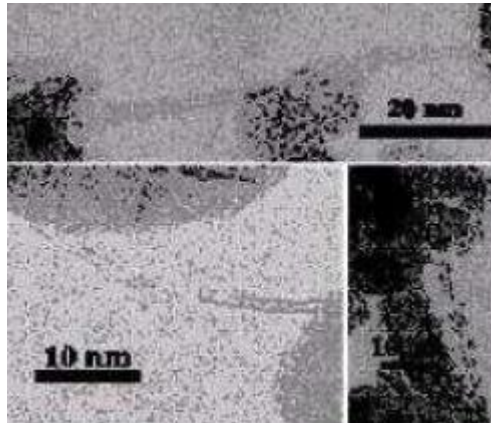
El gran interés en los materiales carbonados para el almacenamiento de hidrógeno se inició con los resultados publicados por la Universidad Noroeste, MA, USA, que presentó una adsorción de hidrógeno de ciertas nanofibras de grafito de más de un 60 % en peso. Ningún grupo de investigación internacional pudo repetir dichos resultados. Un grupo de investigación de NREL publicó sus resultados sobre los nanotubos de carbono, demostrando que cuando se abren los dos extremos de los cilindros de grafito, estos tienen una gran capacidad de absorción y pueden almacenar reversiblemente el hidrógeno.

Dentro de las distintas configuraciones de nanoestructuras de carbono para almacenamiento de hidrógeno las principales líneas de investigación son: las nanofibras de grafito, GNF, los nanotubos de carbono de pared simple, SWNT, y los nanotubos de carbono de pared compuesta, MWNT.





**Figura 3.24** Nanotubos de pared compuesta



**Figura 3.25** Nanotubos de pared simple

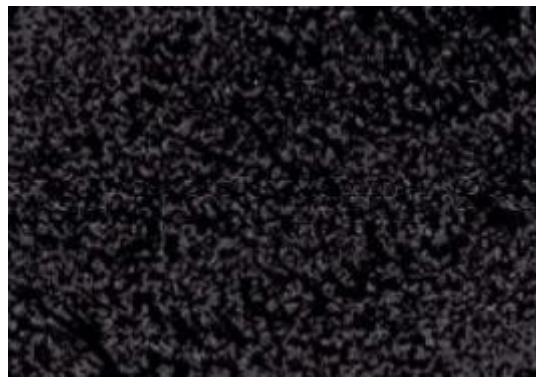
La capacidad de almacenamiento del hidrógeno depende sensiblemente de una serie de parámetros como son los procedimientos de deposición y tratamiento, los diferentes métodos de carga del hidrógeno, y la liberación. También son muy importantes los elementos extraños o impurezas absorbidas o incorporadas a los materiales de los nanotubos. De una manera interesante, la presencia de pequeñas cantidades de ciertas sustancias ha demostrado realzar las capacidades de absorción de hidrógeno de los materiales de grafito.

La adición de potasio mejora la capacidad del grafito para absorber hidrógeno. Si se procesa bajo condiciones controladas, los átomos de potasio pueden separar las capas de grafito y formar una estructura hexagonal abierta. Se conoce desde hace más de treinta años, que el grafito con potasio intercalado,  $KC_{24}$ , puede absorber y liberar hidrógeno a una temperatura de 77 K. Los átomos de potasio forman una estructura hexagonal abierta en capas alternativas de grafito, y cuatro moléculas de hidrógeno pueden encajar en el hexágono abierto, aumentando el límite de absorción. La separación enrejada que producen los átomos de hidrógeno entre las capas de grafito se pueden acomodar mejor al tamaño de la molécula de hidrógeno.

Este mismo razonamiento debería producir un efecto similar en los nanotubos de carbono de pared simple, además de tener el efecto de aumentar el área superficial



que tiene un grafito normal. Sin embargo, los nanotubos generalmente forman estructuras rígidas debido a las interacciones de Van der Waals, limitando el área superficial. Se ha demostrado informáticamente que bajo ciertas condiciones, aumentando los huecos entre las uniones de Van der Waals se aumenta la cantidad de hidrógeno que puede ser absorbido. La parte interior de los nanotubos de carbono se dopan con diferentes átomos y grupos de metales encapsulados para habilitarlos para almacenamiento de hidrógeno. La absorción física del hidrógeno con los nanotubos de carbono produce un enlace muy débil, y la absorción química produce un enlace muy fuerte. Por lo tanto, con el dopado, se pretende establecer un enlace covalente débil donde la donación de un electrón de hidrógeno dope los tubos débiles, pero que no rompa la unión hidrógeno-hidrógeno.



**Figura 3.26** Nanotubos de carbono dopados

### ***3.5. Conclusiones y comparativa***

El mayor obstáculo para el uso del hidrógeno es su dificultad de almacenarlo económicamente. El hidrógeno puede ser almacenado como gas comprimido, como líquido y en estado sólido en sólidos compuestos. Los dos primeros métodos son tecnologías establecidas con algunas limitaciones, la más importante es el uso intensivo de energía. La licuación, por ejemplo, consume cerca del 30 % de la energía total contenida en el hidrógeno y además necesita energía y un equipamiento caro para





mantener el hidrógeno en estado líquido. La solidificación necesita más energía incluso, y la compresión hasta 35 Mpa necesita casi el 20 % del contenido total de energía. Los materiales en estado sólido son atractivos debido a una mejora en la seguridad, en la alta densidad energética, en particular densidad volumétrica, y una mejor eficiencia energética. Durante los últimos años, las estructuras de carbono han atraído la atención como un posible medio de almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, la mayoría de las capacidades de almacenamiento declaradas son irrealmente altas y no han podido ser reproducidas por otros investigadores. Además, actualmente, los materiales basados en el carbono para el almacenamiento de hidrógeno parecen estar lejos de las aplicaciones del mercado.

Se debe desarrollar un protocolo estandarizado y un sistema de examen que permita a los departamentos de investigación y desarrollo evaluar el potencial de ejecución para un amplio rango de materiales y sistemas fijando la atención en aquellos que se muestren más prometedores.

Los posibles parámetros que habría que evaluar en un sistema candidato serían los siguientes.

- La energía específica contenida en el sistema de almacenamiento.
- Ciclo de vida de la absorción y liberación.
- Resistencia ante contaminantes exógenos.
- Media del tiempo de llenado.
- Condiciones más favorables en el ciclo térmico.
- Resistencia de impacto.
- Resistencia a la vibración.
- Resistencia al fuego.

Los tres últimos parámetros son sólo aplicables a las tecnologías completas de almacenamiento de hidrógeno en contenedores.

A continuación se presenta una tabla con las principales ventajas e inconvenientes de las distintas formas de almacenamiento.



<i>Método</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Inconvenientes</i>
<b>Hidrógeno comprimido</b>	<p>Es la tecnología con más experiencia, almacenamiento estacionario a 50 bar y almacenamiento en transporte (350 y 700 bar).</p> <p>De esta forma se puede transportar por carretera, ferrocarril, barco, avión y gaseoductos.</p> <p>El almacenamiento subterráneo resulta lo más económico.</p>	<p>A bajas presiones, la cantidad de hidrógeno almacenado es pequeña.</p> <p>La compresión del hidrógeno hasta 350 bar consume alrededor del 20% de la energía contenida en el hidrógeno.</p> <p>La tecnología a muy altas presiones está todavía en desarrollo.</p> <p>La energía por unidad de volumen almacenada es mucho menor que en los combustibles fósiles líquidos.</p> <p>Los contenedores o cilindros son pesados.</p>
<b>Hidrógeno líquido</b>	<p>Buen conocimiento de la tecnología, por el uso en cohetes espaciales.</p> <p>Un tanque estándar almacena seis veces más hidrógeno que el hidrógeno comprimido a 700 bar.</p> <p>Es el método más económico para almacenamiento a largo plazo.</p>	<p>La licuación (enfriamiento a 20K) es un proceso que consume entre el 30-40% de la energía contenida en el hidrógeno.</p> <p>Gran preocupación en la evaporación flash por razones de eficiencia y seguridad.</p> <p>La energía almacenada por unidad de volumen es menor que en los combustibles fósiles líquidos.</p>
<b>Hidruros metálicos y químicos</b>	<p>Más seguro que el almacenamiento como hidrógeno comprimido o líquido.</p>	<p>Pesado.</p> <p>Baja densidad de almacenamiento.</p> <p>Se puede degradar con el tiempo.</p> <p>Actualmente tecnología costosa.</p>
<b>Nanoestructuras de Carbono.</b>	<p>Más seguro que el almacenamiento como hidrógeno comprimido o líquido.</p> <p>Puede que tengan altas densidades de almacenamiento.</p> <p>Ligeras.</p> <p>Pueden resultar económicas</p>	<p>La tecnología no se conoce bien o no está lo suficientemente desarrollada, debido a que algunos descubrimientos prometedores no ha dado buenos resultados.</p>

**Tabla 3.2** Comparativa sistemas de almacenamiento de hidrógeno

### 3.6. Sistemas de distribución de hidrógeno



La distribución del hidrógeno, al igual que la de cualquier combustible, supone un coste importante a añadirle en el precio final. Este hecho cobra más importancia debido a las características y problemáticas que tiene el almacenamiento del hidrógeno. Lo que está claro es que dependiendo de la fuente a partir de la cual es producido el hidrógeno y la forma en la que es repartido, existen muchas infraestructuras alternativas de hidrógeno. La infraestructura del hidrógeno se puede definir en términos generales como las instalaciones y equipamientos necesarios para manufacturar y operar los vehículos y sistemas impulsados o alimentados por hidrógeno. Esto incluye la construcción y el mantenimiento de carreteras, equipos de mantenimiento, instalaciones de reparación, así como la producción y distribución del combustible.

Debido a ello, es importante optimizar al máximo las cantidades distribuidas y las distancias a recorrer, acorde a unas producciones y demandas. Por ejemplo, para unas demandas elevadas se opta por tener la producción de hidrógeno en el lugar de consumo, ya que con el aumento de las distancias necesarias para centralizar la producción de hidrógeno los costes de distribución aumentan de forma significativa. Por el contrario, la producción distribuida en el punto de uso elimina los costes de transporte, pero aumenta los de producción ya que se pierde la economía de producción a gran escala.

Es decir, una vez almacenado el hidrógeno es posible que el consumidor final demande un servicio de distribución cuya logística vendrá determinada principalmente en función del consumo y necesidades.

Los principales sistemas de distribución en general pueden ser por camión, tren, barco o tuberías. Dentro de estas opciones se puede clasificar también en distribución de hidrógeno gas comprimido, líquido o en estado sólido.

Combinando estas opciones se obtienen los principales sistemas de distribución actuales:

- Distribución de hidrógeno gas comprimido por carretera con semi-remolques (trailers).
- Distribución de hidrógeno líquido por carretera.
- Distribución de hidrógeno gas a través de gaseoductos.



A continuación se van a estudiar estos sistemas y definir cuál es óptimo de acuerdo a las cantidades de hidrógeno distribuidas. Sin embargo, hay que añadir que en la actualidad y para la demanda exclusivamente industrial de hidrógeno el transporte se realiza por carretera en botellas presurizadas o por ferrocarril o barco en botellas presurizadas o depósitos criogénicos.

En la medida en que se avance en la sociedad del hidrógeno y su uso energético se generalice se podría pasar a su transporte masivo canalizado, hoy día reservado a los grandes consumidores.

Además, se esperan unos años de arduas investigaciones en el sector, que determinarán la inclinación de la balanza en unos u otros sistemas de distribución de hidrógeno. La tecnología que se seleccione para almacenar hidrógeno a bordo de los vehículos puede afectar al sistema de distribución del hidrógeno y a su infraestructura. Si en la aplicación se necesita hidrógeno líquido, el hidrógeno debe ser distribuido de forma licuada.

### **3.6.1. Distribución de hidrógeno gas comprimido por carretera**

El hidrógeno gas se distribuye por carretera a altas presiones para optimizar al máximo la capacidad del semi-remolque. Las presiones usuales a las que se distribuye son 200 bar. Esta presión viene marcada por el material que se usa en los cilindros que componen el semi-remolque, principalmente acero.

Las presiones a las que se podría llegar se estiman en 600 bar, con la incorporación de nuevos materiales, como los composites, en los cilindros.

Las cantidades de hidrógeno que transportan estos sistemas están en torno a 4000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno, aproximadamente 300 kg. Estas cantidades vienen condicionadas por la cantidad de cilindros que podemos acoplar en el semi-remolque y la tara máxima permitida.



El peso total del camión es de 36 Toneladas, marcado por la tara del camión, existiendo una relación de peso de botellas frente al hidrógeno transportado de en torno 100 a 1.

Por último hay que tener en cuenta que debido a las características de las instalaciones en las que se usa el hidrógeno, solamente es aprovechable un 75-85 % del hidrógeno que se transporta. Esto es debido a las presiones de suministro, ya que a partir de una presión de 30 bar en el semi-remolque no se puede seguir exhaustando hidrógeno, perdiendo esa cantidad.

De esta forma se concluye que este sistema de transporte tiene grandes limitaciones en cuanto a cantidades de hidrógeno transportadas, sin embargo es la opción más viable ya que requiere una baja inversión inicial y se ajusta a las demandas iniciales de un mercado incipiente. Es la forma más viable para el mercado actual.



**Figura 3.27** Remolque de transporte de cilindros de hidrógeno almacenado como gas comprimido

### **3.6.2. Distribución de hidrógeno líquido por carretera**

La licuación del hidrógeno es económicamente viable cuando los volúmenes necesitados son pequeños. El hidrógeno líquido es transportado usando tanques de doble pared aislados para prevenir la evaporación flash del hidrógeno líquido. Algunos



tanques utilizan un escudo de nitrógeno líquido para enfriar la pared exterior del contenedor de hidrógeno líquido para minimizar la transferencia de calor.

Los camiones cisterna pueden transportar entre 360 y 4300 kg de hidrógeno líquido. Los vagones tienen mayores capacidades, transportando entre 2900 y 9100 kg de hidrógeno.



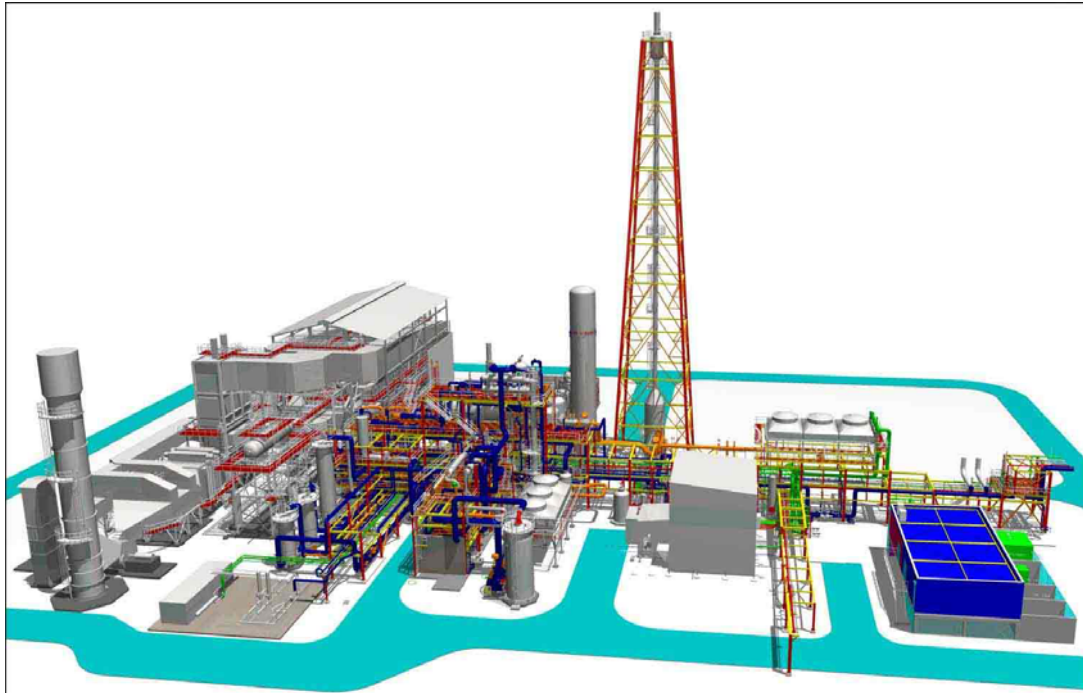
**Figura 3.28** Vagón de transporte de hidrógeno

Las tasas de evaporación flash en los camiones está situada entre 0,3 a 0,6 %/día, lo que constituye uno de los principales problemas asociados al coste energético junto con el proceso de licuefacción, comentado en apartados anteriores, que precisa del 30 % de la energía contenida en el hidrógeno.

Debido a las pérdidas que se producen diariamente, un punto clave en el desarrollo de este sistema de distribución es la distancia a la planta de licuefacción.

Actualmente en Europa encontramos plantas de licuefacción en Róterdam, Leuna, Alemania occidental y Francia.

En Japón también podemos encontrar plantas de este tipo.



**Figura 3.29** Proyecto de planta de licuefacción de 100000 Nm<sup>3</sup>/hora





**Figura 3.30** Primera planta de licuefacción de hidrógeno de la empresa Soxal en la isla de Jurong desde 1999

Con el fin de minimizar las pérdidas, estos grandes depósitos son similares a los que se han estudiado, pero añadiéndoles una camisa exterior de nitrógeno líquido, consiguiendo reducir las pérdidas por evaporación.

De esta forma, la distribución de hidrógeno líquido es óptima para unos consumos medios.

Las barcazas y los buques de altura también son considerados para el transporte de hidrógeno a largas distancias. La evaporación flash en los buques se estima de 0,2 a 0,4 %/día. Canadá ha desarrollado el diseño de algunos barcos para el transporte trasatlántico de hidrógeno, ya que tiene grandes recursos hidroeléctricos que podría utilizar para producir hidrógeno. De todas formas, hay que añadir que ninguno de estos barcos ha sido construido. Otra opción que se tiene en cuenta es el transporte vía aérea para transportar hidrógeno a largas distancias y al reducir los tiempos de transporte reducir las pérdidas por evaporación flash.

También se baraja otra idea para el hidrógeno líquido, que sería su transporte a través de un gaseoducto aislado que también incluiría un cable superconductor. El hidrógeno líquido actuaría como refrigerante para el superconductor y permitiría el transporte de la electricidad a largas distancias sin las altas pérdidas actuales de las líneas de potencia. El principal problema con el transporte de hidrógeno líquido sería la especialización en las necesidades de aislamiento y las pérdidas de bombeo y enfriamiento del hidrógeno líquido durante el camino.

### **3.6.3. Distribución de hidrógeno gas canalizado**

Una red canalizada de tuberías es el sistema más óptimo para manejar grandes cantidades o volúmenes de hidrógeno.

Estos sistemas, al igual que las actuales canalizaciones de gas natural, tiene sentido para grandes cantidades y distancias cortas, por ejemplo en grandes núcleos





urbanos, debido a la fuerte inversión inicial que necesitan, la cual se sitúa en torno a los 0,4 a 1,2 M€/km. Sin embargo, los costes de operación y mantenimiento son bajos, lo cual lo hacen óptimo para unas demandas elevadas de hidrógeno.



**Figura 3.31** Gaseoducto de distribución de hidrógeno

Se ha planteado usar la red de gas natural para la distribución de hidrógeno, sin embargo las diferencias entre estos dos gases hacen que no sea posible. Lo primero es el efecto de fragilización que el hidrógeno produce en los metales, también el hecho de que el hidrógeno es tres veces más voluminoso que el gas natural, lo cual supone no poder usar los sistemas de compresión actuales para llegar a las condiciones óptimas de las tuberías, en torno a 10 o 20 bar.

Llegados a este punto es necesario aclarar que, en realidad, sí que es posible usar las redes de media y baja presión de gas natural con hidrógeno, al estar compuestas las de baja presión de polímero, y las de media de aceros poco aleados. El problema reside en los aceros altamente aleados de las redes de alta presión.

De hecho, hay un proyecto europeo llamado NATURHY en el que se está estudiando la posibilidad de introducir mezclas de hidrógeno en un 10 % junto con gas natural.



En teoría, puede ser posible mezclar hasta un 30 % de hidrógeno con gas natural en los gaseoductos existentes de gas natural sin modificaciones en la infraestructura del gaseoducto. Este método necesitaría de un proceso de separación en el punto de consumo.

El hidrógeno es distribuido mediante gaseoductos en varias áreas industriales de los Estados Unidos, Canadá y Europa. Las presiones típicas de operación son de 1 a 3 MPa con flujos de 310 a 8900 kg/hora. Alemania tiene un gaseoducto de 210 kilómetros que lleva en funcionamiento desde 1939, transportando 8900 kg/hora de hidrógeno a través de una tubería de 25 centímetros de diámetro a una presión de 2 MPa.



**Figura 3.32** Gaseoducto de hidrógeno en el Valle del Ruhr, Alemania

El gaseoducto más largo del mundo de hidrógeno pertenece a la compañía Air Liquide y recorre 400 kilómetros desde el norte de Francia hasta Bélgica.



**Figura 3.33** Gaseoducto de hidrógeno propiedad de Air Liquide

Los Estados Unidos tiene más de 720 kilómetros de gaseoductos de hidrógeno, los cuales son propiedad de los productores de hidrógeno y están limitados a unas pocas áreas de Estados Unidos, donde se concentran grandes refinerías y plantas químicas, como Indiana, California, Texas y Louisiana.

En España, en Tarragona, también se encuentran unos cuantos kilómetros.

### 3.6.4. Consideraciones sobre los métodos de transporte

Ninguna de las distintas formas de transporte es mejor que el resto. Como ya se ha indicado con anterioridad, dependiendo de la cantidad transportada y de la distancia desde el punto de producción y el punto de consumo unas formas serán más o menos convenientes. La aplicación posterior a su vez también debe ser tenida en cuenta a la hora de la decisión.

En cuanto a la cantidad, para grandes cantidades de hidrógeno, la distribución por gaseoductos es la más económica de todos los métodos. El siguiente método sería por carretera en forma de hidrógeno líquido.



La distribución en gaseoductos tiene la ventaja de tener unos costes de operación muy bajos, que consisten fundamentalmente en los costes de operación del compresor, pero tiene unos costes de inversión muy elevados. El hidrógeno líquido, por el contrario, tiene unos altos costes de operación, pero unos costes de capital menores, dependiendo de la cantidad de hidrógeno y de la distancia de distribución. El punto de cubrición de gastos entre el hidrógeno líquido y los gaseoductos variará dependiendo de la distancia y de la cantidad.

Para pequeñas cantidades de hidrógeno, la distribución por gaseoductos no es competitiva, mientras que la distribución como gas comprimido puede serlo. Comparado con el hidrógeno líquido, el gas comprimido tiene menos necesidades eléctricas y unos costes de capital algo menores para los camiones cisterna, pero se necesitan más camiones cisterna para distribuir la misma cantidad de hidrógeno. La elección del método más rentable dependerá de la distancia, ya que si es una distancia pequeña se podría utilizar un único camión que hiciese varios viajes de ida y vuelta al día.

Para cantidades aún más pequeñas, los altos costes de capital de los gaseoductos eliminan esta opción. El factor decisivo entre hidrógeno líquido y comprimido se convierte en una cuestión de distancia. Par alargas distancias, los altos costes energéticos de la licuación del hidrógeno pueden compensarse con los mayores costes de capital y transporte de muchos camiones cisterna haciendo viajes de ida y vuelta constantemente. Si la distancia es relativamente pequeña, y la cantidad de hidrógeno es pequeña, el gas comprimido puede ser la opción más acertada.

Los costes de transporte como hidruros metálicos tienden a caer entre los del transporte en forma de hidrógeno líquido y como gas comprimido. Mientras que el transporte como hidruros metálicos tiene unos altos costes de capital por camión, la capacidad de transportar hidrógeno por camión es mayor comparada con el transporte en gas comprimido.

En cuanto al factor que supone la distancia, tal y como ya hemos comentado, es muy importante. Para cortas distancias los gaseoductos pueden resultar económicos porque los costes de capital de un gaseoducto corto pueden asemejarse a los costes de capital de un camión o tanque, y no tiene costes de transporte ni de licuación. A medida que la distancia aumenta, los costes de capital de los gaseoductos aumentan rápidamente.



En este punto hay que fijarse que en la cantidad a transportar dependerá dónde los gaseoductos están favorecidos para acometer su construcción y dónde no. Para pequeñas cantidades de hidrógeno, los costes de capital de los gaseoductos serán mayores que los costes de operación asociados a la distribución y licuación del hidrógeno y no sería rentable plantear su construcción.

La distancia es un factor decisivo también en la elección entre hidrógeno líquido o gaseoso. Para largas distancias, el número de camiones necesarios para transportar una cantidad dada de hidrógeno comprimido será mucho mayor que los mayores costes de gasto de energía asociados a la licuación y los menores camiones.

La distribución a alta presión por medio de camiones tiene un rango de actuación de entre 100 a 300 kilómetros desde las instalaciones de producción. Para distancias mayores, hasta 1300 kilómetros, el hidrógeno normalmente se transporta de forma líquida mediante camiones cisterna criogénicos y con un gran aislamiento, o en vagones o barcos, y después se vaporiza en el lugar de consumo.

Las barreras que tiene que superar la distribución de hidrógeno se podrían resumir como se enumeran a continuación.

- Disminuir el alto coste de la compresión de hidrógeno.
- Disminuir el alto coste de la licuación de hidrógeno.
- Dar una solución al alto coste de capital de los gaseoductos.
- Mejorar las tecnologías relacionadas con los portadores sólidos y

líquidos de hidrógeno. Las tecnologías actuales de transporte de hidrógeno en portadores sólidos o líquidos tienen un coste elevado, no tienen la suficiente densidad energética y tienen una pobre liberación o almacenaje de hidrógeno. Se necesita nueva tecnología.

- Disminuir los elevados costes del almacenamiento en el transporte.

Las tecnologías utilizadas en el transporte de hidrógeno pueden ir evolucionando entre el medio y el largo plazo. Los métodos utilizados en las primeras etapas, cuando los volúmenes son relativamente bajos, pueden ser diferentes de aquellos que se usen cuando el hidrógeno esté establecido y se use en grandes cantidades como primer portador de energía. En grandes volúmenes, una extensa infraestructura de gaseoductos será probablemente la manera más rentable económicamente para distribuir



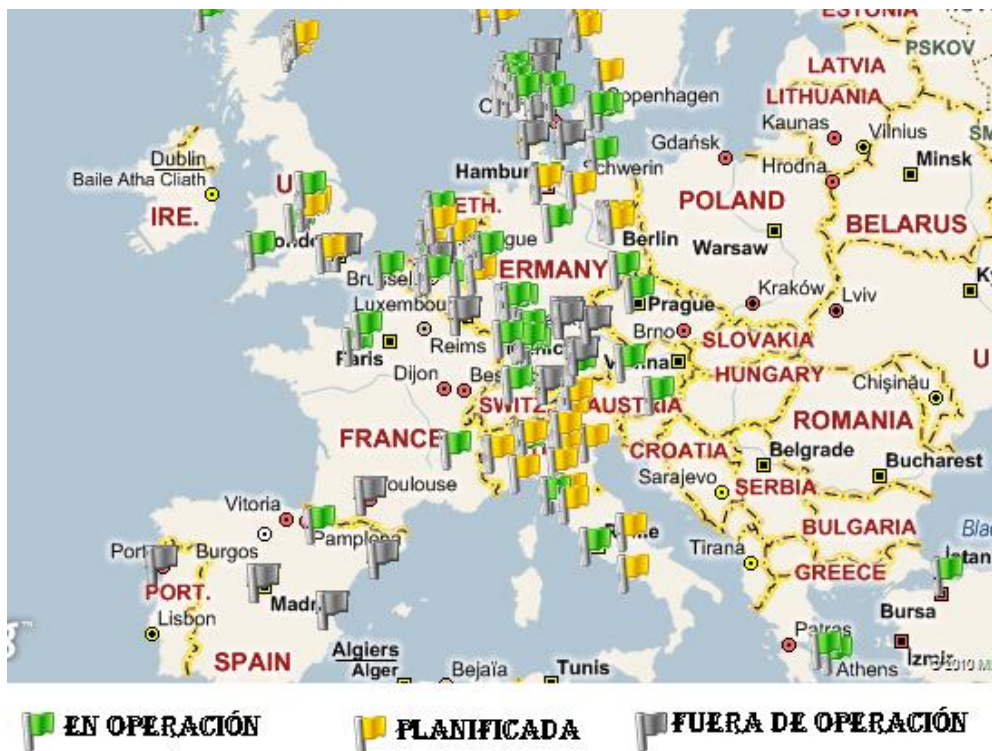
hidrógeno. Se necesitan precios más reducidos y unas tecnologías energéticamente más eficientes para transportar y manipular el hidrógeno. La producción y la distribución deberían estar integradas para minimizar los costes.

Con la tecnología e infraestructuras disponibles los costes de distribución de hidrógeno son excesivamente elevados actualmente como para que el hidrógeno sea un portador de energía primaria competitivo.

### 3.7. Hidrogeneras

Diversos proyectos se han estado desarrollando en el uso del hidrógeno como combustible alternativo a los combustibles tradicionales, llevando a cabo hidrogeneras como plantas piloto y flotas de vehículos movidos por hidrógeno.

En la actualidad hay 74 de estas estaciones de servicio funcionando y muchas otras en proyecto, alrededor de 50, sobretodo en Europa.





**Figura 3.34** Estaciones de servicio de hidrógeno en Europa

El resto de instalaciones de este tipo se localiza en Estados Unidos y Japón, donde ya hemos comentado que se vienen llevando a cabo en los últimos años políticas y programas que benefician las pruebas reales con la tecnología del hidrógeno.

En general, superada la fase de evaluación de prototipos y experiencias piloto, la introducción de las primeras aplicaciones comerciales de las pilas de combustible en el transporte por carretera exigirá el desarrollo de una red de estaciones de servicio de hidrógeno parecida a las actuales gasolineras. Según diversos estudios, se espera que para el año 2020 en torno al 2 o el 5 % de los vehículos usen hidrógeno como combustible y para el 2050 la mitad de la flota de vehículos.

Esto supone que en el horizonte del 2020 la Unión Europea debería disponer de un mínimo de 5.000 a 10.000 estaciones de servicio de hidrógeno desplegadas en torno a los grandes núcleos urbanos, un 75 % de ellas, y a lo largo de las autopistas y autovías, el restante 25 %, fundamentalmente. Extrapolando estas cifras a España el número de estaciones de servicio de hidrógeno a construir sería del orden de las 500 a 1.000 unidades.



**Figura 3.35** Hidrogenera situada en Zaragoza



Diversos proyectos, además, prevén diferentes formas de distribución de hidrógeno atendiendo a las aplicaciones que se enumeran a continuación.

- Hidrogeneras con servicio de hidrógeno presurizado. A nivel de transporte por carretera estarían dedicadas al vehículo privado y autobuses urbanos, con pila de combustible o con motor de combustión interna, así como a camiones y furgonetas de reparto. Todas estas aplicaciones serían en mercados masivos. También se aplicaría este suministro al transporte ferroviario, siendo un nicho de mercado de corto plazo el de transporte de viajeros. En cuanto al transporte marítimo, se produciría un mercado a corto plazo en embarcaciones destinadas a ríos y lagos.

- Hidrogeneras con servicio de hidrógeno líquido. El mercado se establecería a corto plazo para motocicletas, suministrando el hidrógeno en cartuchos.



**Figura 3.36** Cartucho de hidrógeno

- Hidrógeno canalizado. Se destinaría a aplicaciones estacionarias, tanto para el sector residencial/comercial con pilas de combustible de menos de 200 kW, como para aplicaciones de generación distribuida con pilas de más de 200 kW.

- Suministro de botellas a presión. Se destinaría a la aviación y vehículos de gran uso, por ejemplo taxis, siendo ambos campos nichos de corto plazo. Bajo este formato se suministraría el hidrógeno también a aplicaciones portátiles, en sustitución de las actuales baterías.





**Figura.3.37** Botellas de hidrógeno en Walqa

Dentro de los diferentes sistemas logísticos, el que nos ocupa en el presente apartado es el destinado a satisfacer las necesidades de transporte, es decir, se refiere a un mercado masivo. Existen varios aspectos de interés relacionados con una estación de servicio en general, como son los usuarios finales, el gestor de la estación y la empresa energética comercializadora; y con las hidrogeneras en particular, como son el dimensionamiento de la misma y los distintos tipos que existen. A continuación trataremos de recoger cada uno de estos aspectos.

### **3.7.1. Aspectos generales de una estación de servicio**

Las prioridades principales en los usuarios finales son la seguridad, el tiempo de repostado, el coste y la disponibilidad, siendo la más prioritaria entre ellas la primera. Si bien se lleva utilizando el hidrógeno en la industria durante muchos años, el uso por personal no cualificado de forma segura es algo nuevo. Esto va a implicar un diseño de los surtidores de manejo muy sencillo y a prueba de fugas o errores. La disponibilidad suficientemente extensa y el coste añadido que la estación de servicio tenga sobre el precio final del combustible son temas económicos que probablemente tengan su solución a largo plazo. Por último, la velocidad de repostado es un problema técnico,

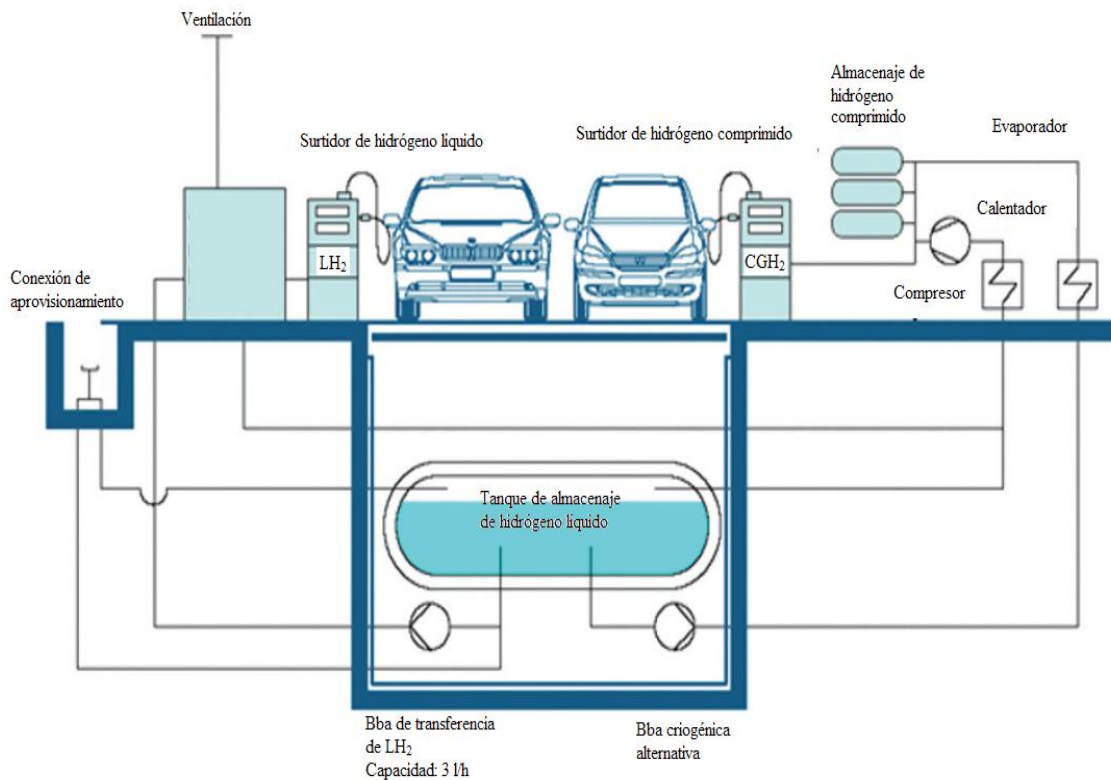


que afectará al diseño del esquema de carga y dependerá del tipo de combustible que se imponga, sea hidrógeno comprimido, licuado o combinado en un compuesto líquido.

Los gestores de las estaciones de servicio tienen prioridades parecidas. En este caso existirán dos tipos de instalaciones diferentes, las que tengan producción “in situ” y las que se provean de hidrógeno producido de forma externamente. Para ambos la seguridad, no sólo del cliente, sino de su personal y de toda la instalación, es una prioridad, y para que esta seguridad no encarezca las instalaciones de forma desmesurada, es importante el desarrollo de estándares. La velocidad de repostado, que permita una mayor utilización de las instalaciones es también un parámetro de interés, aunque no el más crítico. El que sí lo será, en este caso, es el económico, que engloba tanto la inversión inicial, los costes de mantenimiento de los equipos y el coste de personal. Aunque éste dependerá de si las estaciones de servicio tienen o no producción, en ambos casos será necesario que el personal que deba estar de forma permanente en las estaciones de servicio no sea de formación alta, pues esto supondría unos costes inviables.

Por último, los requisitos de las empresas energéticas son claros: unos costes mínimos de transporte. Esto implica que estas empresas son las más interesadas en buscar el óptimo sistema de suministro, probablemente una mezcla de soluciones entre transporte por carretera, por tubería y producción “in situ” del hidrógeno.

Antes de pasar a analizar cómo afectan estos requisitos de los distintos grupos de interés a las partes de una estación de servicio de hidrógeno, merece la pena mencionar que a lo largo de los próximos años se verá una notable evolución desde las actuales estaciones de suministro, que son meros ensayos de demostración, hasta las hidrogeneras monoproducción finales. Esta evolución, que será por otro lado la consecuencia de la evolución en el parque automovilístico propulsado por hidrógeno, irá de estaciones de servicio para flotas cautivas, manejadas por personal cualificado, o al menos formado en su manejo en ámbitos controlados, a una amplia red de estaciones de servicio abiertas a los usuarios en ambientes urbanos y cercanas a zonas de viviendas, pasando inevitablemente por un periodo de convivencia con otros productos en el que las estaciones de servicio serán multiproducción.



**Figura 3.38** Esquema de una hidrogenera multiproducto propuesta por Linde

A lo largo de la misma se definirá la forma más adecuada de distribuir (tubería, camiones o producción “in situ”) y servir el producto (gaseoso, líquido o combinado), se establecerán estándares, así como las necesidades de formación y seguridad más adecuadas. Para el análisis mostrado aquí se supondrá que la forma de uso del hidrógeno que se impondrá será en forma gaseosa. Los principales equipos de la estación de servicio que se verán modificados por la aplicación del hidrógeno serán el surtidor, el sistema de carga, el sistema de almacenamiento, los sistemas de seguridad y el sistema de abastecimiento.

El primero de estos equipos sufrirá cambios diferentes dependiendo del modo de suministrar el hidrógeno que se imponga. Así, si la manera de cargar el hidrógeno en el vehículo es combinado en un compuesto químico en estado líquido, los cambios serán apenas apreciables. En el caso que se imponga el hidrógeno líquido, el surtidor tendrá que soportar temperaturas muy bajas, y por lo tanto, se necesitarán materiales especiales, y un sistema de retorno del hidrógeno evaporado (inevitable en el momento



de la carga). Por último, en el caso más probable que sea el hidrógeno gaseoso lo que se cargue en el vehículo, aún queda la incertidumbre de la presión a la que éste se ha de suministrar. Esta presión dependerá sólo y exclusivamente del sistema de almacenamiento del automóvil. En la actualidad, el sistema más extendido es en tanques de hidrógeno comprimido. Hasta la fecha se están utilizando presiones de entre 250 y 450 bar, aunque ya hemos dicho que se está generalizando el uso de hidrógeno gas comprimido a una presión de 700 bar. El uso de presiones tan altas va encaminado a una mayor autonomía de los vehículos, pero implica un manejo más complejo del hidrógeno, especialmente desde el punto de vista de la seguridad. El aumentar la presión de carga implica un aumento en el peso del surtidor, por lo que dificulta su uso por el público en general. Otro aspecto que se verá afectado es la medida de cuánto se ha cargado. Ésta probablemente se haga en términos másicos, e implicará la medida de la temperatura y presión del sistema de almacenamiento del vehículo. Estos sistemas ya existen, aunque probablemente tendrá lugar un refinamiento paulatino de los mismos.

La estrategia de carga es otro de los puntos clave del sistema. Afecta a varias de las prioridades de los grupos de interés mencionados, y es un problema sobre todo técnico. Siempre centrados en el caso de suministro de hidrógeno gaseoso a alta presión, existen dos esquemas básicos de carga, almacenamiento a alta presión y descarga sobre el vehículo, o almacenamiento a presión media y compresión en el momento de la carga. El primero de estos esquemas implica dos sistemas de almacenamiento, uno a alta y otro a “baja” presión, y un compresor de bajo caudal que comprima de forma continua el hidrógeno desde el primer nivel de presión de almacenamiento hasta una presión superior a la presión que se pretenda repostar. El sistema de almacenamiento final siempre ha de estar a plena carga, y la velocidad de repostado depende de la presión de partida del vehículo. En el segundo caso implica un solo sistema de almacenamiento pero un compresor de alto caudal que se utilizaría sólo en los momentos de carga del vehículo. También en este caso la velocidad de repostado depende de la relación entre las presiones del vehículo y la del sistema de almacenamiento, que en este caso no ha de ser fija. No está claro aún cuál de los dos sistemas es más eficiente, fiable o rápido, mostrando ambos ventajas e inconvenientes que se están estudiando. Al final, se han de lograr unos tiempos de repostado similares a los actuales, con un mínimo coste energético y las mínimas pérdidas de hidrógeno posibles.



El sistema de almacenamiento de hidrógeno en la estación de servicio es uno de los temas que más puede variar a lo largo de los próximos años. Las alternativas principales son expuestas a continuación.

- Hidrógeno combinado en un líquido. En este caso el almacenamiento sería en depósitos enterrados, igual al actual hidrógeno líquido.
- Hidrógeno gaseoso a presión o hidrógeno gaseoso en otros sistemas, donde los hidruros metálicos aparecen como la alternativa actual y otros sistemas aparecen como prometedores.

La solución no será única, sino que dependerá del sistema de distribución, el tamaño de la estación y su situación respecto a la población, lo cual condicionará el precio del suelo y las medidas de seguridad necesarias. También dependerá de aspectos relacionados con las fuentes de materias primas, como pueden ser la disponibilidad de gas natural, la cercanía a plantas de producción de hidrógeno, etc.

El uso de combustibles gaseosos también va a tener su implicación en las medidas de seguridad que se tengan que tomar en las estaciones de servicio.

Las principales diferencias frente a las medidas actuales se centrarán en la detección de fugas y atmósferas explosivas. En el caso de la producción “in situ” también se han de establecer medidas adicionales para evitar accidentes.

Por último, una de las principales diferencias con las estaciones de servicio actuales se verá en el modo de abastecimiento. En este caso vuelven a aparecer varias alternativas, como ya se comentó anteriormente, y que probablemente coexistan en una mezcla de soluciones parciales. Lo más probable es que la infraestructura de suministro evolucione desde la producción distribuida en las estaciones de servicio, que inicialmente serán para flotas cautivas, pasando por una producción distribuida a una escala intermedia, donde una sola planta suministre a una pequeña zona, a una situación final con grandes plantas y distribución por red de tuberías o hidrógeno licuado. En el caso de estaciones de servicio con producción “in situ”, estos sistemas han de ser suficientemente compactos para no aumentar la huella de la estación, lo que aumentaría la inversión, automáticos y de control remoto, para no aumentar los costes de personal aumentando las necesidades de formación de los operarios, y suficientemente fiables para no tener problemas de suministro o necesidades excesivas de suministro



complementario. Las tecnologías que parecen imponerse en este tipo de instalaciones son el reformado de hidrocarburos, cuya logística ya está solucionada, aunque existe el problema de emisiones de CO<sub>2</sub>, y la electrólisis de agua, que sólo soluciona el problema de emisiones si la electricidad proviene de fuentes limpias como las renovables y cuya fiabilidad ha de mejorar. Para conocer cómo se abastecerán estas estaciones de servicio, hay que remitirse a los apartados que se refieren al transporte de hidrógeno, de donde se obtienen las mismas conclusiones.

### **3.7.2. Aspectos particulares de una hidrogenera, dimensionamiento y tipos**

El diseño de una hidrogenera necesita unas estimaciones y datos de partida debido a que es una tecnología en proceso de maduración limitada en autonomía y necesita adaptarse a unas flotas prototipo. Los datos que son necesario fijar para su dimensionamiento son los siguientes.

- Si el vehículo usa hidrógeno líquido o gas.
- El número de vehículos, el kilometraje por día y una estimación del consumo de combustible.
- Presión de repostado de hidrógeno necesaria.
- Presión de suministro de hidrógeno.
- Flexibilidad de los vehículos en el reportaje, si necesitan repostar todos los días o si lo van a hacer una o dos veces al mes. También si el reportaje es planificado y puede ser coordinado.

Como ya se ha comentado en el subapartado anterior, la dispensación del hidrógeno puede ser en estado gaseoso o líquido. En el caso del hidrógeno líquido no hay diferencia significativa con las estaciones de servicio actuales, excepto en los sistemas de aislamiento. En el caso del hidrógeno gaseoso, el más común, la tecnología será diferente y habrá distintas configuraciones o estrategias que se clasifican en tres tipos.



- Llenado directo del vehículo mediante un compresor. El llenado directo del vehículo con un compresor sin la ayuda de una zona intermedia de almacenamiento a presión no es una alternativa óptima debido a que se necesitaría una gran potencia del compresor. Además los compresores deben ser especiales para evitar la contaminación del hidrógeno con lubricantes. Por tanto, en el llenado del vehículo intervendrá siempre una zona de almacenamiento intermedia de hidrógeno a presión, dando como resultado las dos opciones restantes que se exponen a continuación.

- Llenado mediante un almacenamiento a presión. La configuración de la zona intermedia de hidrógeno a presión sería un solo depósito a una determinada presión.

- Llenado mediante un almacenamiento a presión separado en varias etapas o también denominado cascada. La configuración de la zona intermedia de hidrógeno a presión consiste en distintas zonas que intervendrán en las diferentes etapas del llenado, lo cual constituye el concepto citado de cascada.

Convencionalmente se ha utilizado la configuración en cascada sin la participación de un compresor en el llenado del vehículo, necesitando una presión de almacenamiento del orden de 415 a 550 bar y precisando de 3 a 4 etapas de llenado para llevar a cabo un llenado rápido a 350 bar. Este almacenamiento a alta presión necesita de unos depósitos especiales que suelen ser de materiales compuestos de fibras de carbono sobre una matriz metálica.

El proceso de llenado a través de cascada consiste en la conexión consecutiva de diferentes zonas de almacenamiento separadas entre ellas hasta igualar presiones. La secuencia para el suministro al coche siempre es de las zonas de menos presión a las zonas de más presión y la secuencia de carga de la cascada del compresor es de las zonas de más presión a menos presión. El objeto de esta secuencia es optimizar el volumen de gas almacenado y ser capaces de realizar un repostado inesperado con la mayor cantidad posible de combustible.

Con este método de igualación de presiones entre depósitos nunca se podrá llegar a descargar toda la cantidad almacenada de hidrógeno, por lo que hay que calcular la eficiencia de descarga de hidrógeno del proceso de repostado. La eficiencia es función de las etapas de la cascada y de la presión de la misma. Así, sabiendo la



eficiencia de nuestro sistema y el hidrógeno que precisamos repostar, podemos hallar la cantidad de hidrógeno que necesitamos tener almacenado en la cascada, mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{\text{hidrógeno\_necesario}}{\text{eficiencia}} = \text{Almacenamiento\_cascada}$$

Otro aspecto que hay que tener en cuenta en el diseño de la cascada es que el número de depósitos o botellas en la cascada debe ser múltiplo del número de etapas.

Una situación intermedia de las descritas anteriormente es la utilización de un compresor, también llamado booster, que participa en el llenado del vehículo con una zona de almacenamiento intermedia o buffer a una presión de 200 bar. Esta zona se conectará al vehículo en una primera etapa del llenado hasta igualar presiones y a continuación el booster terminará de llenar el vehículo. Para alcanzar una presión de 350 bar en el vehículo es necesario tener una sobrepresión de hasta 425 o 450 bar en el depósito debido a un calentamiento del gas en el depósito del vehículo, consecuencia de un llenado rápido.

Las ventajas del llenado con un compresor booster frente a la cascada es que tiene una mayor flexibilidad ante un pico de demanda, además de necesitar menos cantidad de depósitos a alta presión, lo cual disminuirá el coste de mantenimiento de la estación de servicio. La principal desventaja frente a la cascada es el mayor tiempo de llenado y el gran tamaño necesario del compresor. En conclusión, para instalaciones de pequeño tamaño es más económica una configuración en cascada, pero para instalaciones de mayor tamaño los costes son parecidos en los dos casos, compensándose la inversión necesaria en el compresor con el coste del almacenamiento en la cascada.

### ***3.8. Equipos auxiliares***





En general, en lo que se refiere a tuberías y demás equipos para el transporte de hidrógeno puro, no existen diferencias respecto a cualquier otro gas inflamable excepto que es más probable que se produzcan escapes. El diseño, la instalación y las inspecciones son muy importantes



**Figura 3.39** Tuberías de hidrógeno

### 3.8.1. Válvulas

Las válvulas se pueden clasificar según su función de la siguiente manera.

- Válvulas de aislamiento y válvulas de aislamiento de emergencia.
- Válvulas de control y válvulas y reguladores de reducción de presión.
- Válvulas de alivio de seguridad.
- Válvulas de ventilación manual y válvulas de desagüe.
- Válvulas de flujo de exceso (EFV).
- Válvulas de comprobación o de no retorno.

Existen distintos tipos de válvulas. Las que podemos encontrar se citan a continuación.



- Válvulas de pelota y válvulas de enchufe. Pueden ser usadas como válvulas de control en ciertas circunstancias aunque sus características de control sean generalmente menos exactas que válvulas de globo o de mariposa.



**Figura 3.40.** Válvula de pelota

- Válvulas de mariposa. Pueden ser usadas como válvulas de control cuando la caída de presión a través de ella no es muy grande.



**Figura 3.41** Válvula de mariposa

- Válvulas de compuerta. Típicamente son utilizadas para bloquear flujos.



**Figura 3.42** Válvula de compuerta

- Válvulas de globo. Son usadas en aplicaciones de control debido a sus precisas características. El gas que fluye a través de una válvula de globo es obligado a cambiar de dirección, lo que hace precisas sus características, pero la hace susceptible a la erosión y a la abrasión.



**Figura 3.43** Válvula de globo

- Válvulas de alivio de presión. Están diseñadas para aliviar la sobrepresión.



**Figura 3.44** Válvula de alivio de presión

- Válvulas de comprobación o válvulas de no retorno. Son específicamente diseñadas para permitir el paso de flujo en una dirección e interrumpirlo en la contraria.



**Figura 3.45** Válvula de comprobación

### 3.8.2. Sensores de hidrógeno

Un sensor es un dispositivo que responde a un estímulo, como el calor, la luz o la presión, y produce una señal que se puede medir o interpretar.



**Figura 3.46** Sensores de hidrógeno

Para escoger bien el sensor adecuado para un sistema, hay que tener en cuenta los siguientes aspectos.

- Tipo de gas y rango de concentración.
- Fijo o portable.
- Entorno (humedad, temperatura, presión, velocidad del gas, venenos químicos y/o especies que interfieran). Los rangos de temperatura, presión y humedad de los productos comerciales son generalmente para uso en interiores.

- Consumo, tiempo de respuesta, intervalo de mantenimiento.

En la detección de gases son muy importantes tres parámetros elementales a la hora de seleccionar un sensor.

- Alta Sensibilidad.
- Alta Selectividad.
- Alta Estabilidad.

Además debemos tener en cuenta otros aspectos que se enumeran a continuación.

- Sistema de integración simple.
- Bajo consumo de energía, en torno a 10 mW.
- Bajo ruido.
- Larga vida útil e intervalo de calibración. La larga vida útil de un detector no exime del mantenimiento regular y la calibración.
- Respuesta y recuperación rápida.



- Seguridad inherente.
- Bajo coste.

### 3.8.3. Reguladores de presión

La función primaria de un regulador de presión es reducir la alta presión del gas en un cilindro o una línea de proceso a una presión más baja, para pasar el gas a otra parte del equipo. También pueden servir para mantener presión dentro de un sistema. Sin embargo, un regulador no es un dispositivo de control de flujo.

Hay cuatro tipos principales de reguladores de presión, según su aplicación o según el sistema en donde funcionan mejor, que se enumeran a continuación.

- Los reguladores de línea son típicamente reguladores de punto-de-empleo que sirven tuberías de baja presión. También son usados en conjunción con los reguladores de cilindro de alta presión que limitan la presión de admisión de 250 a 400 psig.



**Figura 3.47** Reguladores de línea



- Los reguladores de uso general son diseñados para la economía y la longevidad. Se recomiendan para plantas no corrosivas, plantas piloto y usos de tienda de mantenimiento.



**Figura 3.48** Reguladores de uso general

- Los reguladores de alta pureza son diseñados y construidos para proporcionar resistencia a la difusión y fácil limpieza.



**Figura 3.49** Reguladores de alta pureza

- Reguladores de servicio especiales son construidos expresamente para usos especiales que incluyen el oxígeno, el acetileno y el flúor. Son denominados reguladores de uso específico.



**Figura 3.50** Reguladores de uso específico

### **3.8.4. Compresores**

Los compresores son máquinas que aumentan la presión de un gas. Para sistemas de hidrógeno las presiones de servicio son altas, en la actualidad están en torno a 200 o 350 bar, pudiendo llegar últimamente a los 700 bar. Para estas presiones la tecnología de compresión que se usa son compresores alternativos o de pistón.

La característica principal de un compresor es el caudal que es capaz de suministrar, que va condicionado por el salto de presión que el compresor suministra. Es decir, si el salto de presión que el compresor da es alto, es capaz de dar menos caudal que cuando el salto de presión es menor.

#### **3.8.4.1. Compresores alternativos o de pistón**

Los compresores alternativos de émbolo o de pistón son unos generadores ampliamente utilizados en la industria. Esto es debido principalmente a la amplia gama de caudales y presiones suministradas.



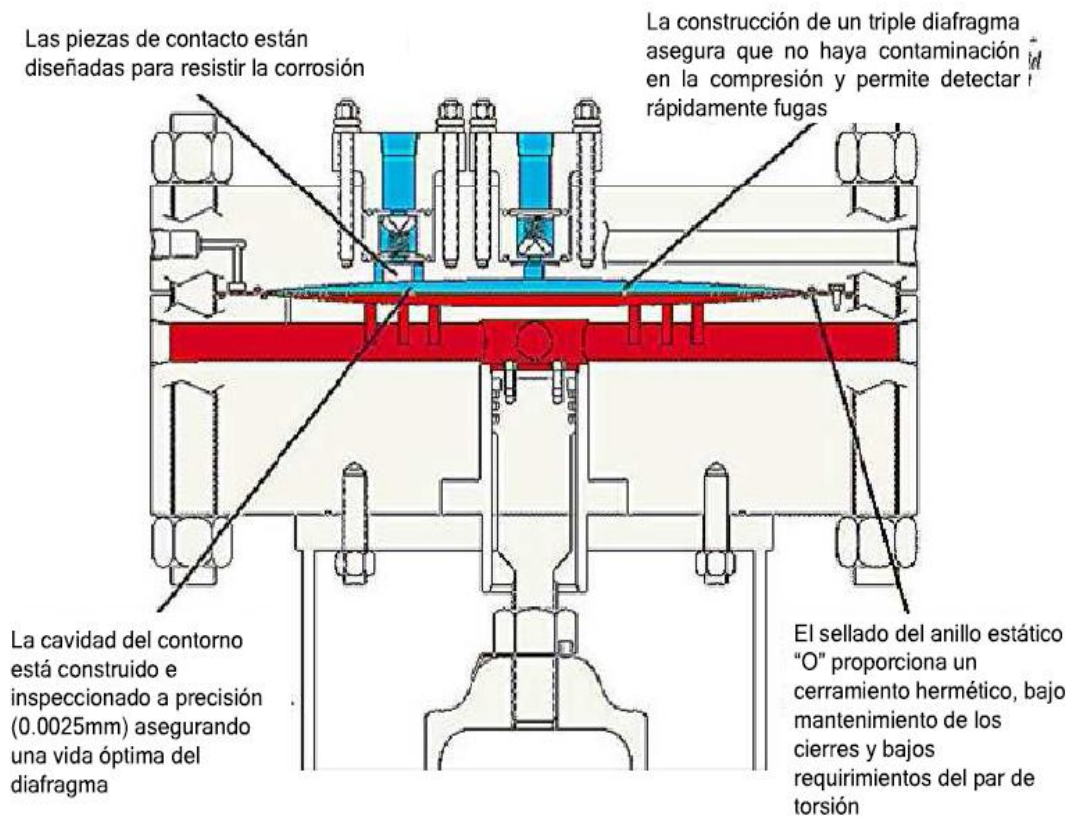


Los compresores de pistón se clasifican principalmente en dos grandes grupos, de simple y doble efecto, dependiendo del número de caras empleadas del pistón. Por otro lado, también se clasifican como una y dos etapas dependiendo del número de emboladas realizadas para alcanzar la presión final.

- Compresores de una etapa. Este tipo de compresores dispone de una simple etapa de compresión, es decir, alcanzan la presión final en una sola embolada del pistón. Son muy utilizados en aplicaciones donde el caudal es muy limitado y el servicio intermitente, es decir, aplicaciones de pequeñas potencias. Tienen la gran desventaja de provocar elevadas temperaturas de salida del gas, por lo que suelen disponer de delgadas aletas exteriores para evacuar calor por radiación.

- Compresores de dos etapas. Este tipo de compresores proporciona una presión final realizando dos emboladas de compresión. En el paso del gas de la primera a la segunda etapa, se realiza un proceso de enfriamiento. El funcionamiento de estos compresores es similar a los estudiados anteriormente pero con dos cámaras de compresión. Ambos pistones son accionados por el eje común aplicado al motor.

- Compresores de membrana. También conocidos con el nombre de compresores de diafragma, pertenecen al grupo de los compresores alternativos de pistón. El funcionamiento de los compresores de membrana es similar al de los compresores alternativos de una etapa, con la particularidad de que el pistón es solidario a una membrana elástica, un elemento que entra en contacto con el gas, y que garantiza la estanqueidad del gas. El gas de entrada no tiene contacto con ningún mecanismo interno del compresor, por lo que su vida aumenta notablemente. Al mismo tiempo, el gas no contiene trazas de aceite quemado, lo que nos garantiza una corriente de hidrógeno gas sin impurezas. Este tipo de compresores, junto con los de pistón seco, son los idóneos para los sistemas de hidrógeno, debido a que en las aplicaciones de pila de combustible e industria química la pureza del hidrógeno debe ser elevada, con aproximadamente 5 nueves de pureza, es decir, 99,99999 % de pureza. Para el resto de aplicaciones cualquier compresor puede ser válido.



**Figura 3.51** Compresor de membrana

- Compresores de pistón seco. Éstos no emplean aceites para lubricar la camisa del pistón sino segmentos y sellos de grafito. Además, han sido diseñados para tener un bajo mantenimiento y permiten hacer una compresión libre de lubricantes de gases no corrosivos, libres de partículas sólidas como son el hidrógeno, helio, argón, nitrógeno, dióxido de carbono y etileno. Este tipo de compresores son utilizados para altos caudales y altas presiones de entrada, de más de 30 bar, y su mantenimiento es caro debido a la degradación de los sellos de grafito, por lo que su uso se reduce a ciertas aplicaciones hidrogeneras. El proceso de compresión se realiza en dos etapas.

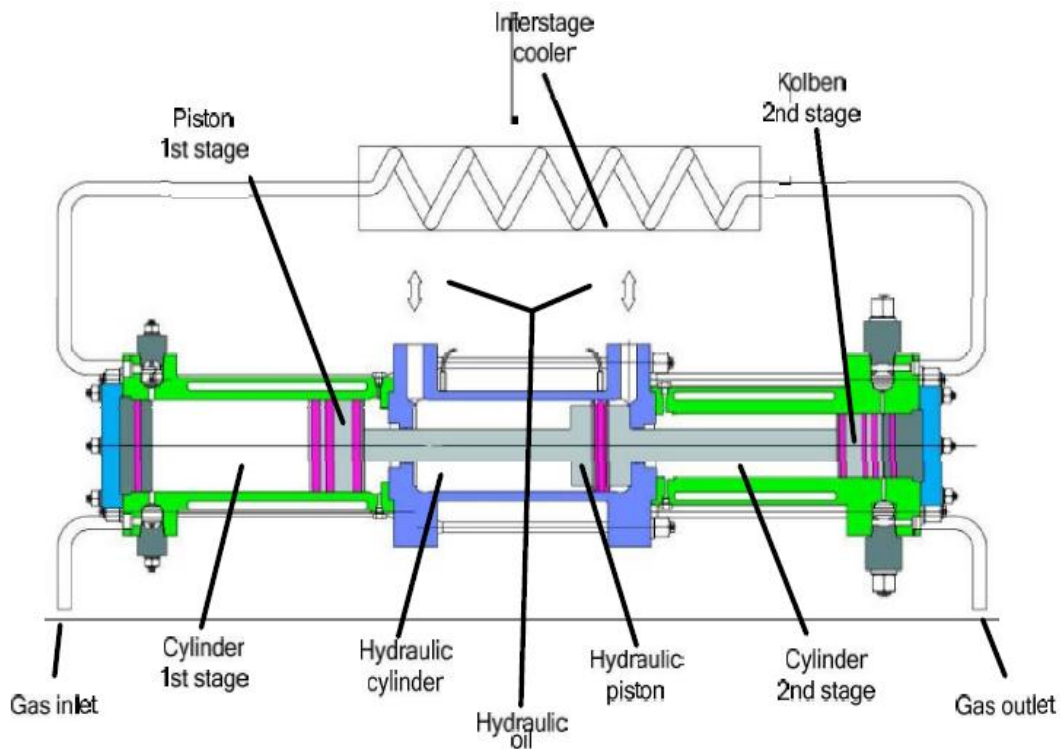


Figura 3.52 Compresor de pistón seco

### 3.8.5. Otros equipos

Así como indica el encabezado del apartado, a continuación se pasará a enumerar y explicar distintos equipos auxiliares que son necesarios para los sistemas basados en aplicaciones con hidrógeno. Esto puede dar una idea de lo complejos que pueden llegar a ser estos sistemas.

- Tamices y filtros. Su instalación está recomendada para evitar la contaminación, particularmente aguas arriba de los sistemas de control de presión y de medida.



**Figura 3.53** Filtros

- Medidores de flujo. La selección del tipo de medidor de flujo normalmente está basada en las exigencias de exactitud para el flujo de gas requerido.



**Figura 3.54** Medidor de flujo

- Discos de ruptura. Se prefieren válvulas de alivio de presión a los discos de ruptura, ya que los discos de ruptura son más propensos a los fallos prematuros y una vez que actúan no son de cerrado automático. Este hecho significa que es más probable tener una liberación accidental de hidrógeno y que la liberación sea grande y seguirá hasta que la fuente de hidrógeno sea bloqueada.



**Figura 3.55** Discos de ruptura

- Uniones aislantes. Son esencialmente dos pedazos de tubo separado por un material con una alta constante dieléctrica para eléctricamente aislar dos sistemas o artículos. Normalmente son usados para separar zonas separadas de posible corrosión.



**Figura 3.56** Uniones aislantes

- Conexiones flexibles (mangueras, extensiones, etc.). cuando la tubería y el equipo se calientan se produce la expansión del sistema cambiando su forma por lo que habrá que acomodar ahora el material a uno más largo. Una conexión flexible es un dispositivo para tener este crecimiento en cuenta.



**Figura 3.57** Conexiones flexibles



# 4

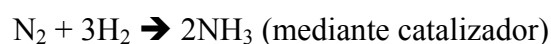
## APLICACIONES

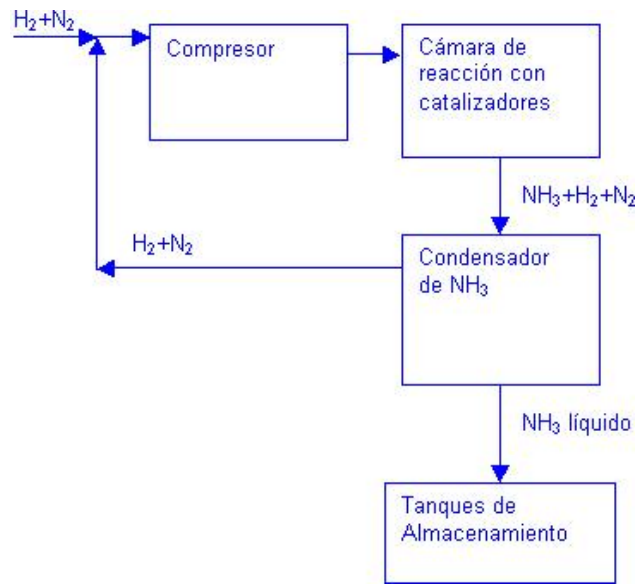
El hidrógeno, en general, se usa para muchas y muy diversas aplicaciones pertenecientes a distintos tipos de industria, como la industria química, refino, metalúrgica, vidrio o electrónica. En el presente Proyecto Final de Carrera, de manera obvia, se centrará la atención en las aplicaciones energéticas, es decir, aquellas aplicaciones que no formen parte de un proceso de manufactura o tratamiento, sino aquellas aplicaciones que constituyan procesos en los que obtengamos de manera directa energía, bien sea en forma mecánica, eléctrica, química o residual en forma de calor. Por ello, las aplicaciones energéticas tendrán apartados concretos en los que explayarnos por completo. Sin embargo, en un estudio que gira en torno al hidrógeno, aunque sea como vector energético, no podemos obviar su situación actual, y ésta viene representada en su mayoría como aplicaciones en procesos industriales de hoy día.

Así, los enumeraremos y comentaremos a continuación, comprobando que son procesos que dan como resultado productos que usamos en nuestro día a día, lo cual nos confirma que ya existe una infraestructura, precaria, del hidrógeno. Esto debería hacernos reflexionar en que llevamos ya muchos años manipulando hidrógeno, y debería darnos fortaleza suficiente para manipularlo aún más y abrirle las puertas a las sociedades del futuro.

- Hidrógeno en la industria química. El hidrógeno es un compuesto de gran interés para la industria química, participando en reacciones de adición en procesos de hidrogenación o como agente reductor en procesos de reducción. A continuación se citan algunos de los procesos más importantes en los que participa.

- Síntesis de amoníaco. El amoníaco se obtiene por la reacción catalítica entre nitrógeno e hidrógeno





**Figura 4.1** Síntesis del amoníaco

- Procesos de refinería. Los procesos de hidrogenación en refinería tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. De forma simultánea pueden eliminarse elementos indeseados como azufre, nitrógeno y metales.



**Figura 4.2** Refinería

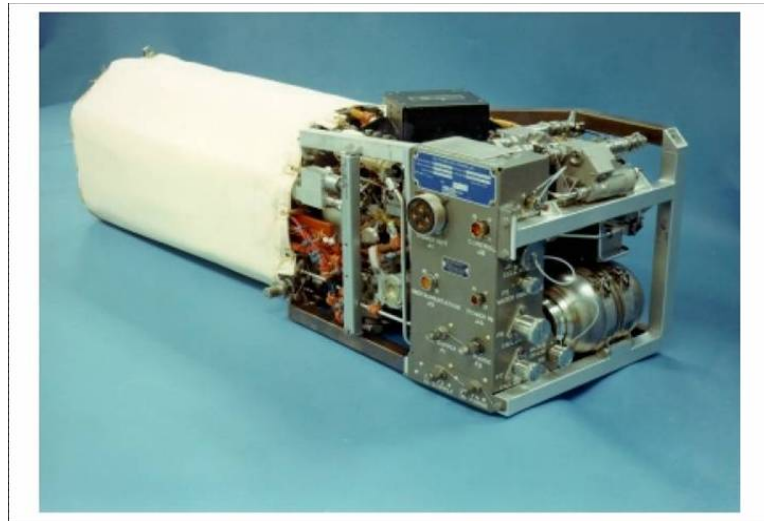
- Tratamiento de carbón. Mediante el tratamiento de carbón en presencia de hidrógeno, en diferentes condiciones de presión y





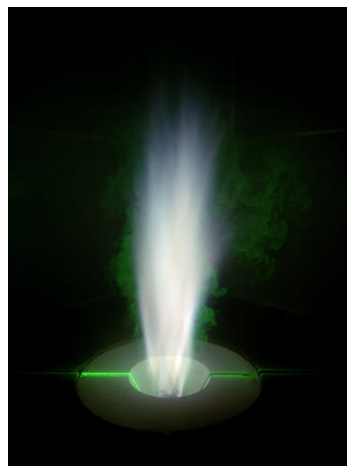
temperatura, pueden obtenerse productos líquidos y/o gaseosos mediante diferentes procesos, como la hidrogenación, hidropirólisis y gasificación hidrogenante.

- Aprovechamiento del gas de síntesis. La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos conduce a una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se denomina gas de síntesis debido a su empleo en procesos de síntesis de productos químicos especiales, como por ejemplo la síntesis de metanol, síntesis Fisher-Tropsch, hidroformilación de olefinas y síntesis de metano y etileno, entre otras.
- Síntesis orgánica. En química orgánica el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios.
- Síntesis inorgánica. El hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc.
  - Hidrógeno en la industria metalúrgica. En la industria siderúrgica, el mineral de hierro puede ser reducido empleando coque o un gas que contenga hidrógeno, monóxido de carbono o mezclas de éstos. Este gas reductor puede obtenerse mediante reformado con vapor de agua u oxidación parcial de combustibles fósiles. Además, en la industria metalúrgica, el hidrógeno se emplea como agente reductor y en procesos de producción de otros metales no-férricos, como por ejemplo, cobre, níquel, cobalto, molibdeno, uranio, etc.
    - Otros usos. Además de los usos industriales del hidrógeno mencionados en los apartados anteriores, que son los de mayor volumen de utilización, cabe citar los siguientes.
      - Combustible aeroespacial. Además, también sirve como suministro de energía para los ordenadores y sistemas de soporte en el espacio, obteniendo agua como subproducto.



**Figura 4.3** Pila de combustible de la sonda orbital del transbordador espacial de la NASA, de 12 kW

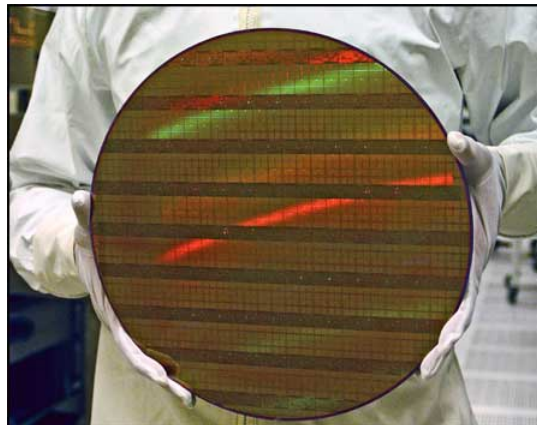
- Llamas de alta temperatura. La combustión de una mezcla estequiométrica de hidrógeno y oxígeno conduce a temperaturas de llama comprendidas entre 3000 y 3500 K, las cuales pueden ser usadas para corte y soldadura en la industria del metal, crecimiento de cristales sintéticos, producción de cuarzo, etc.



**Figura 4.4** Llama de hidrógeno



- Plasma de hidrógeno. El elevado contenido calorífico de un plasma de hidrógeno puede ser utilizado en algunos procesos de producción.
- Procesamiento de metales. Es habitual añadir diferentes proporciones de hidrógeno a las corrientes gaseosas empleadas en diferentes procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales como la atomización y tratamientos en atmósferas especiales como el templado, la sinterización, la fusión, la flotación de vidrio, etc.
- Producción de semiconductores. Para producir semiconductores dopados se depositan en una matriz de silicio cantidades traza de elementos (Si, As, Ge, etc.), en forma de hidruros, mezclados con una corriente de hidrógeno de elevada pureza.



**Figura 4.5** Producción de semiconductores

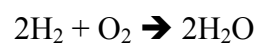
- Tratamiento de agua. Los contenidos demasiado elevados de nitratos en aguas potables pueden ser reducidos por desnitrificación en biorreactores, en los que las bacterias emplean el hidrógeno como fuente de energía.
- Otros. El hidrógeno se emplea también para aumentar la temperatura de transición de aleaciones superconductoras, así como gas portador y combustible en cromatografía gaseosa. El hidrógeno



líquido se usa como refrigerante, por ejemplo para enfriar metales superconductores a temperaturas inferiores a las de transición.

- Usos energéticos del hidrógeno. El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados o directamente como combustible de motores. Las principales ventajas de este compuesto se centran en las elevadas eficacias que pueden alcanzarse y en que el único producto de su combustión es vapor de agua, estando exento de NO<sub>x</sub> si se controla la temperatura para inhibir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos, y de CO<sub>2</sub>, evitando la contribución al calentamiento global.

- Combustión directa. La combustión del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua puro, según la reacción:

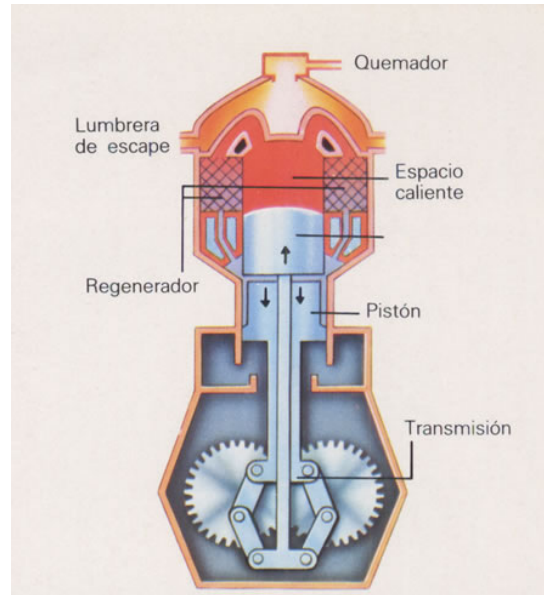


El principal inconveniente de esta reacción es la alta temperatura desarrollada en la zona de la llama, de unos 3000 o 3500 K, lo que acarrea problemas con los materiales de los equipos y por la generación de NO<sub>x</sub>, como se comentó previamente. Para solventarlos puede recurrirse a la inyección de agua adicional, lo que permite ajustar la temperatura del vapor al valor deseado, pudiendo obtenerse vapor saturado o sobrecalentado. Otra alternativa es recurrir al empleo de catalizadores basados en platino, mediante combustión catalítica, consiguiendo que la reacción tenga lugar a menores temperaturas, desde la temperatura ambiente hasta los 500 °C.

- Combustible de motores. Una de las aplicaciones tradicionales del hidrógeno ha sido como combustible de cohetes de cohetes y transbordadores espaciales. Los programas espaciales son los mayores consumidores de hidrógeno líquido, habiendo adquirido gran experiencia en su manejo que puede ser la base de futuros desarrollos en otros campos. Las investigaciones actuales se están



centrando tanto en motores de combustión externa, motores Stirling, o interna para vehículos de transporte terrestre, aéreo y marítimo.



**Figura 4.6** Motor Stirling

Según describe la American Stirling Company, ASC, en los motores Stirling, el hidrógeno se utiliza como el gas de trabajo que se mueve de la parte fría a la caliente del cilindro sellado. El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que está recibiendo cada vez más interés. El hidrógeno es un excelente combustible, haciendo que los motores basados en este gas sean un 20 % más eficaces que los que emplean gasolina., debido a su elevada difusividad que facilita la formación de mezclas combustible-aire homogéneas, su amplio intervalo de inflamabilidad y a su alta temperatura de auto-ignición, permitiendo mayores relaciones de compresión y proporcionando mayores eficacias térmicas. El principal inconveniente del hidrógeno es su baja densidad energética volumétrica, como ya explicamos en el documento anterior, en los apartados de almacenamiento del mismo.



- Energía de una celda o pila de combustible. Son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química directamente en electricidad.

Las leyes de la Termodinámica tienen implicaciones distintas en el comportamiento de una pila de combustible y en un motor, resultando en determinadas ocasiones aspectos ventajosos y en otras inconvenientes.

A continuación, detallaremos las aplicaciones más importantes de cara a un futuro escenario global en el que el hidrógeno sea el vector energético primario. Nos estamos refiriendo sobretodo a las denominadas pilas de combustibles y motores de combustión interna de hidrógeno.

#### ***4.1. Conceptos generales de pilas de combustible***

##### **4.1.1. Concepto de la pila de combustible**

Se define la celda o célula de combustible como una unidad básica que permite la reacción global, y que está compuesta por ambos electrodos y electrolito, más otros componentes necesarios para llevar los reactantes, es decir, el combustible y el oxidante, hasta los electrodos.

En cambio, la pila de combustible es el resultado de concatenar o apilar varias celdas de combustible para lograr mayores potencias.

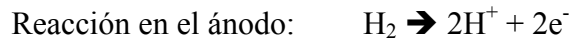
Habitualmente se utilizan ambos términos indistintamente, si bien en cada idioma hay un término preferente. En el caso del castellano, dicho término es el de “pila”.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica, en presencia de un oxidante que puede consistir en aire u oxígeno.

Una típica celda o célula de combustible consta de dos electrodos, positivo o cátodo y negativo o ánodo, separados por un electrolito, que es un medio dieléctrico, es decir, mal conductor de la electricidad, pero que permite pasar ciertos iones. En cada



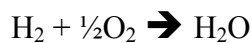
electrodo se produce una determinada reacción electroquímica, que en una pila de tipo PEM, la cual veremos más adelante, sería la siguiente



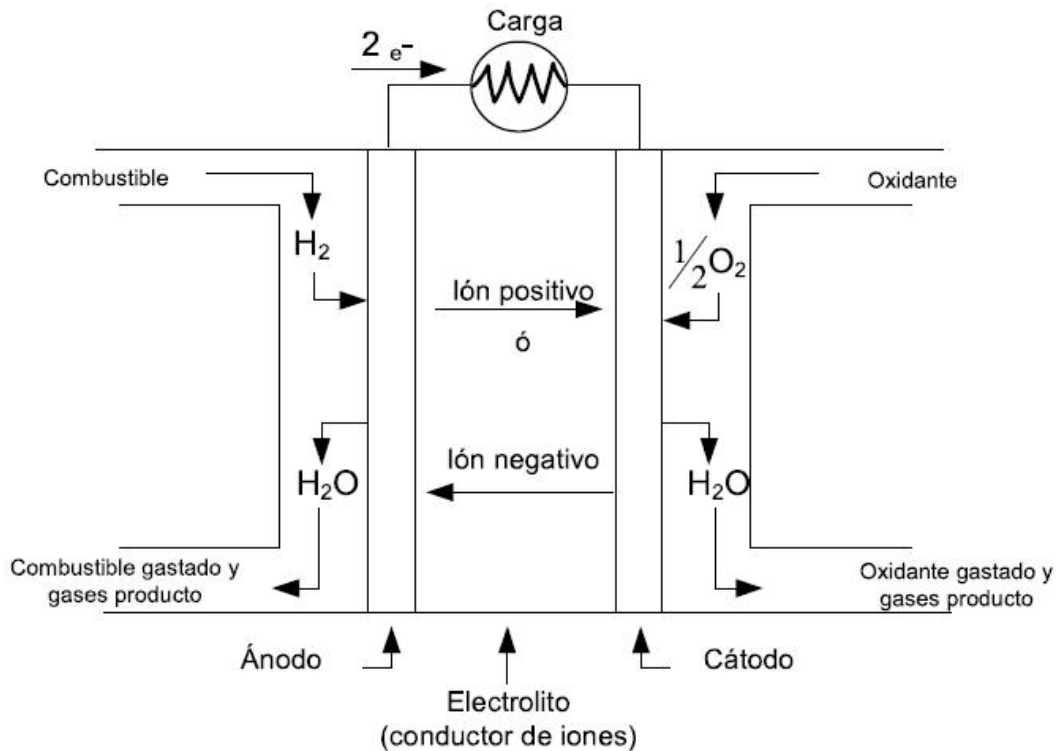
Los fenómenos que ocurren en ambos electrodos y electrolito se describen a continuación.

- En el ánodo se disocia la molécula de hidrógeno en dos iones  $\text{H}^+$ . Sobran dos electrones.
- El electrolito deja pasar el ión  $\text{H}^+$  a su través.
- En el cátodo se disocia la molécula de oxígeno en iones  $\text{O}^-$ , para lo cual hacen falta dos electrones por ión, y se unen con los iones  $\text{H}^+$  para formar moléculas de agua.
- Las reacciones de ánodo y cátodo generan un potencial electroquímico entre sí, que se manifiesta en un voltaje eléctrico.
- Los electrones que se han liberado en el ánodo no pueden llegar al cátodo a través del electrolito, ya que no es conductor, por lo que se requiere de un circuito eléctrico externo entre ánodo y cátodo. Esos electrones fluyendo entre ánodo y cátodo externamente forman una corriente eléctrica útil.

La corriente global es:



Para que los reactantes, es decir, combustible y oxidante, lleguen al electrodo, es necesario que los electrodos permitan el paso a su través de dichos reactantes. La configuración típica de una celda de combustible consiste en una capa de electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo poroso, uno en cada lado. En la siguiente figura se muestra una representación esquemática de una celda de combustible con los gases reactantes o productos, y las direcciones de los flujos de conducción iónica a través de la celda.



**Figura 4.7** Esquema de una celda de combustible individual

Una característica importante en las celdas de combustible es que el combustible alimenta continuamente al compartimiento anódico o electrodo negativo, y el catódico o electrodo positivo se alimenta continuamente con un oxidante que puede ser el oxígeno contenido en el aire, lo cual las diferencia de los acumuladores electroquímicos, esto es, las baterías o pilas convencionales que conocemos.

Aunque una celda de combustible tiene componentes y características similares a los de una batería típica, se diferencian en algunos aspectos. La batería es un dispositivo acumulador de energía. La máxima energía disponible está determinada por la cantidad de reactante químico almacenado dentro de la misma batería, por lo que ésta dejará de producir energía eléctrica cuando se consuman los reactantes químicos, es decir, cuando se descargue. En una batería de acumuladores, los reactantes se regeneran por recargas, lo cual supone introducir energía en la batería mediante una fuente externa, a diferencia de lo que ocurre en una pila de combustible, la cual se alimenta externamente y continuamente con los reactantes y la energía se genera en su interior.





mientras se suministren los citados reactantes. Por tanto, no hay que caer en el típico error de pensar que la pila de combustible está cargada de hidrógeno, lo cual es falso. Precisamente, una de las grandes ventajas de la pila de combustible es que el suministro de combustible es externo y no necesita recargas.

El hidrógeno gaseoso es el combustible de preferencia para las pilas de combustible, a causa de su alta reactividad cuando se usan los catalizadores adecuados y también porque tanto el propio hidrógeno como los productos de la reacción, agua y aire, son inocuos para el catalizador.

Aunque el hidrógeno sea el combustible de preferencia para una pila de combustible, también se han desarrollado pilas que consumen directamente metanol o etanol. Asimismo, se han desarrollado sistemas que convierten gases o líquidos combustibles como el gas natural, derivados del petróleo, gas sintético o biogás a mezclas de hidrógeno y otros gases inocuos para los catalizadores, o a hidrógeno de alta pureza, de forma que las pilas de combustible pueden ser alimentadas con el combustible disponible en cada caso. Aquí encontramos otro error bastante común, el denominar a la pila de combustible como pila de hidrógeno. Es cierto que el hidrógeno puro es el combustible más adecuado para una pila de combustible, pero no es el único. Así, otros combustibles gases o líquidos pueden emplearse en pilas de combustible, y el hidrógeno puede también usarse en máquinas térmicas como motores de combustión interna, motores de combustión externa o turbomáquinas. Por todo lo anterior mente citado, se recomienda evitar la denominación como pila de hidrógeno.

#### **4.1.2. Historia de las pilas de combustible**

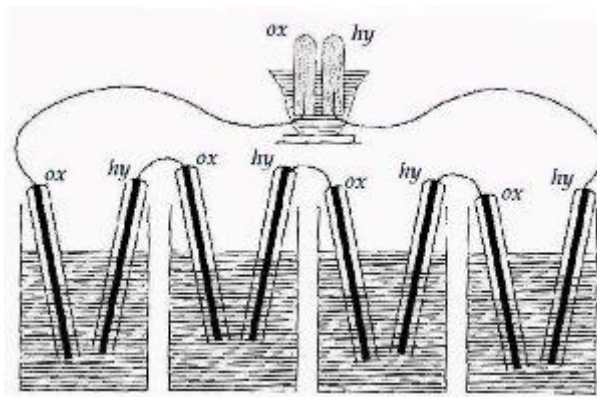
Ya se comentó en bastante profundidad en la introducción del presente Proyecto Final de Carrera que, a pesar de su aura de tecnología avanzada e innovadora, el principio de funcionamiento de las celdas de combustible realmente se conoce desde hace más de 150 años, antes incluso que el desarrollo de las máquinas térmicas como turbinas y motores de combustión. Siendo consideradas al principio como una mera curiosidad, las celdas de combustible han sido objeto de un gran avance especialmente desde las aplicaciones espaciales. Repasaremos otra vez la evolución de la tecnología



del hidrógeno en general poniendo especial hincapié en las pilas de combustible en particular.

Como ya sabemos, las celdas de combustible deben su origen a los experimentos llevados a cabo por sir William Grove en 1843, siendo un abogado inglés que a través de sus estudios y experimentos que la denominó “Grove cell”.

Utilizando electrodos formados por finas láminas de platino, inmersas en una disolución de ácido sulfúrico pudo estudiar la electrolisis del agua. Como esperaba, el hidrógeno y oxígeno producido se recogía en pequeños tubos que soportaban los electrodos. Una vez parada la alimentación de corriente que permitía la disociación del agua, Grove encontró que había una corriente en sentido inverso, que era producto de la recombinación de los gases sobre los electrodos de platino. Para probar este punto Grove construyó lo que bautizó como “gaseous voltaic battery” formada por 50 celdas de combustible.



**Figura 4.8** Cadena de gas de Grove

En los informes de sus trabajos, Grove mostró una remarcable capacidad científica al observar tres principios básicos sobre los cuales ha sido construida toda la teoría de la tecnología de las celdas de combustible.

- El primero, los electrodos de platino no actúan solamente como colectores de corriente, sino también como catalizador en las reacciones de recombinación del gas.
- Segundo, la reacción tiene lugar en las tres fases de la interfase gas-líquido-sólido.



- Tercero, para producir una corriente de cualquier magnitud es necesario disponer de una superficie notable de electrodo.

Ludwing Mond, 1839-1909, amplió los trabajos de Grove sobre la oxidación del hidrógeno, pero la convincente atracción de los descubrimientos efectuados, conocidos con el nombre de pila de combustible o “fuel cell”, residió en el hecho de la conversión directa de la energía química de un combustible fósil en electricidad, sin necesidad del proceso de combustión ineficiente y contaminante.

Uno de los principales promotores en aprovechar este aspecto de la tecnología de las celdas de combustible fue William W. Jacques, 1855-1932, y Emil Baur, 1873-1944, durante el periodo que va de 1920 a 1921. Jacques construyó una pila carbono/aire de 100 celdas capaz de suministrar entre 1 y 5 kW, formadas por potes de hierro que contenían los ánodos de carbono y el electrolito de hidróxido de potasio, el cual era mantenido a una temperatura de 500 °C. El aire era introducido en el electrolito a través de un tubo que atravesaba el fondo de los potes.

Desafortunadamente, el electrolito alcalino era rápidamente contaminado por el dióxido de carbono que producía una importante disminución de las prestaciones de la celda de combustible, de forma que nada surgió de la ambiciosa propuesta de Jacques para construir una central eléctrica y un barco propulsado por pilas de combustible de carbón.

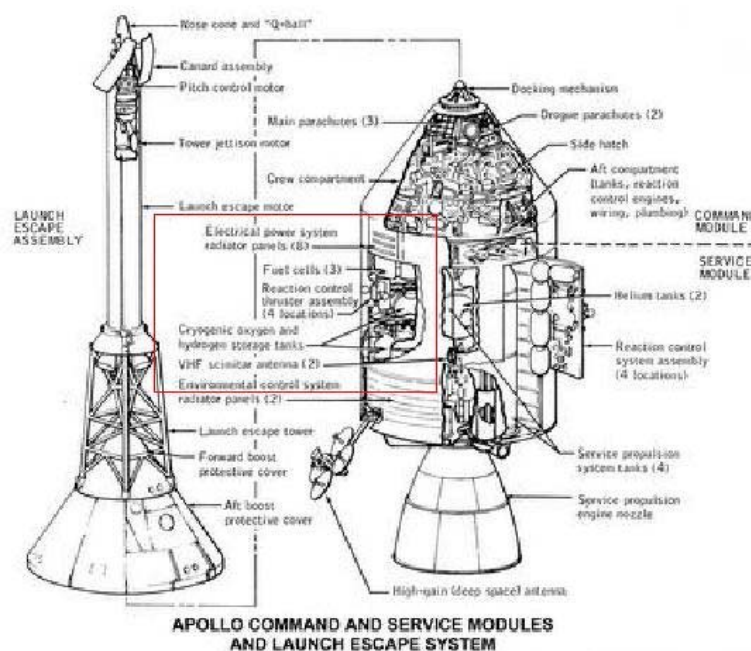
Aprovechando las dificultades que había tenido Jacques, Emil Baur sustituyó el potasio cáustico por sales fundidas, tales como carbonatos y silicatos. Además, utilizó plata como electrodo, y por tanto su propiedad de catalizador para la producción de iones  $\text{OH}^-$ , pero la temperatura de trabajo tenía que ser elevada a 800 o 1000 °C, lo que provocaba la descomposición del electrolito formado por carbonatos.

En 1932, Francis Thomas Bacon, 1904-1992, comenzó en Inglaterra a aplicar de una forma más sistemática los principios de la ingeniería para el diseño y construcción de multiceldas, utilizando electrodos de oxígeno e hidrógeno y electrolito de potasio cáustico, tecnología que se ha venido usando hasta nuestros días. La Segunda Guerra Mundial hizo interrumpir su trabajo, pero en 1959, Bacon, entonces en la Universidad de Cambridge, había construido y demostrado un sistema de 5 kW, denominado “Hydrox battery”, que trabajaba a 200 °C y a una presión de 40 bar y



producía suficiente energía para poder operar un martillo neumático. Trabajando a 200 °C, Bacon evitó el uso de caros catalizadores de metal noble.

Sin embargo, el verdadero interés por las pilas de combustible como un generador práctico, no llegó hasta principios de los años 1960 cuando el programa espacial de la NASA promovió el desarrollo de pilas de combustible alcalinas para abastecer de electricidad y agua a las naves espaciales Apollo y a los STS shuttle Orbiters.



**Figura 4.9** Esquema Apollo en el que se aprecia, dentro del cuadrado rojo, las pilas de combustible y los tanques de oxígeno e hidrógeno

Estos desarrollos se basaron en el diseño de la primitiva denominada pila de Bacon y fueron utilizados por Pratt and Whitney Company para construir una pila de combustible "hydrox", la cual suministró la potencia necesaria en el interior de la nave lunar Apollo.

El principal problema de las pilas de combustible alcalinas para su uso en aplicaciones terrestres residía en que no pueden operar con aire atmosférico. El CO<sub>2</sub> del



aire reaccionaba irreversiblemente con el electrolito formando carbonato potásico, fenómeno físico que estudiaremos más adelante.

Para aplicaciones terrestres estacionarias en los años 60 se empezaron a desarrollar las pilas de combustible de ácido fosfórico, que pueden utilizar el oxígeno del aire aunque necesitan gas hidrógeno de alta pureza dado que el ánodo se contamina por el CO producido en el procesador de combustible y que debe ser eliminado previamente, y las pilas de combustible de óxido sólido que pueden utilizar el oxígeno atmosférico y que no son contaminadas por el monóxido de carbono proveniente del procesador de combustible.

También en los años 60 empezaron a desarrollarse las denominadas pilas de combustible de carbonatos fundidos que junto con las de óxido sólido y debido a su funcionamiento limpio y eficiente a muy alta temperatura, pueden operar con combustibles de baja calidad y constituir en un futuro una alternativa válida que sustituya a las actuales centrales térmicas.

Paralelamente, a finales de los años 1950, Len Niedrach y Tom Grubb concibieron el uso de membranas de intercambio iónico en pilas de combustible que se denominaron pilas de combustible de membrana de intercambio protónico, conocidas también como pilas de combustible de polímero sólido. Posteriormente, en la década de los años 1960, los primeros desarrollos de pilas de combustible de polímero fueron utilizadas como fuente de energía en los vehículos del Programa Espacial Gemini (Gemini Manned Space vehicles).

Debido a su baja temperatura de operación, menor de 100 °C, y a su bajo impacto medioambiental, pueden ser las pilas de combustible idóneas para su aplicación en el transporte terrestre en sustitución del motor de combustión interna. De hecho, son las empresas automovilísticas las que en la década de los años 1990 empezaron a desarrollar los primeros prototipos de vehículos comerciales alimentados con este tipo de pilas.

Como conclusión, es preciso observar que si bien el principio físico de las pilas de combustible fue descubierto en la primera mitad del siglo XIX, su desarrollo para aplicaciones reales no llegó hasta la década de los 60 del siglo pasado, y que su aplicación industrial a gran escala se espera en la próxima década.



### **4.1.3. Ventajas e inconvenientes de las pilas de combustible**

#### **4.1.3.1. Alta eficiencia**

Las pilas de combustible generan una corriente eléctrica por una oxidación directa de un combustible, sin procesos de combustión. Como se verá en el siguiente apartado, la ausencia de una combustión y de una transmisión de la energía en forma de calor permite, teóricamente, rebasar la máxima eficiencia posible para las máquinas térmicas como motores y turbinas. En la práctica también se consiguen eficiencias muy altas, del 50 % o incluso superiores, en comparación con las máquinas térmicas.

Aunque las pilas de combustible no sean máquinas térmicas ni haya combustión, parte de la energía del combustible se convierte en calor, que hay que evacuar o aprovechar.

También hay que señalar que las pilas de combustible, si se consideran como almacenamiento de energía, no pueden alcanzar las eficiencias de otros sistemas como las baterías o la hidroeléctrica reversible, en las que se puede recuperar del orden del 80 % de la energía previamente almacenada.

#### **4.1.3.2. Sin partes móviles**

Las pilas de combustible no funcionan como una máquina térmica, en la que un fluido genera trabajo mecánico. Al carecer de partes móviles, su funcionamiento es completamente silencioso.

En este punto debemos aclarar otro error bastante común, y es que mucha gente rebate esta afirmación al escuchar un sistema basado en pila de combustible. La cuestión que debe quedar clara es que la pila de combustible en sí, es completamente silenciosa. Sin embargo, ésta, al disponer de un sistema formado por válvulas, medidores, etc., el conjunto, produce algo de sonido. Estos sistemas adicionales son la alimentación del combustible, la refrigeración y la alimentación del aire. En este último



caso, se suele usar un compresor eléctrico de aire, que produce cierto ruido, especialmente si gira a muy altas revoluciones.

Aun así, el sonido producido por un sistema de este tipo no es comparable a uno clásico basado en una máquina térmica.

#### **4.1.3.3. Funcionamiento continuo**

La pila de combustible, a diferencia de los acumuladores electroquímicos como las baterías, es un dispositivo de conversión de energía que tiene la capacidad de producir energía eléctrica mientras se suministre combustible y oxidante a los electrodos. Se evita por lo tanto la necesidad de las recargas, que siempre son largas y costosas en sistemas de baterías, aunque requiere de un suministro externo de combustible, que, en el caso del hidrógeno especialmente, adolece de una falta de infraestructura o con una logística costosa.

#### **4.1.3.4. Modularidad**

Las pilas de combustible, al estar compuestas de celdas iguales concatenadas, pueden dimensionarse para lograr el voltaje que se necesite. De igual manera, el área de la celda es responsable de la corriente, de manera que se puede lograr la potencia requerida por apilamiento de más celdas y seleccionando el tamaño o área de la celda.



**Figura 4.10** Stack de celdas de combustible

Las potencias que pueden generarse oscilan entre los milivatios a los megavatios. Las potencias grandes, superiores a las decenas de kilovatios, están muy desfavorecidas por los altos costes de las pilas, frente a otras opciones como motores o turbinas.

#### **4.1.3.5. Respuesta Rápida**

Las pilas de combustible reaccionan frente a una demanda eléctrica muy rápidamente, en el rango de las décimas de segundo, aunque no tanto como los acumuladores electroquímicos, cuyo rango de respuesta se sitúa en torno a los milisegundos.

Algunos tipos de pilas precisan muy pocos segundos para arrancar desde su situación de parada, sobretodo las pilas de combustible que trabajan a baja temperatura. En cambio, otros tipos de pilas, como las de alta temperatura, solo pueden arrancar





desde cero con procesos muy lentos, de varios días. Incluso, hay pilas que no deben pararse nunca, como las pilas de carbonatos fundidos.

#### **4.1.3.6. Emisiones**

Virtualmente, la única emisión posible de una pila de combustible es agua, bien en vapor, bien condensada como líquido. Al no haber combustión, no se produce ningún óxido de nitrógeno.

En cualquier caso, si se alimenta una pila con un combustible que contenga carbono, como metanol, gas natural, GLP, diesel, etc., se generará CO<sub>2</sub> en el proceso de tratamiento del combustible, que acabará emitiéndose a la atmósfera.

#### **4.1.3.7. Variedad de combustible**

En teoría, cualquier sustancia capaz de oxidación química que pueda ser suministrada continuamente como un fluido puede ser oxidado como combustible en el ánodo de una celda de combustible. Igualmente, el oxidante puede ser cualquier fluido que pueda ser reducido con un caudal suficiente.

El hidrógeno gaseoso ha llegado a ser el combustible de preferencia para muchas aplicaciones, a causa de su alta reactividad cuando se usan los catalizadores adecuados. La posibilidad de producirlo a partir de gas natural o hidrocarburos, hacen que virtualmente las pilas de combustible puedan ser empleadas con el combustible más conveniente en cada aplicación. No obstante, en muchos tipos de pilas, la calidad del hidrógeno que se debe suministrar a la pila es muy exigente, de forma que el pretratamiento del combustible se complica y encarece.

Igualmente, el oxidante más común es el oxígeno gaseoso, disponible en el aire de forma rápida y económicamente para aplicaciones terrestres, y también fácilmente almacenable para aplicaciones espaciales.



#### **4.1.3.8. Durabilidad**

Las pilas de combustible actuales tienen una durabilidad superior a las 4.000 horas de funcionamiento continuo, si hablamos de pilas tipo PEM. Esta durabilidad está en el rango de vida útil de muchas aplicaciones, como los turismos. Se conocen durabilidades mucho mayores, del orden de las 10.000 horas, lo cual aún no llega a la vida requerida para determinadas aplicaciones, como generación estacionaria o transporte de mercancías.

La degradación, la corrosión o fallos en los componentes limitan la vida práctica de operación de las celdas de combustible, aunque se está progresando mucho en la duración de las pilas.

Aunque aún no se conoce bien el comportamiento de las pilas de combustible en situaciones de cargas variables y muchos arranques y paradas, hay que señalar que los acumuladores electroquímicos convencionales, como las baterías, también tienen ciertas exigencias en cuanto a su operación, que pueden llevar a la degradación rápida de las baterías como son las descargas profundas o el efecto memoria.

#### **4.1.3.9. Precio**

Las pilas de combustible son equipos muy caros en comparación con tecnologías maduras como los motores de combustión o las baterías convencionales. En el caso de los motores de combustión, que están en el orden de magnitud de 50 a 100 €/kW, el coste de las pilas es de dos órdenes de magnitud mayor, en el entorno de los 6.000 €/kW.

No obstante, muchas veces hay que analizar el coste global de la disponibilidad de la energía, como es el caso típico de las carretillas elevadoras eléctricas, en las que, en los sitios en los que se usan a 3 turnos, se necesitan tres juegos de baterías (uno en uso, uno en carga y uno en enfriamiento), más los cargadores, más la ocupación de área en la nave, más los operarios dedicados al manejo de las baterías, más el hecho de que la batería pierde prestaciones a lo largo del turno. En el caso de las



carretillas, la rentabilidad de usar pilas de combustible está ya muy cercana a la solución tradicional de las baterías.

El coste tan elevado se debe en parte a los materiales utilizados, que suelen ser metales nobles como el platino o materiales de muy alta tecnología como las membranas, a la cantidad de desarrollo que han requerido recientemente de alta tecnología, a las soluciones no optimizadas que derivan en un sobredimensionamiento de materiales, redundancias, ausencia de componentes ajustados a la aplicación y, sobretodo, a que las pilas de combustible no se fabrican con medios de producción en serie, a excepción de un único modelo que, aun así, aún es demasiado caro.



**Figura 4.11** Pila de combustible Snack Ballard de 1,2 kW de potencia, producida en serie (Parque Tecnológico Walqa)



Todos los fabricantes trabajan sobre pedido, y la mayor parte de ellos montan las pilas manualmente. Los bajos volúmenes del mercado actual no justifican aún las inversiones en medios de ensamblaje automáticos.

#### **4.1.3.10. Tecnología en evolución**

Existen varios tipos de pilas de combustible, siendo lo más aceptado actualmente que las pilas PEM son las más evolucionadas y con mayores expectativas.

Hay que señalar que la especie iónica y la dirección en la que se transporta difieren entre cada tipo de pila, influyendo sobre la producción y eliminación de agua, con el consiguiente impacto sobre el sistema. El ión puede ser tanto un ión positivo como un ión negativo, es decir, que el ión transporte tanto carga positiva como negativa, es decir, que haya defecto o exceso de electrones.

#### **4.1.3.11. Conclusiones**

Las pilas de combustible frente a las máquinas térmicas tienen las ventajas de mayor eficiencia energética, menor nivel de ruido, nulas emisiones, respuesta rápida y modularidad.

En cambio, tienen las desventajas de menor durabilidad y mayor precio.

Las pilas de combustible, frente a los acumuladores electroquímicos, tienen la ventaja de un funcionamiento continuo sin recargas.

En cambio, tienen las desventajas de menor eficiencia energética, menor rapidez de respuesta y mayor precio.

En cualquier caso, se trata de una tecnología en evolución que está mejorando sus prestaciones a una velocidad imponente, y de la que en breve aflorarán múltiples modelos como resultado de la adaptación a su fabricación en serie.



## 4.2. *Funcionamiento de una pila de combustible*

Aunque ya hayamos descrito de manera profunda la manera en que opera una pila de combustible, hemos nombrado conceptos que, por buen seguro, habrá que explicar, además de explicar otros que no han sido nombrados y sin embargo desempeñan una función elemental en conseguir que un sistema como éste pueda funcionar de manera satisfactoria.

### 4.2.1. Teoría de gases

La materia puede encontrarse en uno de los tres estados de la naturaleza, sólido, líquido y gaseoso.

- En los sólidos, las posiciones relativas de los átomos, su distancia y orientación entre ellos, son fijas.
- En los líquidos, las distancias entre las moléculas son fijas, pero su orientación relativa cambia continuamente.
- En los gases, las distancias entre moléculas son, en general, mucho más grandes que las dimensiones de las mismas. Las fuerzas entre las moléculas son muy débiles y se manifiestan principalmente en el momento en que chocan.

Dado cualquier gas en un estado de equilibrio térmico, podemos medir su presión  $P$ , su temperatura  $T$  y su volumen  $V$ .

Denominamos estado de equilibrio de un sistema cuando las variables macroscópicas presión  $P$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$  no cambian. El estado de equilibrio es dinámico en el sentido de que los constituyentes del sistema se mueven continuamente.

Para valores suficientemente pequeños de densidad, los experimentos demuestran que para una masa dada de gas que se mantiene a temperatura constante, la presión es inversamente proporcional al volumen. Esta ley la descubrió Robert Boyle en 1662. La explicación a esta ley la encontramos en que, al aumentar el volumen, las partículas del gas tardan más en llegar a las paredes del recipiente y por lo tanto chocan



menos veces por unidad de tiempo contra ellas. Esto significa que la presión será menor ya que ésta representa la frecuencia de choques del gas contra las paredes.

Para una masa dada de gas que se mantiene a presión constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura. Esta ley fue formulada por Jacques Charles en 1787, y es una de las leyes de los gases ideales. Cuando aumenta la temperatura, el volumen aumenta, mientras que si la temperatura disminuye el volumen también lo hace. El valor exacto de la constante de relación no es necesario conocerlo para poder hacer uso de la ley utilizando dos situaciones distintas.

Así, recopilando lo dicho anteriormente, podemos citar las ecuaciones generales de los gases ideales.

- Ley de Boyle – Mariotte relaciona inversamente las proporciones de volumen y presión de un gas, manteniendo la temperatura constante.

$$P_1.V_1 = P_2.V_2$$

- Ley de Gay-Lussac afirma que el volumen de un gas, a presión constante, es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

- Ley de Charles sostiene que, a volumen constante, la presión de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta del sistema.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

El volumen ocupado por un gas a una presión y temperatura dadas es proporcional a la masa del gas. Así, la constante de la ecuación  $P \cdot \frac{V}{T}$ , también debe ser proporcional a la masa del gas, por ello escribimos la constante de la ecuación  $P \cdot \frac{V}{T} =$



una constante; como  $n.R$ , donde “n” es el número de moles de gas en la muestra y “R” es una constante que debe determinarse de forma experimental para cada gas.

Los experimentos demuestran que, a densidades suficientemente pequeñas, “R” tiene el mismo valor para todos los gases,  $R = 8,314 \text{ J/mol K} = 1,986 \text{ cal/mol K}$ .

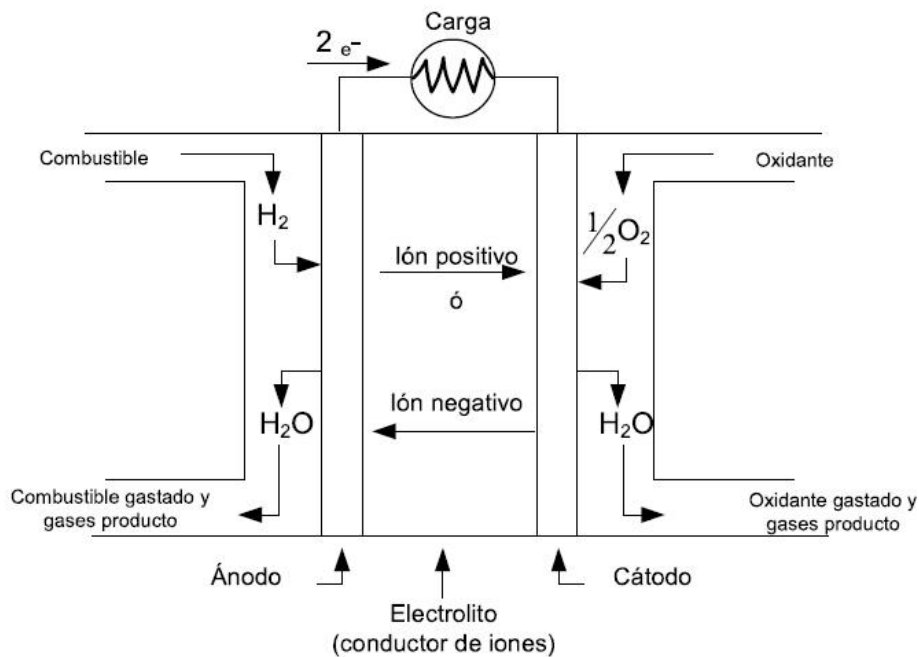
A “R” se la llama la constante universal de los gases. Con ella se describe la siguiente ecuación.

$$P.V = n.R.T$$

Además, definimos a un gas ideal como aquel que obedece esta relación bajo todas las condiciones. No existe algo que se en verdad un gas ideal, pero sigue siendo un concepto muy útil y sencillo, relacionado realmente con el hecho de que todos los gases reales se aproximan a la abstracción de los gases ideales en su comportamiento, siempre que la densidad sea suficientemente pequeña. La experiencia demuestra que los gases obedecen a las leyes de una forma aproximada y no exacta, sobretodo a temperaturas bajas y presiones elevadas. No obstante, estas diferencias son tan mínimas que no representan problema alguno sobre las aplicaciones industriales. Por tanto, ningún gas real, estrictamente, es un gas perfecto o ideal.

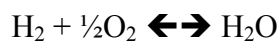
#### **4.2.2. Trabajo reversible y potencial de equilibrio**

Como se puede apreciar en cualquier esquema de una pila de combustible, como el que ilustramos de nuevo a continuación, se trata de un sistema abierto, que de manera continua consume un combustible y un comburente, produciendo un trabajo eléctrico. De hecho, la reacción global de la pila, considerando de manera conjunta ambos electrodos, es la reacción de combustión del hidrógeno.



**Figura 4.12** Esquema de una celda de combustible individual

Sin embargo, a diferencia de un proceso de combustión, en una pila esta reacción se verifica en condiciones relativamente próximas a la reversibilidad pues el combustible y el comburente no entran en contacto dando lugar a una reacción de combustión, sino que verifican una reacción estequiométrica, con irreversibilidades menores. Por otra parte, el trabajo eléctrico se obtiene de forma directa, sin necesidad de transformar el calor liberado en la reacción en trabajo mecánico previamente. La reacción global del proceso es la ya conocida por todos a estas alturas del proyecto.



El balance energético para un sistema abierto como el mostrado en la anterior figura que opera en régimen permanente viene dado por la siguiente ecuación, que denominaremos ecuación núm.1, en la que todos los flujos energéticos se refieren a 1 kmol de combustible. El subíndice “p” designa los diferentes productos de la reacción, y el subíndice “r” los reactivos. Todos los términos se consideran positivos.

$$\text{Ec. núm.1} \quad \sum n_r \bar{h}_r = \bar{q} + \bar{w} + \sum n_p \bar{h}_p$$





El balance de entropía para el mismo sistema, considerando que para operar de forma isoterma disipa calor al ambiente, a temperatura ambiental, se muestra en la siguiente ecuación, que denominaremos ecuación núm.2.

$$\text{Ec. núm.2} \quad \sum n_r \bar{s}_r + \bar{s}_{\text{gen}} = \frac{\bar{q}}{T_{\text{amb}}} + \sum n_p \bar{s}_p$$

Eliminando el calor entre las Ecuaciones núm.1 y núm.2 se obtiene que el trabajo producido por la pila es el siguiente.

$$\text{Ec. núm.3} \quad \bar{w} = \sum n_r \bar{h}_r - \sum n_p \bar{h}_p - T_{\text{amb}} (\sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p) - T_{\text{amb}} \bar{s}_{\text{gen}}$$

El trabajo anterior será máximo cuando la pila opere de forma internamente reversible, por lo que el trabajo reversible quedará de la siguiente manera.

$$\text{Ec. núm.4} \quad \bar{w}_{\text{rev}} = \sum n_r \bar{h}_r - \sum n_p \bar{h}_p - T_{\text{amb}} (\sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p)$$

Debido a que las anteriores ecuaciones se refieren a una reacción química. Las entalpías de cada especie se encuentran referidas a la entalpía de formación,  $\bar{h}_f^0$ , y las entropías se entienden como entropías absolutas, fijado el origen por el Tercer Principio de la Termodinámica. De este modo la entalpía de la especie i-ésima vendrá dada por la Ecuación número 5 y la entropía por la Ecuación número 6, donde el índice “0” indica el estado estándar de referencia (25 °C y 1 atmósfera de presión), representa la entropía absoluta de la especie i-ésima a la temperatura T y presión 1 atmósfera. El término “pi” representa la presión parcial de la especie i-ésima.

$$\text{Ec. núm.5} \quad \bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0 + \Delta \bar{h}_{i,T0} \rightarrow T$$

$$\text{Ec. núm.6} \quad \bar{s}_i(T, p_i) = \bar{s}_i^0(T) - \bar{R} L \left( \frac{p_i}{p^0} \right)$$



Por simplicidad se va a adoptar como temperatura ambiente la del estado estándar. De este modo, para una reacción que se verificase a una temperatura  $T$  la Ecuación número 4 daría como resultado lo siguiente.

$$\text{Ec. núm.7} \quad \bar{w}_{\text{rev}} = \sum n_r \bar{h}_{f,r}^0 - \sum n_p \bar{h}_{f,p}^0 - T_0 (\sum n_r \bar{s}_r^0(T_0) - \sum n_p \bar{s}_p^0(T_0)) - \Delta H + T_0 \Delta S + \bar{R} T_0 L [\Pi p_{i,r}^{\text{nr}} / \Pi p_{i,p}^{\text{np}}]$$

Donde:

$$\text{Ec. núm.8} \quad \Delta H = \sum n_p [\bar{h}_p(T) - \bar{h}_p(T_0)] - \sum n_r [\bar{h}_r(T) - \bar{h}_r(T_0)]$$

$$\text{Ec. núm.9} \quad \Delta S = \sum n_p [\bar{s}_p^0(T) - \bar{s}_p^0(T_0)] - \sum n_r [\bar{s}_r^0(T) - \bar{s}_r^0(T_0)]$$

La primera parte de la ecuación número 8 representa la disminución de la Función de Gibbs en una reacción que ocurriese a temperatura estándar, de modo que la Ecuación número 9 se puede expresar alternativamente como:

$$\begin{aligned} \text{Ec. núm.10} \quad \bar{w}_{\text{rev}} &= \sum n_r \bar{g}_{f,r}^0 - \sum n_p \bar{g}_{f,p}^0 - \Delta H + T_0 \Delta S + \bar{R} T_0 L [\Pi p_{i,r}^{\text{nr}} / \\ &\Pi p_{i,p}^{\text{np}}] = -\bar{g}_{\text{reacción}}^0 - \Delta H + T_0 \Delta S + \bar{R} T_0 L [\Pi p_{i,r}^{\text{nr}} / \Pi p_{i,p}^{\text{np}}] \\ &\approx -\bar{g}_{\text{reacción}}^0 - \bar{R} T_0 L [\Pi p_{i,p}^{\text{np}} / \Pi p_{i,r}^{\text{nr}}] \end{aligned}$$

En la ecuación número 10 se ha despreciado finalmente la variación con la temperatura de la entalpía y la entropía, habida cuenta de los valores habituales.

Hasta aquí se ha considerado la reacción global de la pila en medio gaseoso. Sin embargo, la pila opera mediante reacciones redox en disolución acuosa. La deducción llevada a cabo hasta ahora tiene, no obstante, validez, pues en disolución acuosa se puede aplicar el tratamiento de gases ideales reemplazando las presiones parciales por las concentraciones, debido a que la Ley de la Presión Osmótica tiene la misma forma que la Ecuación de estado del gas ideal. En ese caso, la ecuación número 10 pasaría a ser la siguiente.



$$\text{Ec. núm. 11 } \bar{w}_{\text{rev}} = -\bar{g}_{\text{reacción}}^0 - \bar{R} T_0 L \left[ \frac{\Pi[X]^{\text{np}}}{\Pi[X]^{\text{nr}}} \right]$$

La ecuación número 11 indica que si las concentraciones de los reactivos y productos fuesen 1 M el trabajo reversible realizado por la pila vendría dado por la disminución de la Función de Gibbs en la reacción. Realmente, la ecuación número 11 incluirá tanto concentraciones para los iones como presiones parciales para los gases de alimentación y producto. Por simplicidad se va a plantear el resto de ecuaciones sólo en términos de concentraciones.

Para obtener el potencial de equilibrio, internamente reversible, de la pila es preciso recurrir a la relación entre trabajo eléctrico, carga y potencial, que se describe a continuación.

$$\text{Ec. núm. 12 } \bar{w}_{\text{rev}} = E_{\text{rev}} n \left( \frac{\text{mol.e}^-}{\text{mol.fuel}} \right) N_a \left( n^0 \text{e}^- / \text{mol} \right) Q_e \left( \frac{\text{C}}{1 \text{e}^-} \right) = E_{\text{rev}} n F$$

Se puede observar que se ha introducido la Constante de Faraday,  $F = 96.485$  C/mol, y “n” toma el valor de 2 para la reacción anódica en una PEMFC.

Despejando de la ecuación número 12 se obtiene el potencial del equilibrio de una pila de combustible, que se muestra a continuación.

$$\begin{aligned} \text{Ec. núm. 13 } \bar{E}_{\text{rev}} &= - \left[ \bar{g}_{\text{reacción}}^0 / nF \right] - \left[ \bar{R} T_0 L / nF \right] \left[ \frac{\Pi[X]^{\text{np}}}{\Pi[X]^{\text{nr}}} \right] = \\ &= E_{\text{rev}}^0 - \left[ \bar{R} T_0 L / nF \right] \left[ \frac{\Pi[X]^{\text{np}}}{\Pi[X]^{\text{nr}}} \right] \end{aligned}$$

La ecuación número 13 no es más que la Ecuación de Nernst, que puede adoptar también la forma más práctica empleando logaritmos decimales y habiendo sustituido el valor de la constante de los gases ideales y de la temperatura estándar, de la siguiente manera.

$$\text{Ec. núm. 14 } E_{\text{rev}} = \bar{E}_{\text{rev}}^0 - \frac{0,059}{n} \log \left[ \frac{\Pi[X]^{\text{np}}}{\Pi[X]^{\text{nr}}} \right]$$



Seguidamente se van a particularizar las ecuaciones anteriores para las reacciones de una pila PEMFC, ecuaciones elementales que ya se han citado, tanto la general como las que se producen en ánodo y cátodo. En la siguiente tabla se muestran los valores de las propiedades de reactivos y productos, con lo que la entalpía de formación resulta ser la entalpía a 25 °C.

	$\bar{h}$ (25°C) [J/mol]	$\bar{h}$ (90°C) [J/mol]	$\bar{s}^0$ (25°C) [J/mol-K]	$\bar{s}^0$ (90°C) [J/mol-K]
H <sub>2</sub> O(g)	-241.820	-239.622	188,6	195,3
H <sub>2</sub>	0	1.882	130,6	136,3
O <sub>2</sub>	0	1.921	204,9	210,8

**Tabla 4.1** Propiedades de los reactivos y productos de la reacción de una pila PEMFC. Entalpía de formación cero para los elementos en su estado estable a 25 °C y entropía absoluta según el Tercer Principio, es decir, la entropía mostrada es la absoluta a la temperatura indicada y la presión de 1 atmósfera

Si se considera una pila trabajando a 25 °C, con concentraciones de 1 M y presiones parciales de 1 atmósfera para reactivos y productos, se tiene el siguiente resultado.

$$\begin{aligned}\bar{w}_{\text{rev}} &= 0,5\bar{h}_{f,\text{O}_2}^0 + \bar{h}_{f,\text{H}_2}^0 - \bar{h}_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - T_0 (0,5\bar{s}_{\text{O}_2}^0(T_0) + \bar{s}_{\text{H}_2}^0(T_0) - \bar{s}_{\text{H}_2\text{O}}^0(T_0)) = \\ &= -(-241.820) - 298,15 (0,5 \times 204,9 + 130,6 - 188,6) = 228.567 \text{ J/mol H}_2\end{aligned}$$

$$E_{\text{rev}}^0 = 228.567 \text{ J/mol H}_2 / 2\text{mol e}^-/\text{mol H}_2 \times 96.485 \text{ C/mol e}^- = 1,184 \text{ V}$$

En el caso de considerar la reacción a 90 °C, temperatura habitual para este tipo de pilas, los términos correctores, las ecuaciones número 8 y 9 pasan a ser las siguientes.

$$\Delta H = -239.622 + 241.820 - (1.882 + 0,5 \times 1.921) = - 644,5 \text{ J/molK}$$



Según esto, el trabajo reversible producido a 90 °C resulta lo siguiente.

$$\bar{w}_{\text{rev}} = 228.567 + 644,5 - 298,15 \times 1,95 = 228.630 \text{ J/mol}$$

Y el potencial de equilibrio quedará así.

$$E_{\text{rev}}^0 = \frac{228.630}{2 \times 96.485} = 1,185 \text{ V}$$

Es decir, que operar a una temperatura diferente de la estándar sólo ha repercutido en 1 mV en el potencial de equilibrio y en menos de un 0,03 % en el trabajo reversible. Se puede comprobar que si la temperatura de operación hubiese sido 1.000 °C, temperatura fuera del rango de operación de estas pilas, pero habitual en otras, como las SOFC, el potencial de equilibrio obtenido habría sido de 1,205 V, es decir, un incremento de 21 mV. Esta variación tan lenta es la que permite despreciar los términos correctores  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , obteniendo así la Ecuación de Nernst.

Para finalizar esta aplicación numérica se puede comprobar que el rendimiento de la pila en esta transformación reversible, referido al poder calorífico inferior del hidrógeno (entalpía de formación del agua como vapor), es de:

$$\epsilon_t = \frac{228.567}{241.820} = 94,52 \%$$

Dato que se obtiene operando a 90 °C (más exactamente 94,55 %, teniendo en cuenta las correcciones). Esto es posible porque el proceso electroquímico evita las irreversibilidades de la combustión, permitiendo así una transformación directa de la energía química en energía eléctrica.

Las expresiones halladas en esta sección se han basado en la hipótesis de reversibilidad, comportamiento ideal, del proceso electroquímico. Sin embargo, es posible también obtener el potencial de una pila en ciertas condiciones reales. Estas condiciones reales son las que ocurren en circuito abierto, es decir, sin paso de electrones de un electrodo a otro a través de una carga externa.



Cuando no existe un circuito externo conectado a la pila la reacción del ánodo que produce electrones se va equilibrando con la reacción contraria, que consume los electrones y protones depositados en el sistema combustible-electrolito por el electrodo. De forma similar, en el cátodo el consumo de electrones y protones se equilibra con la reacción inversa que libera electrones y protones al sistema oxidante-electrolito. De este modo, en los dos electrodos se establecen reacciones de equilibrio (proceso termodinámico reversible) que dan lugar a que en los terminales aparezca una tensión de circuito abierto debida a la diferencia de los potenciales de equilibrio de cada electrodo.

### 4.2.3. Comportamiento en circuito cerrado

Cuando se permite el paso de corriente de un electrodo a otro a través de una carga eléctrica, el potencial reversible o de circuito abierto hallado previamente se modifica debido a la aparición de irreversibilidades de diverso tipo. Así, el potencial real,  $V$ , de la pila responde a una expresión del tipo que se muestra seguidamente.

$$\text{Ec. Núm. 15 } V = E_{\text{rev}} - \sum |\eta| - I R_{\text{int}}$$

Debido a que el segundo y tercer término del segundo miembro de la Ecuación anterior son positivos, el potencial real resulta inferior al reversible. Las irreversibilidades se deben por una parte a la suma de las polarizaciones de activación, relacionada con las barreras de energía de activación para los diversos pasos en las reacciones de oxidación y reducción en los electrodos, y concentración, sus efectos del transporte de masa relacionados con la difusión de gases a través de los electrodos porosos y con la solución y disolución de reactivos y productos. Ambas constituyen el segundo término del segundo miembro de la ecuación número 15. Otra causa de irreversibilidad está constituida por las resistencias internas al movimiento de las cargas en la pila, electrones e iones, constituyendo la llamada polarización óhmica, que está representada por el tercer término del segundo miembro de la ecuación número 15.



#### 4.2.4. La polarización de activación

La polarización de activación en el caso de una reacción electroquímica se describe por la forma general de la Ecuación de Tafel.

$$\text{Ec. núm.16 } \eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0}$$

Donde:

- $\alpha$  : coeficiente de transferencia de electrones de la reacción del electrodo
- $i_0$ : densidad de corriente de intercambio en el equilibrio, diferente para el ánodo y el cátodo.

La forma general de la Ecuación de Tafael es la siguiente.

$$\text{Ec. núm.17 } \eta_{\text{act}} = a + b \log i$$

Donde:

$$a = \frac{-2,3RT}{\alpha nF} \log i_0$$

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$$

Existe una recta de Tafael para cada electrodo, ya que tanto el coeficiente de transferencia de electrones,  $\alpha$ , como la densidad de corriente son específicas de los mismos.

El término b es llamado pendiente de Tafael, y se obtiene a partir de la representación de la  $\eta_{\text{act}}$  en función del  $\log i$ . La pendiente de Tafael de una reacción electroquímica es de aproximadamente 100 mV/década a temperatura ambiente. Así que un incremento de 10 veces en la densidad de corriente causa un incremento de 100 mV



en la polarización de activación. A la inversa, si la pendiente de Tafael es sólo 50 mV/década, entonces el mismo incremento en la densidad de corriente produce un incremento de 50 mV en la polarización de activación. Por tanto, es de mayor interés el desarrollo de catalizadores que presenten menor pendiente de Tafael y por tanto menor polarización de activación para las reacciones electroquímicas.

#### 4.2.5. La polarización de concentración

La polarización de concentración viene dada por la siguiente ecuación.

$$\text{Ec. núm.18 } \eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Donde:

- $i_L$ : corriente limitante, es una medida de la velocidad máxima que un reactivo puede ser suministrado a un electrodo.
- $I$ : velocidad de transporte de masa a la superficie de los electrodos, que en muchos casos puede ser descrita por la Primera Ley de Fick, la cual se expone a continuación.

$$i = \frac{nFD(C_b - C_s)}{\delta}$$

Donde:

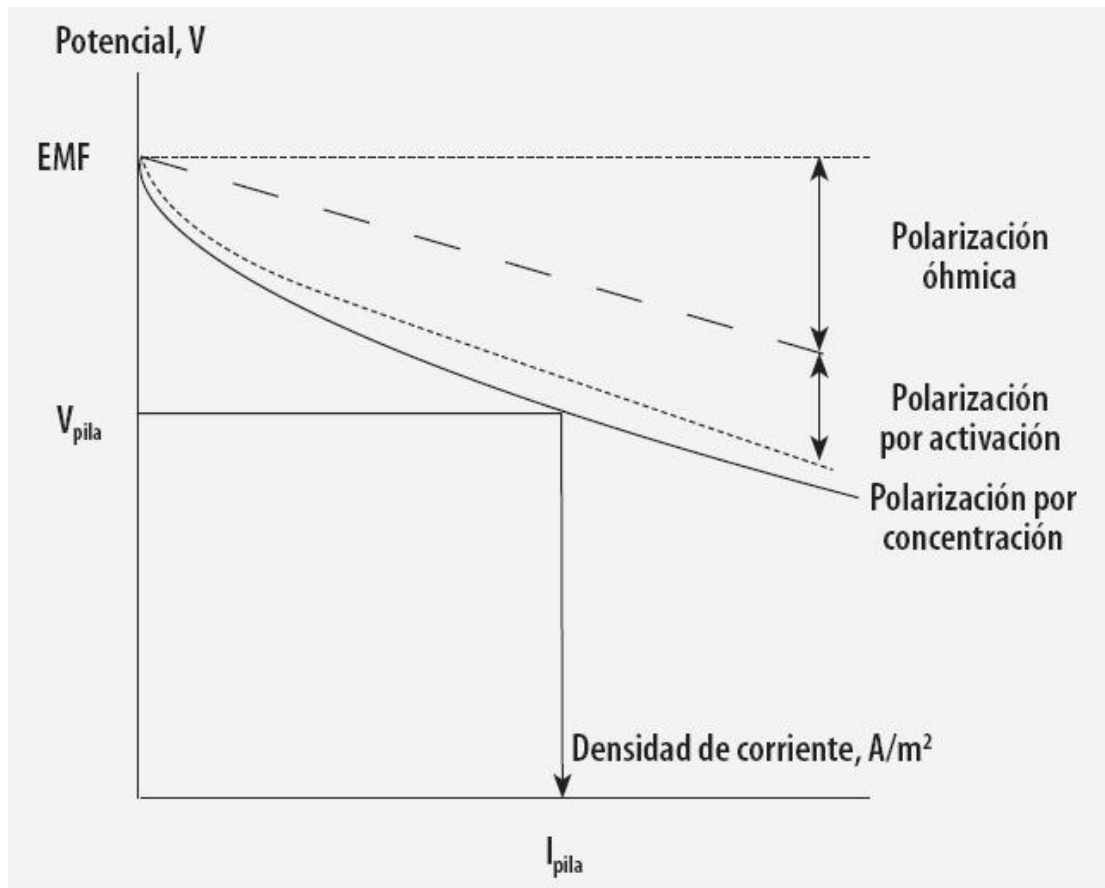
- $D$ : coeficiente de difusión de las especies reactivas.
- $C_b$ : concentración en el seno.
- $C_s$ : concentración en la superficie.

#### 4.2.6. Curva de polarización





La curva de polarización representa la relación entre el potencial real producido por una pila y la corriente que la atraviesa, siendo por tanto una representación de la ecuación número 15. La figura 4.13, que se muestra a continuación, representa de forma cualitativa esta curva.



**Figura 4.13** Curva de polarización de una pila de combustible

A densidades de corriente baja, la pérdida por la polarización de activación es dominante y la ecuación que rige el comportamiento de la pila se puede aproximar a la siguiente.

$$\text{Ec. núm.19 } V = E_{\text{rev}} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{I/Aa}{i_{o,a}} + \frac{RT}{\alpha c n F} \ln \frac{i_{o,c}}{I/Ac}$$



Donde  $I$  es la corriente que fluye por la carga exterior,  $A_a$  y  $A_c$  son las respectivas superficies de ánodo y cátodo,  $n$  es el número de electrones intercambiados por el mol reactante,  $F$  es la constante de Faraday,  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  son los coeficientes de transferencia de carga del ánodo y del cátodo, respectivamente.

A densidades mayores de corriente, se puede observar en la curva de polarización una región principalmente lineal. En esta región, la reducción del voltaje está dominada por la polarización óhmica, y la variación del voltaje puede aproximarse a la siguiente expresión.

$$\text{Ec. núm.20 } V = E_{\text{rev}} - K_{\text{act}} - IR_i$$

Donde  $K_{\text{act}}$  es el valor de la polarización de activación, aproximadamente constante en esta región, y la  $R_i$  es la resistencia iónica del electrolito. La resistencia electrónica y de contacto se desprecian.

A densidades de corriente muy altas, la reducción del voltaje está dominada por la polarización por concentración, y el voltaje de la celda de combustible puede expresarse de la siguiente manera.

$$\text{Ec. núm.21 } V = E_{\text{rev}} - K_{\text{act+ohm}} - \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{I/A_a}{i_{o,a}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{I/A_c}{i_{l,c}} \right)$$

Donde las  $i_L$  son las densidades de corriente límites por ánodo y cátodo. Se debe indicar que esta región no es de interés en la operación de las pilas de combustible debido a la fuerte caída de la tensión. De hecho, no aparece considerada en la Figura 4.13.

#### 4.2.7. Prestaciones

Hasta el momento se ha realizado una aproximación al comportamiento de la pila de combustible en términos de sus parámetros internos. Sin embargo, cuando se



desea integrar la pila en sistemas más complejos es preciso, por un lado, caracterizarla en términos de variables externas que se relacionan con el resto del sistema y por otra expresar su comportamiento en términos de eficiencias y rendimientos que sean comparables con otro tipo de equipos con objeto de seleccionar la mejor solución técnica. Ambos objetivos se cubren en esta sección.

#### 4.2.7.1. Consumo de reactivos

Desde un punto de vista global en una pila de combustible se verifica una reacción de combustión pero de manera cercana a la reversibilidad, de forma electroquímica. En cuanto a su parecido con la reacción de combustión resulta útil calcular los consumos de combustible (normalmente  $H_2$ ) y aire, usando para ello la misma nomenclatura que en procesos de combustión.

Así, si se define un aire “tipo” con una composición de 3,76 mol de  $N_2$  por cada mol de  $O_2$ , es decir, 21 % en volumen de  $O_2$ , se obtiene un combustible estequiométrico cuando se usa  $H_2$  como combustible.

$$F_e = \frac{2}{0,5 \times 4,76 \times \frac{32 + 3,76 \times 28}{4,76}} = \frac{1}{34,22} \text{ kg } H_2/\text{kg aire}$$

El consumo de combustible vendrá dado por:

$$m_f = \frac{I}{nF} M_F$$

donde  $I$  es la corriente y  $M_F$  es la masa molecular del combustible, normalmente  $H_2$ . Finalmente, el consumo de aire se obtiene a partir del combustible relativo:



$$F_r = \frac{mf / ma}{Fe}$$

$$M_{\text{aire}} = \frac{I.Mf}{n.F.Fr.Fe}$$

#### 4.2.7.2. Eficiencia de una pila de combustible

La eficiencia o rendimiento de las pilas de combustible se suelen referir a la operación en condiciones estándar, es decir, a 25 °C, concentraciones de productos reactivos 1 M y presiones parciales de 101,325 kPa. Si además se considera que la temperatura ambiente es de 25 °C se obtiene para la eficiencia o rendimiento la siguiente expresión.

$$\text{Ec. núm.22 } \eta = \frac{\overline{w}}{-\overline{h}_{\text{reacción}}^0} = \frac{\overline{-g}_{\text{reacción}}^0 - \overline{To.s}_{\text{gen}}}{-\overline{h}_{\text{reacción}}^0} = \frac{E_{\text{rev}}^0 - \frac{\overline{To.s}_{\text{gen}}}{n.F}}{-\overline{h}_{\text{reacción}}^0}$$

La expresión anterior determina el rendimiento “real” de una pila, en cuanto que compara el trabajo realizado realmente por ella con la energía contenida en el combustible. Si se eliminasen todas las irreversibilidades en la operación de la pila (tanto las asociadas con las polarizaciones analizadas anteriormente como las irreversibilidades externas asociadas a la transferencia de calor) se obtendría el máximo rendimiento de la pila, mostrado en la siguiente expresión particularizada a dicho objetivo.

$$\text{Ec. núm.23 } \eta_{\text{max}} = \lim_{s_{\text{gen}} \rightarrow 0} \left[ \frac{E_{\text{rev}}^0 - \frac{\overline{To.s}_{\text{gen}}}{n.F}}{-\overline{h}_{\text{reacción}}^0} \right] = \frac{-\overline{g}_{\text{reacción}}^0}{-\overline{h}_{\text{reacción}}^0}$$



Desde el punto de vista termodinámico, el cociente de ambos rendimientos es el llamado rendimiento energético o Rendimiento del Segundo Principio, que se representa de la siguiente forma.

$$\text{Ec. núm.24 } \eta_{\text{II}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{max}}} = \frac{\frac{\bar{w}}{n.F}}{E_{\text{rev}}^0} = \frac{V}{E_{\text{rev}}^0}$$

En esta última expresión, la tensión “V” es la de operación real de la pila en condiciones estándar. No obstante, si las condiciones no son las estándar, ya se vio que los resultados no cambian significativamente, pudiendo considerarse la tensión medida como una buena aproximación, corrigiendo entonces la tensión reversible estándar únicamente por las condiciones de presiones parciales de productos y reactivos, como hace la Ecuación de Nernst.

Desde un punto de vista práctico, el rendimiento se puede calcular a partir de la ecuación que se expone a continuación, donde el denominador representa el potencial equivalente al poder calorífico del combustible. Así, por ejemplo, para la reacción en cuestión, el denominador valdrá 1,25 voltios si se considera el poder calorífico inferior ó 1,48 voltios si se toma el superior.

$$\text{Ec. núm.25 } \eta = \frac{V}{\frac{-\bar{h}_{\text{reacción}}}{n.F}}$$

La expresión de la eficiencia, ecuaciones número 22 y 25, puede quedar aún más matizada si se considera que en la operación real de la pila no todo el combustible suministrado se quema, sino que existe el llamado coeficiente de utilización de combustible o rendimiento de corriente,  $\mu$ , que relaciona la masa de combustible que reacciona en la pila con la que se ha suministrado. Un valor frecuente para este factor es 0,95 según diversas referencias. De este modo, las expresiones número 22, 24 y 25 se transforman en las siguientes, ecuaciones número 26, 27 y 28, respectivamente.



$$\text{Ec. núm.26 } \eta = \mu \frac{\bar{w}}{-\bar{h}_{reacción}^0} = \mu \frac{-\bar{g}_{reacción}^0 - T_o \bar{s}_{gen}}{-\bar{h}_{reacción}^0} = \mu \frac{E_{rev}^0 - \frac{T_o \bar{s}_{gen}}{n.F}}{-\bar{h}_{reacción}^0} = \mu \frac{E_{rev}^0 - \frac{T_o \bar{s}_{gen}}{n.F}}{n.F}$$

$$\text{Ec. núm.27 } \eta_{II} = \frac{\eta}{\eta_{max}} = \frac{\mu \frac{\bar{w}}{n.F}}{E_{rev}^0} = \mu \frac{V}{E_{rev}^0}$$

$$\text{Ec. núm.28 } \eta = \mu \frac{V}{-\bar{h}_{reacción}^0} = \mu \frac{V}{n.F}$$

El valor del coeficiente de combustible se determina a partir de la corriente teórica y la que realmente se ha consumido, obteniendo la ecuación número 29. de este modo, el rendimiento final de la pila se calcularía según la ecuación número 30, ambas escritas a continuación.

$$\text{Ec. núm.29 } \mu = \frac{I}{\left(\frac{m_f}{M_f}\right) n.F}$$

$$\text{Ec. núm.30 } \eta = \frac{VI}{\left(\frac{m_f}{M_f}\right) \bar{h}_{reacción}^0}$$

En muchos textos, al igual que las expresiones que estamos utilizando en este Proyecto Final de Carrera, se expresa que las pilas de combustible no están sometidas a la “tiranía” del ciclo de Carnot, lo cual es cierto en la medida en que realizan una conversión directa de energía. Sin embargo, es no quiere decir que no estén sometidas a las restricciones impuestas por el Segundo Principio de Termodinámica. Éste es el



responsable de que el rendimiento energético sea siempre menor que uno, véase la ecuación número 24.

Es frecuente encontrar como expresión del rendimiento la ecuación número 23, la que, además de despreciar las irreversibilidades presentes siempre en un proceso real, puede producir resultados sorprendentes al tomar como base de comparación en la eficiencia el poder calorífico del combustible (la entalpía de reacción) y no ser el proceso de la pila una combustión. En efecto, dicha entalpía de combustión puede estar calculada considerando que el agua de los productos se encuentra en estado gaseoso o líquido (poder calorífico inferior o superior, respectivamente). En la Tabla 6.2 que se muestra debajo de estas líneas se calculó el rendimiento dado para la reacción de  $H_2$  considerando el agua como gas, obteniéndose un 95%. En la ecuación número 25 se da el rendimiento máximo para otras reacciones. Nótese que los valores siempre superan el 80 % al no existir el límite dado por Carnot. Incluso en algunas reacciones se supera el 100 %, debido a que aunque el proceso se está comparando con una combustión, no lo es realmente, sino que se trata de un proceso electroquímico. Una explicación más detallada se encuentra entre las ecuaciones número 2 y 7. De ellas se deduce que la eficiencia termodinámica máxima se puede expresar de la siguiente forma.

$$\text{Ec. núm.31 } \eta_{\max} = \frac{-g_{\text{reacción}}^0}{-h_{\text{comb}}^0} = \frac{-h_{\text{comb}}^0 - q_{\text{amb}}}{-h_{\text{comb}}^0} = 1 + \frac{q_{\text{amb}}}{h_{\text{comb}}^0}$$

Donde el calor intercambiado con el ambiente se ha supuesto positivo si es absorbido por éste. Las reacciones con eficiencia termodinámica mayor del 100 % toman calor del ambiente en el proceso reversible. Como se ha dicho, el problema viene, en el fondo, de comparar el trabajo reversible que se obtendría de la reacción con el calor que se libera en la combustión completa de la misma.



Combustible	Reacción	$\eta_{\text{máx}}$ (%)
Hidrógeno	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$	83,0
	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$	94,5
Metano	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O (l)}$	91,9
Metano	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O (g)}$	99,81
Monóxido de carbono	$\text{CO} + 3/2\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	90,9
Carbón	$\text{C} + 1/2\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}$	124,2
	$\text{C} + \text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	100,2
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH (l)} + 3/2\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O (l)}$	96,7
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH (l)} + 3/2\text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O (g)}$	107,4

**Tabla 4.2** Eficiencia máxima de algunas reacciones en las pilas de combustible

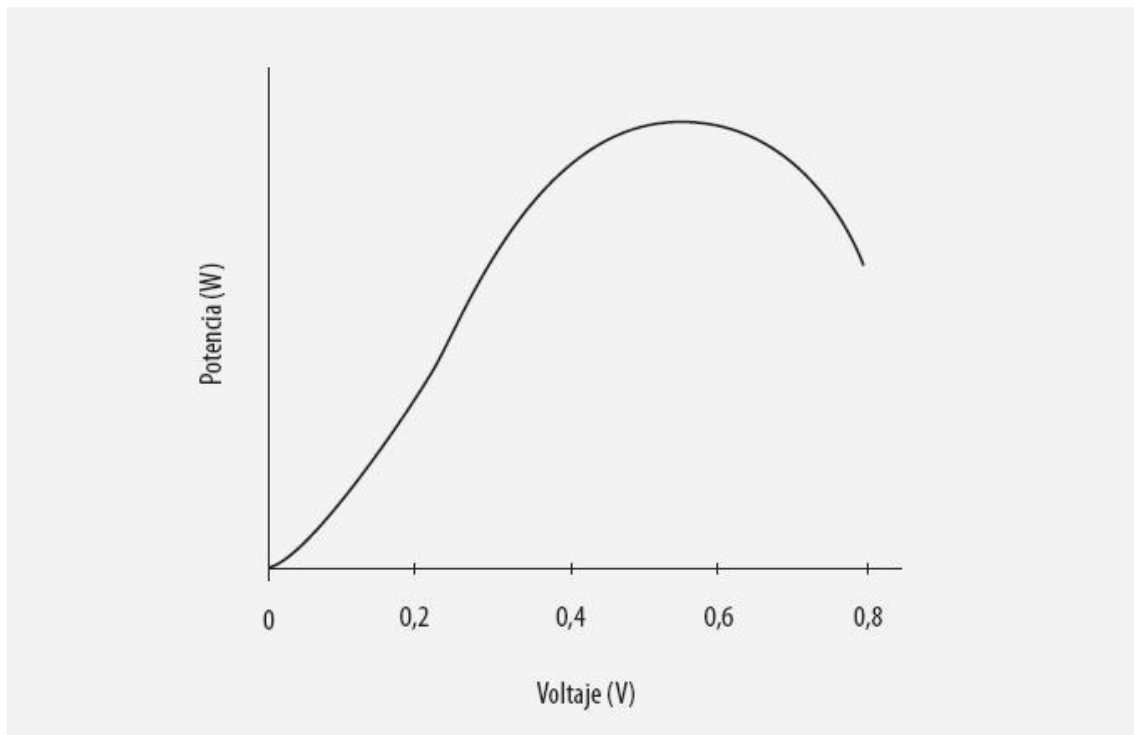
### 4.2.7.3. Potencia de una pila de combustible

La potencia eléctrica es el producto de su voltaje y corriente.

$$\text{Ec. núm.32 } P = VI$$

El término “I” es la corriente suministrada por la pila de combustible y “V” es el voltaje del conjunto de celdas, normalmente conectadas en serie. La obtención de la curva de potencia de una pila se puede realizar a partir de la curva de polarización, representada anteriormente en la Figura 4.13, que da la relación entre voltaje y corriente. Una curva de potencia se presenta en la siguiente figura.





**Figura 4.14** Curva de potencia típica de una pila de combustible de tipo PEMFC

El máximo de potencia ocurre aproximadamente de 0,5 a 0,6 voltios, lo que corresponde a una densidad de corriente relativamente alta, donde las eficiencias son relativamente bajas. Los diseñadores de pilas de combustible deben seleccionar el rango de operación deseado según que en la aplicación prime la eficiencia o la potencia. Por otra parte, nunca es deseable operar en el rango de potencias en que la curva de potencia cae, ya que ello conllevará intensidades muy elevadas.

Como criterio general las aplicaciones estacionarias se suelen diseñar por potencia, mientras que en las aplicaciones móviles prima el rendimiento y bajo consumo con objeto de reducir el peso.

#### **4.2.7.4. Calor disipado por una pila de combustible**

Una pila de combustible opera en condiciones isotermas, para lo que es necesario disipar calor. Este calor es un parámetro que muchas veces condiciona el



diseño, pues es necesario dotar al sistema de los medios necesarios para evacuarlo. Por otra parte, en aplicaciones de cogeneración el conocimiento de este calor es importante para evaluar las prestaciones térmicas de la pila.

Utilizando el balance energético ya comentado con anterioridad y la ecuación resultante, se puede obtener la siguiente ecuación general, que se utilizará para saber qué cantidad de agua y vapor será necesaria evacuar en forma de calor.

$$\text{Ec. núm.33} \quad -\bar{h}_{comb}^0 = \bar{q} + \bar{w} + \Delta H$$

### ***4.3. Componentes de las pilas de combustible***

Independientemente del tipo de pila, todas constan de cuatro componentes básicos con una misión específica: electrodos, electrolito, placas bipolares y pila. Seguidamente se van a comentar sus funciones de forma genérica, para describir las peculiaridades que presentan en cada tipo de pila más adelante.

#### **4.3.1. Electrodos**

En los electrodos se verifican las reacciones electroquímicas que permiten transformar la energía química en eléctrica. Cada electrodo es alimentado de forma continua por uno de los reactivos (combustible en el ánodo y comburente en el cátodo), intercambiando iones positivos o negativos a través del electrolito y electrones a través del circuito externo con el otro electrodo.

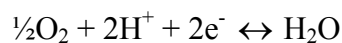
Como ya se ha dicho, en el ánodo se verifica la reacción de oxidación del combustible, liberándose los electrones que fluyen al circuito externo. En el caso de que el combustible sea  $H_2$  la reacción anódica es la que ya sabemos y citamos de nuevo a continuación.





En este caso el ánodo libera también protones que avanzan hacia el cátodo por el electrolito.

En el cátodo se verifica la reducción del comburente, que puede ser aire u O<sub>2</sub>, consumiendo los electrones que llegan por el circuito externo. En el caso de que el combustible sea H<sub>2</sub> la reacción catódica es la que se muestra a continuación, también citada con anterioridad.



En este caso el cátodo consume también protones que son enviados desde el ánodo a través del electrolito.

Como se deduce de las ecuaciones anteriores en los electrodos se verifican reacciones en las que intervienen gases como el O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, especies acuosas como el H<sup>+</sup> o el H<sub>2</sub>O y la propia superficie sólida del electrodo. Para que esto sea posible es preciso que el electrodo tenga una elevada porosidad, permitiendo así suministrar una gran zona de reacción con un mínimo de obstáculo para el acceso de reactivos y eliminación de los productos. También es preciso que el electrodo presente una elevada conductividad eléctrica, con objeto de permitir el intercambio de electrones con el circuito externo. Por último, en las pilas de electrolito líquido, salvo las pilas de tipo SOFC, es importante que el electrodo sea hidrófobo de modo que el electrolito no inunde el electrodo impidiendo el transporte de los reactivos a los sitios activos así como una interfase gas/electrolito/superficie de electrodo estable.

En los electrodos también se debe hallar presente el electrolizador, responsable de que se produzcan las reacciones redox de los electrodos. Suelen emplearse metales nobles, aunque depende del tipo de pila. La presencia de este catalizador impide que en ciertos tipos de pilas se utilicen algunos combustibles, que se comportan como inhibidores del catalizador, como por ejemplo el CO en las pilas de tipo PEMFC.

Finalmente, otro elemento importante en los electrodos es la capa difusora de gases, que se encarga de distribuir de forma homogénea los gases, es decir, combustible y comburente, por el electrodo para que alcancen las partículas de electrolizador. También es la responsable de lograr el contacto eléctrico entre dicho electrocatalizador



y las placas bipolares. Por ello, la capa difusora ha de ser porosa, hidrofóbica, químicamente estable y buena conductora de electrones.

### **4.3.2. Electrolito**

El electrolito es el medio encargado de transportar los iones de un electrodo a otro. Ha de ser un material aislante con objeto de obligar a los electrones a pasar al circuito externo para poder extraer el trabajo de la pila. Como última misión del electrolito está el servir de separación entre el combustible y el comburente de modo que no se verifique una reacción de combustión sino de oxidación o reducción en el electrodo correspondiente.

### **4.3.3. Placas bipolares**

Una celda tipo produce una diferencia de potencial pequeña entre los electrodos. Para obtener voltajes adecuados y diferentes para cada aplicación, se deben conectar muchas celdas en serie mediante placas bipolares. Las placas bipolares o separadoras son placas metálicas cuyas funciones son las citadas a continuación.

- Conectar los electrodos de distinto signo y de diferentes celdas sobre toda su superficie para acumular los potenciales de cada celda individual.
- Conducir el combustible y el comburente a los respectivos electrodos gracias a unos canales que hay en ellas.

Las placas bipolares deben tener una alta conductividad eléctrica y térmica, una alta resistencia mecánica y a la corrosión, una baja permeabilidad para los gases y un coste razonable.

### **4.3.4. Pila**



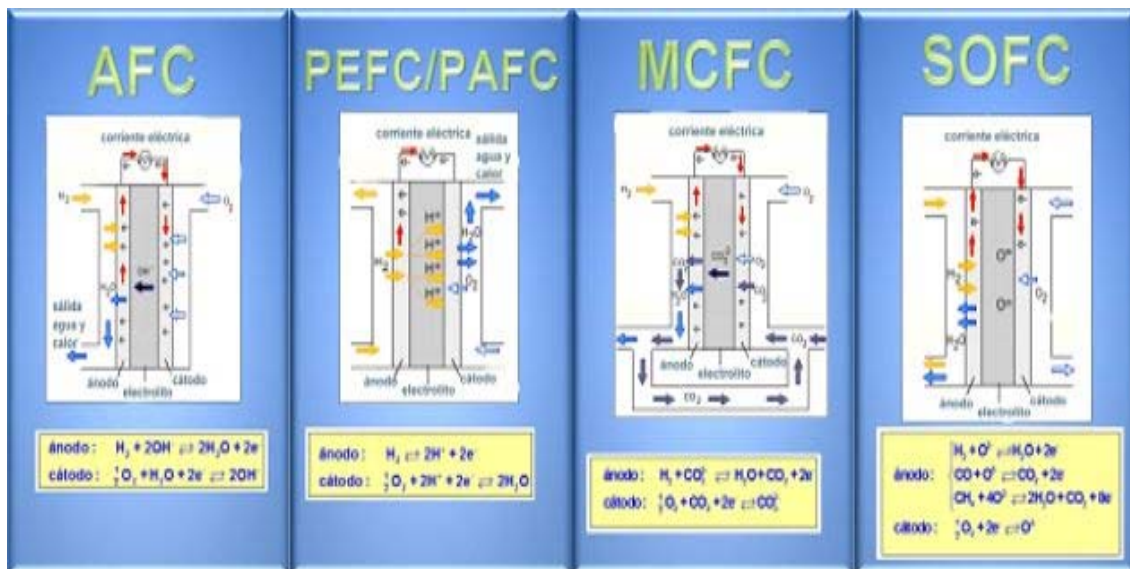
Aunque una pila de combustible esté constituida por los elementos básicos descritos previamente como los electrodos y electrolito, a esta asociación básica se la conoce más técnicamente como celda o monocelda, asociado a “fuel cell”, dejando el término “pila”, asociado a un “stack”, para la conexión en serie de las monoceldas necesarias para lograr la tensión adecuada a una aplicación dada. La pila, en este sentido, es una estructura más compleja por llevar asociados sistemas auxiliares tales como los de evacuación de calor, reformado de combustible, alimentación del mismo, control de la humedad del electrolito, etc.

#### 4.4. Tipos de pila de combustible

Existen varios tipos de pilas que suelen ser clasificados fundamentalmente en el rango de temperatura de trabajo y en la naturaleza del electrolito.

Así, el criterio más clásico a la vez que técnico atiende al electrolito que emplean, según el cual las pilas más conocidas se enumeran a continuación.

- Pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC)
- Pilas alcalinas (AFC)
- Pilas de ácido fosfórico (PAFC)
- Pilas de carbonatos fundidos (MCFC)
- Pilas de óxidos sólidos (SOFC)





**Figura 4.15** Tipos de pilas de combustible

Otro posible criterio de clasificación es su rango de temperatura de trabajo. Bajo este criterio se puede presentar la clasificación que se presenta a continuación.

- Baja temperatura, trabajan a unos 80 °C
- Temperatura intermedia, trabajan a unos 200 °C
- Alta temperatura, su temperatura de trabajo se sitúa entre los 650 °C y 1100 °C.

En términos generales, las SOFC pueden suministrar en torno a 200kW en configuración tubular y entre 5 y 50kW en la configuración planar, las PEFC en torno a los 250kW, las de carbonato fundido unos 2MW, las de fosfórico entorno a 11MW y las alcalinas se encuentran en desarrollo para obtener entre 10 y 100kW. En la siguiente tabla pueden distinguirse y compararse de manera básica algunas características importantes de cada tipo de pila de combustible.

	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Electrolito</b>	KOH	Polímero	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Carbonato	Oxido sólido
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO/CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /CO
<b>T (°C)</b>	80-200	60-130	180-210	600-700	800-1000
<b>Eficiencia</b>	50%	40-50%	40-80%	60-80%	65-85%
<b>Aplicaciones</b>	- espacio - militar	- transporte - GEP, GCE	- transporte - GEE, GCE	- GEE, GCE	- GEE, GCE
<b>Ventajas</b>	-reacción catódica más rápida ⇒ alto rendimiento	- baja T - rápido <i>star-up</i> - baja corrosión	- puede usar H <sub>2</sub> no puro - alta eficiencia (cogeneración)	- Alta eficiencia - flexibilidad combustibles	- alta eficiencia - flexibilidad combustibles
<b>Desventajas</b>	- Reactivos caros - necesita gases sin CO <sub>2</sub>	- alta pureza combustible - hidratación - mucho Pt	- electrolito corrosivo - sistema voluminoso	- dos flujos de gases - alta T	- lento <i>star-up</i> - alta T

GEP: generación eléctrica portátil; GEE: generación eléctrica estacionaria; GCE: generación combinada eléctrica y calor (inglés CHP).

**Tabla 4.3** Principales características de los diferentes tipos de pilas de combustible

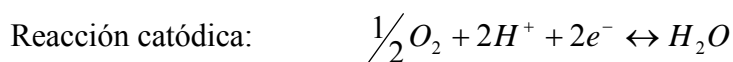


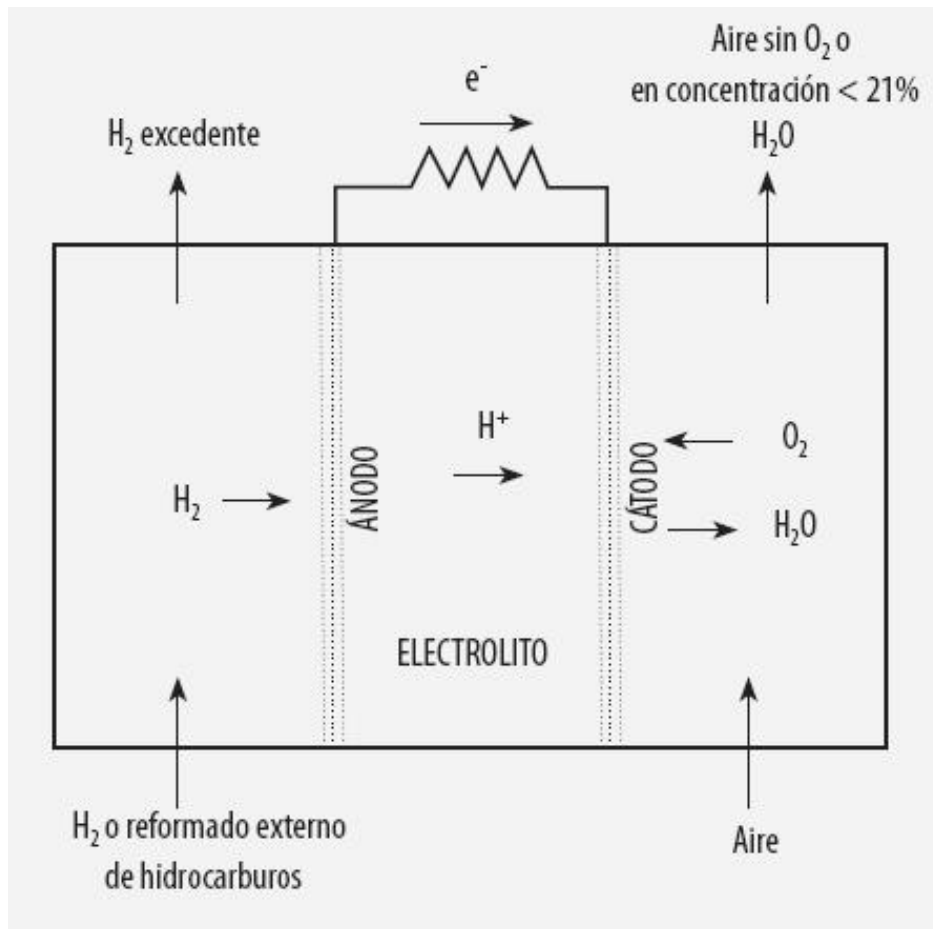
A continuación, diferenciaremos entre los distintos tipos de pilas para incidir de una manera más profunda en las características reseñables de cada una.

#### 4.4.1. Pila PEMFC (Membrana de intercambio protónico)

Las pilas de combustible poliméricas se caracterizan por tener como electrolito una matriz polimérica conductora de protones, siendo por tanto una pila de tipo ácido. La estructura formada entre electrodos y electrolito es muy fina, y suelen estar conectadas mediante placas bipolares formando pilas compactas. Las PEMFC operan a temperaturas bajas de entre 40 y 80 °C, suficientes para mantener la humedad del electrolito. Esto trae consigo una serie de ventajas e inconvenientes.

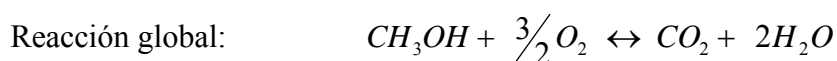
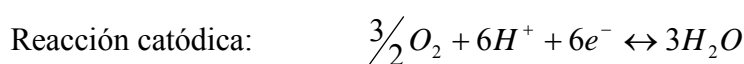
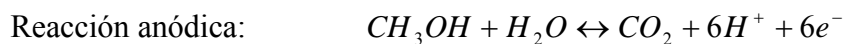
Las distintas reacciones que se dan en la pila, así como la reacción global, se muestran a continuación, siendo el potencial de equilibrio a concentraciones 1 M y presiones parciales 101.325 kPa de productos y reactivos.





**Figura 4.16** Esquema de funcionamiento de una celda de PEMFC

Las pilas de metanol directo son una variante de las pilas PEMFC en las que el combustible es metanol. Se trata también de pilas ácidas en las que las reacciones anódica y catódica, así como la reacción global son mostradas a continuación, siendo el mismo potencial de equilibrio para los reactivos metanol líquido y agua en forma de vapor.







## VENTAJAS E INCONVENIENTES

La principal ventaja es su adaptabilidad a un gran número de aplicaciones, desde MW hasta kW, ya sean portátiles o estacionarias, ya que la temperatura de trabajo no es un impedimento en ningún caso. Al trabajar con temperaturas relativamente bajas, su tiempo de encendido es bajo. Además pueden trabajar en cualquier orientación y tienen altas densidades de potencia, en comparación con otros tipos de pilas de la tabla, lo que les hace idóneas para aplicaciones de transporte y portátiles.

Por otro lado, el funcionamiento de las PEMFC a bajas temperaturas hace que la cinética de las reacciones electroquímicas sea más difícil. Debido a esto es necesario utilizar materiales electro-catalizadores. Los materiales más utilizados suelen ser metales preciosos como platino o rutenio, lo que conlleva un aumento del coste de la pila. Además, el combustible se restringe casi exclusivamente a hidrógeno de elevada pureza. Si se quisiese utilizar cualquier otro combustible, como gasolina, gas natural, etc, éste debería pasar por una etapa previa de reformado para producir hidrógeno. Una alternativa al empleo del reformador es utilizar metanol directo, dando lugar a las pilas DMFC ya comentadas. Si bien las ventajas de éstas son elevadas desde el punto de vista de facilitar la aplicación al transporte debido a su facilidad de manejo del combustible, un inconveniente claro es la emisión de CO<sub>2</sub>, con lo que la reducción de este gas respecto a un motor térmico vendría dada por el incremento de eficiencia.

Otro factor determinante en el funcionamiento de las PEMFC, como en el de cualquier otra pila, es la necesidad de evacuar el calor producido con objeto de mantener las condiciones isotérmicas. Esto puede ser un problema en algunas aplicaciones, aunque puede constituir una ventaja en aplicaciones de cogeneración, donde además de la energía eléctrica producida por la pila se puede aprovechar el calor disipado para generar a su vez energía.

## ELECTRODOS

El electrodo de una PEMFC está formado por un electro-catalizador disperso sobre un material soporte poroso, que a su vez es conductor electrónico. Una capa



difusora de gases, que puede ser el propio soporte del electro-catalizador o un elemento adicional, permite la difusión de los gases hacia el electro-catalizador.

El electro-catalizador es el centro en el que tiene lugar la reacción electroquímica. En una PEMFC que opera con hidrógeno, el electro-catalizador lo constituyen partículas nanométricas de platino. El platino es el material más activo para la oxidación del hidrógeno y la reducción de oxígeno debido a que interacciona de forma óptima con moléculas de los gases reactivo, y tiene además una alta estabilidad química en las condiciones de reacción. El platino nanoparticulado tiene un área específica suficiente para conseguir altas densidades de corriente, y por tanto de potencia.

Hay especies químicas que se absorben específicamente sobre las partículas de platino impidiendo así el transcurso de la reacción electroquímica. Entre ellas destaca el monóxido de carbono, CO, que bloquea el electro-catalizador en concentraciones superiores a 10ppm. El CO puede estar presente como impureza en el hidrógeno obtenido tras un proceso de reformado, o puede formarse como intermedio de la oxidación del metanol en el ánodo de una DMFC. Por esta razón, el platino se alea con rutenio para ayudar así a la oxidación completa del CO. Otros compuestos nocivos que se deben evitar son el amoníaco y los compuestos sulfurados.

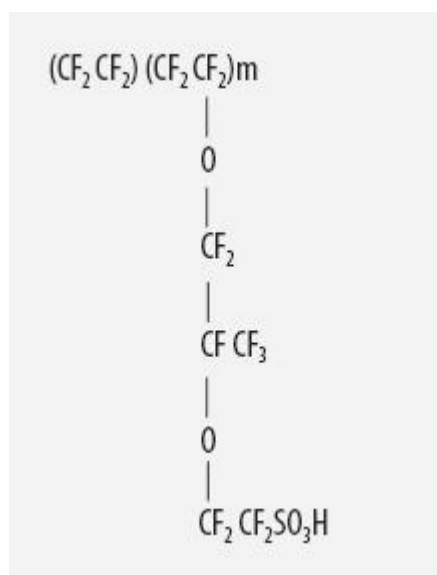
El soporte debe ser un material buen conductor electrónico, con alta prosperidad, alta superficie específica, químicamente inerte, y capaz de mantener la dispersión de partículas del electro-catalizador. Estas condiciones le permiten hacer coincidir en su seno las tres fases diferentes que participan en la reacción electroquímica. El material más adecuado es el negro de carbón, a veces con aditivos, como Nafion, para mejorar la adhesión.

Para que los gases lleguen de forma uniforme a todas las partículas del electro-catalizador es necesaria la capa difusora de gases. Esta capa es un medio poroso sobre el que sitúa el platino. Además es la que establece el contacto eléctrico entre el platino y las placas bipolares. Por consiguiente la capa difusora de gases tiene que ser porosa, hidrofóbica, químicamente estable y buena conductora de electrones. Se usan telas de carbón.

## MEMBRANA



El electrolito de una PEMFC es una membrana polimérica conductora de protones. La membrana debe tener alta conductividad electrónica, estabilidad química y debe ser impermeable a los gases de reacción. El material que mejor cumple estas condiciones es el Nafion, modelo 110, un polímero perfluorinado con cadenas laterales terminadas en ácido sulfónico y perfluorosulfónico (PFSA), que se muestra a continuación en la siguiente imagen.



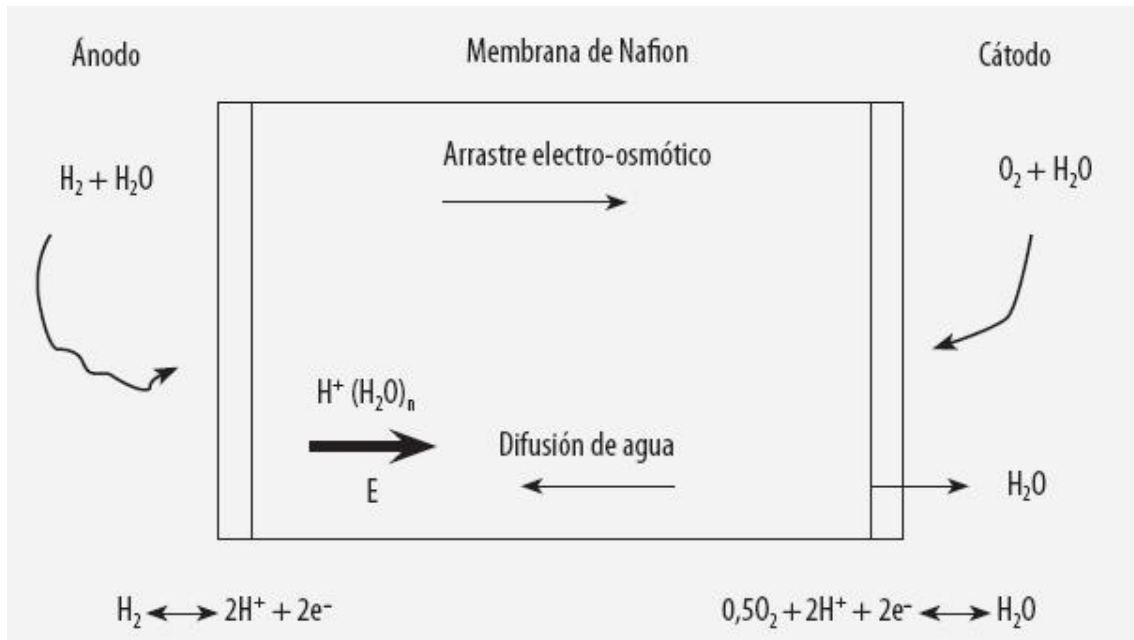
**Figura 4.17** Estructura química del polímero Nafion

La resistividad eléctrica de una membrana PFSA oscila entre 7 y 10 ohmios por cada centímetro. Además resulta necesario que la membrana conserve un alto grado de humedad, lo que limita su temperatura de trabajo a unos 80 grados centígrados. De hecho, la membrana es la que fija el límite superior de temperatura de funcionamiento de la pila. El nivel de humedad se logra mediante la circulación de agua a través de la membrana. El agua circula siguiendo diferentes procesos.

- Arrastre electro-osmótico de protones unidos a moléculas de agua. Este flujo de agua deshidrata el ánodo de la pila e hidrata el cátodo.
- Flujo de retorno desde el cátodo por difusión debido al agua acumulada en el cátodo por el arrastre electro-osmótico.



- Transporte de agua a través de células presurizadas de la membrana si el cátodo está a mayor presión.



**Figura 4.18** Esquema de la circulación del agua en una PEMFC

El grado de hidratación de la membrana depende de varios factores como la temperatura, la densidad de corriente, la presión y el flujo de gases.

A la unión de los dos electrodos, ánodo y cátodo, con la membrana se le conoce como ensamblaje membrana-electrodos (MEA, Membrane-Electrode Assembly). Este elemento se fabrica mediante prensado en caliente de los componentes.

## PLACAS BIPOLARES

Las placas bipolares permiten poner en serie las diferentes monoceldas que constituyen una pila, teniendo además unos canales para realizar la distribución de gases a los electrodos. Comprenden la mayor parte del volumen y peso de las pilas.

Los canales por los que fluyen los gases pueden tener disposiciones muy distintas. Las más empleadas son las que tienen ranuras paralelas debido a las pocas



pérdidas de carga (aunque la acumulación de alguna impureza en un canal puede impedir el paso de los gases, bajando la efectividad de la celda).

Los métodos de fabricación más comunes son el moldeo por inyección de grafito mezclado con resinas poliméricas o el agregar a una placa de metal de espuma de titanio que sea porosa, resistente a la corrosión y sellada en sus extremos para evitar pérdidas. Además, éstas se construyen en dos mitades para facilitar los conductos de refrigeración, evitando el sobrecoste que supondrían los taladros a los que sustituyen.

## PILA

El diseño de la pila debe permitir que tanto agua como calor fluyan fácilmente de las células. Por ejemplo, en el diseño de Ballard, se hace inyectando aire en exceso en el cátodo para arrastrar el agua producida. El calor puede extraerse mediante un refrigerante que fluye entre las placas.

El ensamblaje de celdas en la pila se mantiene unido por medio de fijaciones mecánicas que aplican una fuerza de compresión adecuada desde dos placas finales. Estas placas también tienen que permitir el flujo de aire, de combustible, y de refrigerante, así como de la transmisión de la potencia eléctrica fuera de la pila.

### **4.4.2. Pila AFC (electrolito alcalino)**

Las pilas de combustible de electrolito alcalino son pilas de baja temperatura que funcionan según los fundamentos de las pilas de combustible básicas o alcalinas, es decir, la reacción se produce gracias a los grupos hidroxilos, que son los que se trasladan por el electrolito.

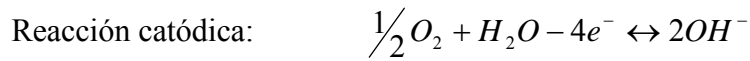
Al igual que en las pilas ácidas, aumentar la presión y la temperatura reduce las pérdidas de activación, aunque aumentan las fugas, aumentando el voltaje de una manera notable. Esto es, sobre 0,12 V aumentando la temperatura de 30 a 60° (a más temperatura el incremento es menor).



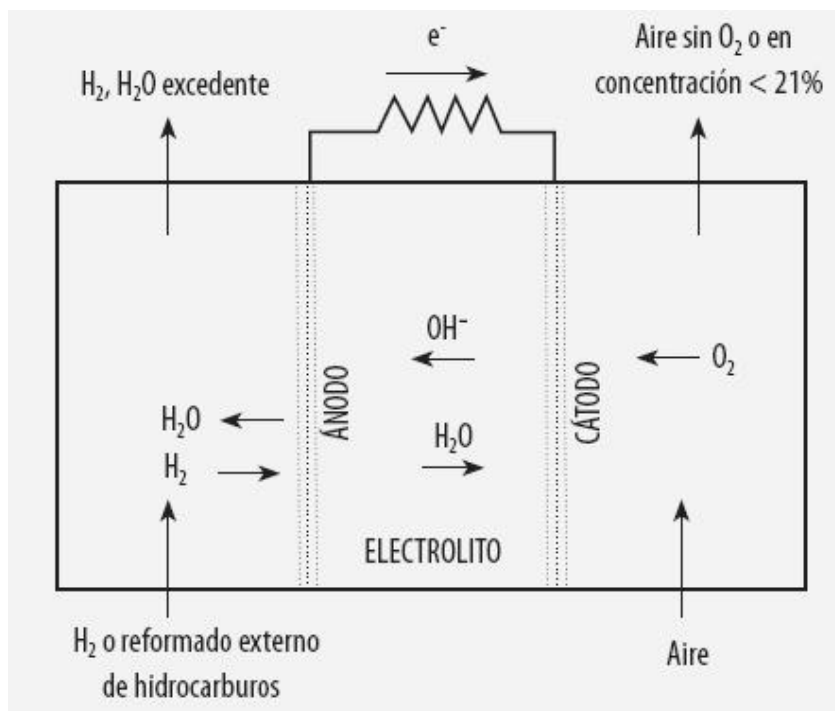
Por ello, la temperatura mínima de trabajo de estas pilas se cifra en unos 60 °C, dependiendo de la potencia de la célula o celda, la presión de los reactivos y la concentración del electrolito.



Dichos electrones reaccionan con el oxígeno y parte del agua producida en la reacción anterior, liberando los hidroxilos tomados en el ánodo.



Siendo el potencial de equilibrio a concentraciones 1 M y presiones parciales de 101,325 kPa de productos y reactivos  $E_{rev}^0 = 1,184$  V.



**Figura 4.19** Esquema de funcionamiento de una celda de AFC



## VENTAJAS E INCONVENIENTES

Las principales ventajas de este tipo de pilas son las enumeradas a continuación.

- Menores pérdidas de activación que sufren las reacciones de las pilas básicas frente a las ácidas gracias a reacciones más favorables (la mayor pérdida en pilas de baja temperatura), que le permiten trabajar con mayores voltajes.
- Menor coste y complejidad asociado al electrolito y electrodos.
- Presenta un amplio rango de catalizadores.
- Bajos costes de catalizadores.
- La cinética del electrodo de  $O_2$  es mejor que en las PAFC.

Sin embargo, este tipo de pilas tiene el inconveniente de que el electrolito reacciona con cierta facilidad con el dióxido de carbono, provocando pérdidas de efectividad (por la reducción de la concentración del electrolito) y precipitados que aumentan las pérdidas de carga. Hasta que tengan una solución, dichos problemas ocultan las grandes ventajas de estas pilas.

## ELECTRODOS

Los electrodos modernos suelen estar formados por una malla de níquel rellena de una mezcla de PTFE (politetrafluoroetileno) y un catalizador de no-platino (es decir, menos noble y caro que en las PEMFC) sustentado sobre polvo de carbono.

Los electrones, al igual que en las pilas ácidas, deben pasar por un circuito externo para que la electricidad producida sea aprovechada. Los grupos hidroxilos atraviesan el electrolito para que la reacción se produzca de manera continua, al igual que la mitad de las moléculas de agua generadas en la reacción deben también pasar por él, pero en sentido inverso.

## ELECTROLITO



Debido a que el electrolito es atravesado por agua el electrolito tiene que ser una solución alcalina, siendo el hidróxido sódico o potásico (en este caso el electrolito es líquido) los más empleados, ya que son baratos, solubles y no excesivamente corrosivos.

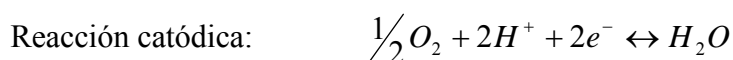
#### PLACAS BIPOLARES

Ya que los electrodos están formados por una malla de níquel rellena de una mezcla de PTFE, y al ser el PTFE un material aislante, las conexiones entre los electrodos de diferentes celdas no pueden realizarse mediante placas bipolares. En su lugar se realizan por medio de cables entre los extremos de las mallas de níquel, lo que les proporciona una cierta flexibilidad en su disposición.

#### 4.4.3. Pila PAFC (ácido fosfórico)

En la pila de ácido fosfórico se producen las mismas reacciones de una manera similar a la pila de membrana, pero a una temperatura aproximada de 200°C, por lo que es una pila de media temperatura. Es la pila más desarrollada debido a ser la primera en ser descubierta.

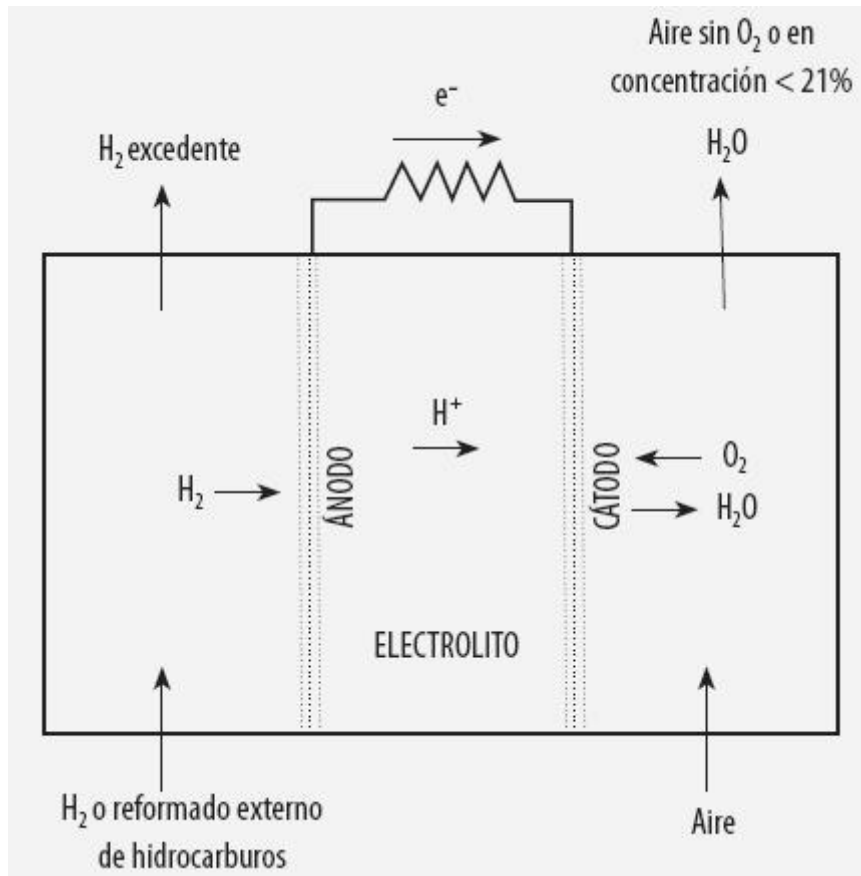
La influencia de la presión, temperatura y presencia de CO y azufre de los gases es similar a las pilas de membrana, aunque el efecto de la falta de concentración de combustible no es muy notable por la poca irreversibilidad en el ánodo.







Siendo el potencial de equilibrio a concentraciones de 1 M y presiones parciales de 101.325 kPa de productos y reactivos  $E_{rev}^0 = 1,184$  V.



**Figura 4.20** Esquema de funcionamiento de una pila PAFC

#### VENTAJAS E INCONVENIENTES

Los problemas de esta pila son, entre otros, la pérdida de eficacia por la aglomeración del catalizador con el funcionamiento, y la reacción del electrolito con el carbono del electrodo a voltajes cercanos a 0,8 V.

También se pueden mencionar otros problemas que se enumeran a continuación.

- El  $H_2$  es el único combustible adecuado para la oxidación directa.
- El CO es un veneno anódico.
- Se deben emplear catalizadores de alto coste.



- La cinética del  $O_2$  es irreversible.
- El electrolito es de baja conductividad.

Por otro lado, las PAFC también presentan ventajas, que concretamente son las que siguen a continuación.

- El electrolito rechaza el  $CO_2$ .
- Presentan un alto rendimiento para aplicaciones de cogeneración.

### ELECTRODOS

Como en la pila de polímero, también se usan electrodos para la difusión del oxígeno y del hidrógeno, así como catalizadores de platino o aleaciones de platino soportados sobre polvo de carbono.

### ELECTROLITO

El electrolito está compuesto por ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), el único ácido inorgánico común con baja volatilidad y alta estabilidad y que es tolerante con la presencia de dióxido de carbono. El electrolito está contenido por capilaridad en los poros de una matriz. Para evitar tensiones se debe de tratar de mantener a una temperatura superior a  $42\text{ }^\circ\text{C}$  o también conocida como temperatura de solidificación y debe reponerse durante la operación por las pérdidas del mismo durante periodos largos a alta temperatura.

### MATRIZ

Está compuesta de partículas de carburo silíceo con una pequeña cantidad de PTFE. La composición de la estructura consiste en una capa de PTFE con el electrolito a un lado y papel de carbón al otro, siendo ésta la zona de contacto con los gases. Suele darse un tratamiento de nitrógeno para evitar la corrosión del carbono.

### PLACAS BIPOLARES



La pila se forma por la unión de celdas mediante placas bipolares nervadas que suministran a los electrodos sus respectivos gases. Dichas placas bipolares están fabricadas de grafito con canales mecanizados a cada lado, que provocan un mejor reparto de los gases reactivos (hidrógeno y oxígeno), el cual se realiza por difusores de manera externa.

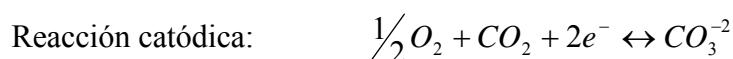
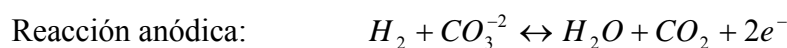
#### REFRIGERACIÓN

La refrigeración se lleva a cabo mediante unos tubos colocados cada 5 celdas. Se puede hacer por aire, agua presurizada o dieléctricos.

#### 4.4.4. Pila MCFC (Carbonatos fundidos)

La pila de carbonatos fundidos es una pila de alta temperatura que trabaja en torno a los 650 °C. Actualmente se encuentra en un estado de desarrollo comprendido entre las pilas de ácido fosfórico y las de óxidos sólidos.

Su electrolito es una mezcla bifásica de carbonatos metálicos como litio y potasio o litio y sodio, contenido en una matriz cerámica porosa de  $\text{LiAlO}_2$ . A altas temperaturas, se forma una sal fundida con excelentes propiedades conductoras para el paso de los carbonatos, aunque tiene un importante efecto en cuanto a pérdidas óhmicas, prueba de ello es que llega a acumular el 70% de estas pérdidas.



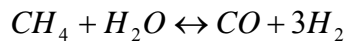




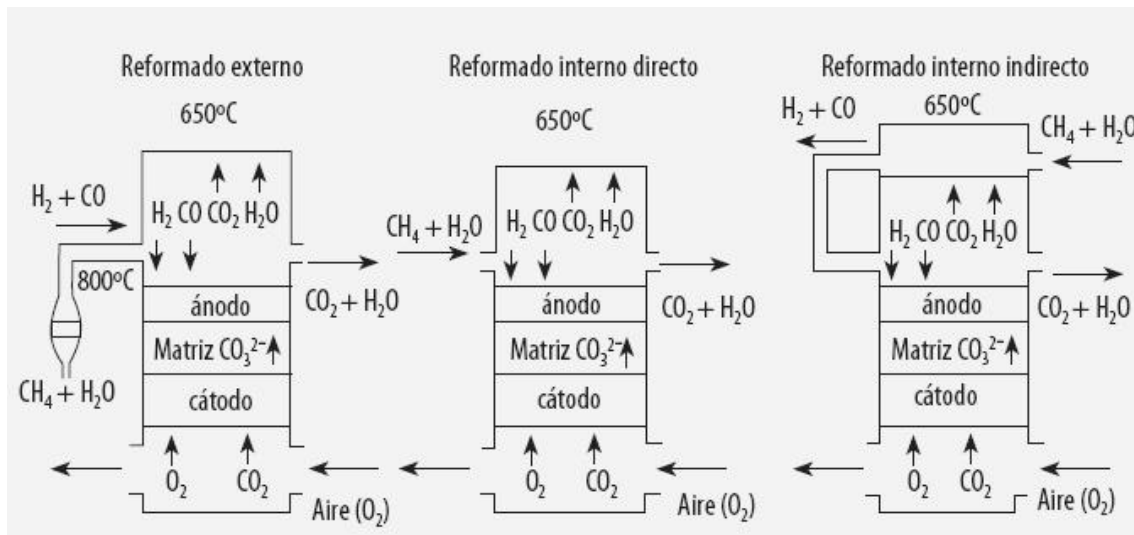
**Figura 4.21** Esquema de funcionamiento de una pila MCFC

### VENTAJAS E INCONVENIENTES

La alta temperatura de operación de las MCFC permite una mayor flexibilidad de combustible, siendo posible reformar gas natural, alcoholes, gas de vertedero, gas sintético procedente del coque del petróleo, carbón, biomasa, etc, para generar hidrógeno para la celda de combustible, tal como muestra la siguiente ecuación.



El reformado necesario para usar estos combustibles se puede llevar a cabo fuera de la pila, constituyendo el reformado externo, o dentro, constituyendo el reformado interno directo o indirecto. La siguiente figura ilustra esta tipología para el caso de empleo de metano.



**Figura 4.22** Esquema de los tipos de reformado externo e interno

Otras ventajas de este tipo de pilas, derivadas de su temperatura de operación son las siguientes.



- Rápida cinética en electrodos.
- Alta calidad del calor disponible
- Posible ventaja económica sobre las pilas de tipo PAFC.

Por otro lado, las MCFC presentan una serie de problemas o inconvenientes que deben ser superados si se quiere que su comercialización se lleve a cabo. Estos problemas son los siguientes.

- Disolución del cátodo de NiO: el cátodo de NiO poroso ampliamente utilizado en las MFCF, no es estable en condiciones de trabajo, ya que se disuelve formando iones  $Ni^{2+}$  que se mueven dentro de la matriz hacia el ánodo. Al mismo tiempo, el hidrógeno se difunde en la matriz desde el ánodo provocando la reducción de los iones  $Ni^{2+}$  a níquel metálico que precipita en los poros de la matriz. Esto ocasiona un cortocircuito a través de la matriz, que da como resultado una reducción en la eficiencia de la celda. Este proceso depende principalmente de la presión parcial de  $CO_2$  en el cátodo y de la presión parcial de  $H_2$  en el ánodo, el espesor de la matriz y la composición del electrolito.

- Pérdida de electrolito: ocurre durante la operación debido a la reacción del electrolito con los componentes del “stack” reduciendo la litiación del cátodo de níquel y de las fibras de  $Al_2O_3$  de la matriz, y la corrosión de los componentes estructurales. Estos procesos causan la pérdida de electrolito durante las primeras 1.000 horas de operación. Este proceso depende principalmente de la presión parcial de  $H_2O$ , de la presión parcial de  $CO_2$ , caudal de gas, temperatura y composición del electrolito.

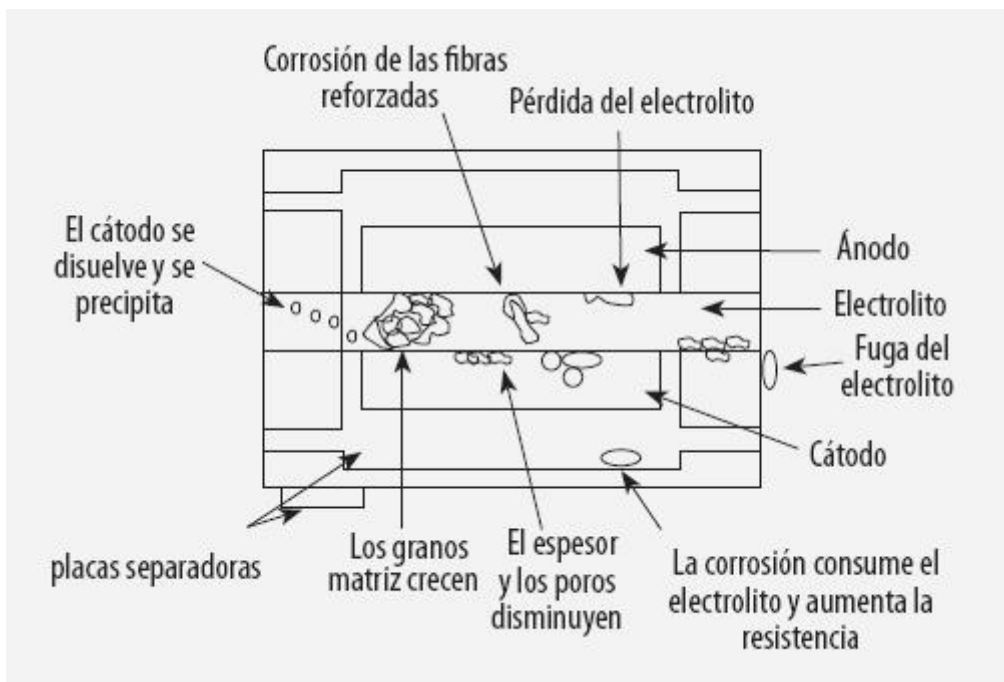
- La capacidad de retención del electrolito: la matriz de estructura  $LiAlO_2$  se transforma a la fase  $\alpha$ - $LiAlO_2$ , de mayor densidad, durante la operación del “stack”. Este proceso es acompañado por el crecimiento de las partículas y el crecimiento del tamaño de poro de la matriz. Esto puede llevar a una pérdida de retención capilar del electrolito en la matriz, lo que causa una distribución del electrolito que finalmente producirá el “cruce” del gas.

- El agrietamiento de la matriz: la matriz debería ser impermeable a los gases para la separación del oxidante y combustible. Si ocurre un agrietamiento en la matriz, los gases oxidante y combustible reaccionarían (“cruce”) y se produciría un sobrecalentamiento local en la celda. Adicionalmente, la reducción del cátodo u oxidación del ánodo causaría una pérdida de rendimiento. Los ciclos térmicos del



“stack” son considerados como la principal causa que provoca el agrietamiento de la matriz.

- Deslizamiento a alta temperatura de los componentes porosos: los ánodos Ni-Cr son susceptibles a deslizar cuando se sitúan bajo la carga de torsión requerida en la celda para minimizar la resistencia de contacto entre componentes.
- Corrosión de las placas separadoras: es uno de los principales problemas que afectan al tiempo y vida útil de las MCFC y de elevado coste. Puede producir un cortocircuito si los productos de corrosión son conductores, y puede llegar a una reacción directa del oxidante y combustible si la placa separadora se perfora. La corrosión de las placas en las regiones de sellado, en contacto directo con el eutéctico de carbonato, es más severa causando una pérdida de electrolito y un incremento en la resistencia óhmica.
- La desactivación del catalizador: la desactivación del catalizador puede ocurrir principalmente por sinterización con el material soporte o cristalización del níquel, así como por el transporte del electrolito, por migración o evaporación, y su posterior deposición, llenando los poros del soporte y desactivando el catalizador.



**Figura 4.23** Problemas que presentan los actuales componentes de las MCFC



## ELECTROLITO

Está formado normalmente por un eutéctico de carbonato alcalino,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %). Actualmente, se está considerando reemplazar esta composición por  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (52-48 mol %). La composición del electrolito afecta al rendimiento y durabilidad de las MCFC. Los electrolitos enriquecidos en litio presentan mayores conductividades iónicas y, por tanto, menores pérdidas por polarización óhmica debido a la alta conductividad iónica del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , comparada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Sin embargo, la solubilidad del gas y la difusión son menores, siendo la corrosión más rápida en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

## MATRIZ

Es el soporte del eutéctico de carbonatos, compuesta por un material cerámico poroso,  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ , de partículas subatómicas, aislante, químicamente inerte e insoluble al electrolito. Este soporte, que es la estructura cristalina más estable del aluminato de litio, es impregnado por el eutéctico de carbonatos. Aproximadamente un 70% de la resistencia óhmica de la celda se debe a la matriz, por lo que es necesario reducir su tamaño (0,3 mm).

## ELECTRODOS

El ánodo está constituido de níquel poroso que contiene de 2 al 10% de cromo o aluminio. Presenta un diámetro de poro de 3 a 5  $\mu\text{m}$ , una porosidad de 55 al 80%, un espesor de 0,20 a 1,5 mm y una superficie específica de 0,1 a 1  $\text{m}^2/\text{g}$ . El cromo se añade para eliminar los problemas de sinterización del ánodo.

El cátodo consiste en óxido de níquel litiado con una cantidad estimada de litio del 1 al 4%, y es formado in situ por oxidación, seguido de la litiación, de una placa de níquel poroso. El  $\text{NiO}$  preparado así mantiene una estructura porosa y adquiere una alta conductividad que asegura una eficaz operación del electrodo. Las características principales de su estructura son: un diámetro de poro de 7 a 15  $\mu\text{m}$ , una porosidad





inicial del 70 al 80% y del 60 al 65% después de la oxidación y litiación, un espesor de 0,5 a 1 mm y una superficie específica de 0,5 m<sup>2</sup>/g.

## PLACAS BIPOLARES

Separan el ánodo del cátodo adyacente en un “stack” que contiene varias celdas individuales. Las regiones de sellado, formadas por la extensión electrolito/matriz presionadas entre dos placas individuales, evitan la fuga de los gases reactantes. En el lado catódico, se utiliza acero inoxidable sin tratar, y en el lado anódico, la misma clase de acero inoxidable pero bañado en níquel puro debido a que la capa de óxido formada sobre el acero inoxidable no protege al metal base, mientras que el níquel es estable en una atmósfera reductora. En las zonas de sellado el acero inoxidable es protegido por una capa de aluminio.

### 4.4.5. Pila SOFC (Óxido sólido)

La pila de óxido sólido es un dispositivo que usa un material cerámico como electrolito debido a sus temperaturas de trabajo de hasta 1.100 °C, lo que significa que es completamente sólido. Es por tanto más simple que las otras pilas de media y alta temperatura descritas. Por ello, no ocurren los mismos problemas que con los electrolitos de las PAFC Y MCFC (en los que hay que tener cuidado con los cambios de fase del electrolito para evitar dañar la estructura), y las altas temperaturas hacen que no se precisen metales preciosos como catalizadores.

Cuando su rango de operación está por debajo de los 800 °C se denominan pilas de combustible de óxidos sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC). En caso contrario se denomina de alta temperatura (T-SOFC).

De la misma forma que en la MFCF, el monóxido de carbono también reacciona en la pila con el oxígeno, de manera que se pueden obtener voltajes similares a los que se obtendrían como si de hidrógeno se tratara.





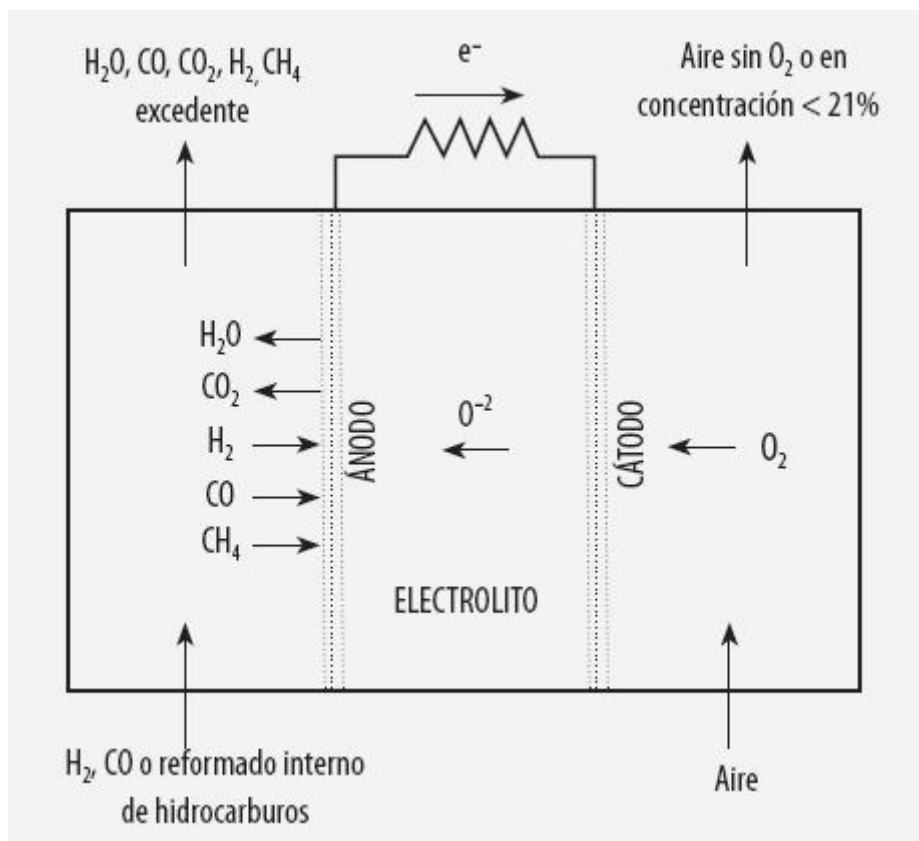
Otra alternativa es la siguiente.



Siendo por lo tanto su potencial de equilibrio  $E_{rev}^0 = 1,333$  V

La última alternativa sería la siguiente.





**Figura 4.24** Esquema de funcionamiento de una celda SOFC

Existen dos configuraciones físicas para esta pila, que son la configuración planar y la tubular.

- Planar: es la común en el resto de pilas de combustible. Permite una conexión sencilla entre celdas. La captación de corriente en dirección perpendicular en un “stack” con configuración plana debe tener una mayor polarización óhmica que en la configuración tubular, y por tanto debe ser mayor el rendimiento global. Por otro lado el principal problema de la configuración planar es el sellado de cada celda. Si éste no se realiza de forma adecuada puede producir el paso del reactante anódico al compartimento catódico (“cruce”).

- Tubular: este tipo de diseño elimina el problema de un sellado defectuoso. El cátodo, la celda de interconexión, el electrolito y el ánodo se depositan por este orden sobre un soporte tubular poroso cerrado en un extremo de circonia estabilizada con calcio. El gas oxidante se introduce a través del tubo central de alúmina y el combustible se suministra por la cara exterior del tubo cerrado en un extremo,



recorriendo ambos la celda en direcciones paralelas. En este tipo de diseño, las celdas son ordenadas a lo largo del soporte tubular y se conectan en serie por medio del material de interconexión cerámico. El rendimiento de esta configuración es inferior al de la configuración planar.

#### VENTAJAS E INCONVENIENTES

Como principales ventajas de las SOFC se pueden citar las siguientes.

- Alta calidad del calor disponible.
- CO puede usarse como combustible.
- Rápida cinética de electrodos.
- El reformado externo no es necesario.
- Elevados rendimientos.
- El reciclado del CO<sub>2</sub> es innecesario.
- No existe problema de gestión de electrolito.
- La composición del electrolito es invariante.

No obstante también son de gran interés los problemas tecnológicos que presentan los distintos componentes de estas pilas. Dichos problemas se exponen a continuación.

- **Electrolito:** el electrolito actual YSZ requiere una temperatura de operación de 1.000 °C para alcanzar la conductividad iónica necesaria. Además, la conductividad iónica disminuye con el tiempo de operación. Los materiales alternativos que presentan una mayor conductividad que el YSZ en aire son el óxido de bismuto, la ceria dopada y el galiato de lantano dopado.

- **Cátodo:** la manganita de lantano modificada con estroncio no puede ser usada como material catódico a temperaturas inferiores a 800 °C ya que presenta un pobre rendimiento en la reacción de reducción del oxígeno a baja temperaturas.

- **Ánodo:** las condiciones de operación de las SOFC hacen que el ánodo trabaje en atmósferas altamente reductoras y además con algunas partículas y trazas de hidrocarburos más pesados compuestos de azufre. Por otro lado, con metano y otros hidrocarburos en el reformado interno si la cantidad de vapor es insuficiente entonces ocurre la deposición de carbón. Esto tendría un efecto de bloquear los poros y restringir



el flujo de gases lo que degradaría la operación debido a la pérdida de centros activos de reacción.

- Placas bipolares o de interconexión: el material más utilizado es  $\text{LaCrO}_3$ , que presenta una conductividad térmica extremadamente baja, lo que provoca gradientes térmicos en “stack”. Como la expansión del material es diferente al calentarse en atmósferas oxidante o reductora se producen tensiones que pueden quebrar el “stack”. Además es frágil y los costes asociados con fabricación, forma y mecanización son relativamente caros. Cuando se reduce la temperatura de operación, inferior a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , se reduce la conductividad electrónica y no puede ser empleado como placa de interconexión.

- El material sellante: vidrios, cerámicos y compuestos vidrio-cerámicos son los materiales más utilizados. Los sellos cerámicos y de vidrio tienen que ser cuidadosamente diseñados y se pueden degradar a causa de los ciclos térmicos del “stack” y a causa del tiempo de operación debido a los cambios en la viscosidad y en la composición química producidos por la volatilización de algunas especies y por la reacción con otros componentes de la celda de combustible.

## ELECTROLITO

Debe ser un conductor iónico en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno. El coeficiente de transporte de los aniones oxígeno debe ser lo más próximo posible a uno y tener una componente electrónica en su mecanismo de conducción cercana a cero, de forma que no se cortocircuite el sistema. No tiene que permitir la permeación de oxígeno o combustible entre las dos caras, y presentar una resistencia mecánica suficiente para constituir el material de la celda. El material más utilizado es la circonia dopada con itria (YSZ).

## ELECTRODOS

El cátodo debe presentar una porosidad elevada al igual que el ánodo para facilitar el paso de gas hasta la interfase del electrolito, donde tiene lugar la reducción del oxígeno, mostrar una gran actividad catalítica para esa reacción y ser estable en



atmósfera oxidante. Sólo los metales nobles y óxidos con elevada conductividad electrónica satisfacen estas características. Los metales nobles como el platino, paladio y plata no son interesantes debido a su alto coste y a su inestabilidad a largo tiempo de operación.

El ánodo debe ser un conductor electrónico, químicamente estable en atmósferas reductoras. Además debe tener una actividad catalítica elevada en la reacción de oxidación, aumentando su velocidad y disminuyendo las pérdidas por polarización del electrodo. Debe ser un material poroso para facilitar el intercambio de combustible entre el compartimiento anódico y la interfase ánodo-electrolito, donde se produce la reacción. Actualmente, se utiliza un cermet de níquel metálico en un esqueleto de circonia estabilizada que inhibe la sinterización de las partículas metálicas y proporciona un coeficiente de expansión térmica con los demás materiales de la celda.

#### PLACA BIPOLAR

Carece de poros que puedan permitir el paso de gas, tiene que ser químicamente estable tanto en atmósferas oxidantes como en reductoras. Además debe tener una conductividad electrónica alta y una conductividad iónica despreciable. El principal problema que presentan las placas bipolares es la formación de óxidos en el lado catódico que aumentan considerablemente la resistencia electrónica.

#### MATERIAL SELLANTE

Es requerido en el diseño planar y asegura que los gases oxidantes y combustible pasen a través de sus caminos individuales. La mayoría de los materiales utilizados son vidrios, cerámicos y compuestos cerámicos-vidrio.

### **4.4.6. Otros tipos de pilas**

Actualmente existen varios tipos de pilas entre las que podemos citar las pilas de combustible biológicas (MFC), las de Energía Azul, pilas de Zinc, pila de



combustible reversible, pila redox (aunque puede ser vista mejor como una batería), pila de combustible de borohidruro (BHFC), pila de combustible de ácido fórmico (DFMC), pila de combustible de metanol (DMFC), pila de combustible de etanol (DEFC). Sin embargo, nos centraremos en la descripción de dos de estas nuevas pilas de combustible, que constituyen modificaciones de algunas de las anteriores pero que por sí mismas adquieren entidad propia.

Por un lado tendríamos las Pilas de Combustible de uso Directo con Metanol (DMFC). La aparición de este tipo de pilas es bastante reciente. Como su nombre indica utilizan metanol en vez de hidrógeno. Aquél es directamente oxidado en el ánodo, situándose su rango de trabajo entre los 50 y 100 °C. Sus aplicaciones más inmediatas son en transporte y soporte energético para móviles y baterías. Los inconvenientes pasan porque las densidades de corrientes obtenidas son relativamente bajas y la cantidad de catalizador, es decir platino, que se utiliza suele ser elevado. El otro principal problema es la difusión del metanol a través de la membrana desde el ánodo al cátodo, que disminuye el rendimiento y consume innecesariamente combustible. La principal ventaja es que el almacenamiento del metanol no requiere de sistemas aparatosos y voluminosos como en el caso del hidrógeno y tampoco necesita reformadores externos, todo el lo se traduce una reducción drástica de costes para este tipo de pilas. Además es considerado como un dispositivo de emisión cero.

El segundo tipo de pilas sería las denominadas Pilas de combustible Regenerativas (RFC). Estas pilas, son capaces de separar agua en sus componentes básicos, hidrógeno y oxígeno, por medio de un electrolizador que funciona con energía solar. El hidrógeno y el oxígeno generados son posteriormente utilizados como combustibles y oxidantes de una pila de combustible que generará electricidad, calor y agua. El agua se vuelve a recircular hacia el electrolizador y así puede continuar el proceso regenerativo. La principal ventaja es que no hay que desarrollar una infraestructura específica para el manejo del hidrógeno, mientras que el inconveniente serían los costes extras de hacer la pila reversible.

#### ***4.5. Aplicaciones de las pilas de combustible***



#### 4.5.1. Aplicaciones estacionarias. Generación distribuida

A la hora de la instalación de un sistema, la cuestión fundamental es la maximización del bienestar social, dando mayor peso a la protección de los intereses de los consumidores, promoviendo en la medida de lo posible la competencia.

La actividad de generación de electricidad por sistemas descentralizados es una actividad competitiva, aunque en la actualidad en el caso español todavía no se ha alcanzado el grado de desarrollo tecnológico para su comercialización de manera libre, a precios que puedan competir con la generación centralizada convencional. Si bien la producción eléctrica mediante pilas de combustible puede llevarse a cabo tanto de forma centralizada como descentralizada, es ésta última la que será aplicable a corto plazo, hasta que se logre un nivel de madurez suficiente de la tecnología y una adecuada escala de precios.

La aplicación del modelo de generación distribuida se enfrenta a una serie de barreras e incentivos. Las principales barreras son las siguientes.

- Poder sobre el mercado de las empresas instaladas, por su capacidad para retener clientes tradicionales, tanto con prácticas comerciales como administrativas.
- Los servicios de la generación distribuida al sistema son complejos y más difíciles de valorar que los servicios del sistema centralizado.

- Costes de conexión a la red de distribución.

En cuanto a los incentivos destacan los siguientes.

- Facilidades de financiación de la inversión (relacionado con el objetivo del regulador de aumentar la competencia).
- Normativa menos restrictiva sobre los potenciales entrantes.
- Discriminación a las empresas instaladas obligándoles a fijar un precio no inferior a uno dado.
- Medidas orientadas a reducir los costes de cambio de suministrador para los clientes cautivos, reduciendo así las pérdidas provocadas por el transporte.
- Condiciones favorables de interconexión a la red de distribución.
- Independencia de los grandes consumidores.





- Menores emisiones de gases contaminantes: subvenciones, opinión pública, directivas de la UE, cumbre de Kyoto, etc.
- Promoción de la eficiencia energética.

La generación distribuida puede afectar significativamente a la estabilidad de los sistemas eléctricos en tres frentes, que son los siguientes.

- Estabilidad de ángulo de carga (pequeña o gran perturbación).
- Estabilidad de frecuencia.
- Estabilidad de tensión (pequeña o gran perturbación).

Las redes de distribución actuales están previstas para transmitir la potencia eléctrica desde la red de transporte hasta los consumidores (desde las tensiones más elevadas hasta las más bajas). Sin embargo, cuando existe un elevado grado de penetración de la generación distribuida, los flujos de potencia pueden invertirse. Ésta es una situación a la que se llegará dentro de poco a la vista del desarrollo que presenta esta forma de generación.

No todas las tecnologías disponibles se comportan igual desde el punto de vista de las emisiones. Los motores presentan mayores emisiones de CO, NO<sub>x</sub> y partículas que sus correspondientes tecnologías competidoras, lo que supone una desventaja en áreas con estrictos criterios de emisiones. La utilización de catalizadores para alcanzar niveles de emisiones aceptables es frecuentemente cara, lo que provoca un incremento del coste del kW instalado.

Las microturbinas llevan una gran ventaja, ya que las expectativas para las emisiones de NO<sub>x</sub> son actualmente más bajas y las futuras mejoras permitirán alcanzar números incluso menores. Teniendo en cuenta que las áreas que tienen restricciones de emisiones tienden a tener altos costes de electricidad, las unidades con bajas emisiones tienen grandes posibilidades de ganar mercado.

Las pilas de combustible debido a su propia naturaleza de generación sin combustión tienen niveles de emisiones extremadamente bajos. A medida que los niveles estándares de emisión sean más estrictos, las pilas de combustible se irán convirtiendo en una muy buena opción de microgeneración. Dentro de los diferentes tipos de pilas hay dos que destacan para aplicaciones estacionarias: las pilas de óxido sólido (SOFC) y las de carbonatos fundidos (MCFC). Las razones para su adecuación a las aplicaciones estacionarias radican en su elevada temperatura de operación, que les



facilita las operaciones de reformado y uso de sus calores residuales, ya sea para cogeneración o para realizar una hibridación con turbinas de gas, lo que contribuye a mejorar su rentabilidad.

## SOFC

Los sistemas de generación de energía han sufrido un avance muy importante durante la última década. Los problemas medioambientales unidos a la previsible escasez de recursos, fundamentalmente petróleo, están elevando el coste de explotación de las plantas convencionales, lo que está provocando un desarrollo considerable de las tecnologías alternativas. En este sentido las pilas de combustible han pasado de tener un campo de aplicación muy restringido y específico a convertirse en una forma de generación con elevado potencial de uso en un futuro sistema distribuido de generación de energía. Este desarrollo se ha visto complementado por la aparición de nuevos tipos de pilas capaces de trabajar con gas natural sin necesidad de un sistema externo de procesado de combustible.

Las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) trabajan a temperaturas que oscilan entre 800 y 1.000 °C y presentan diversas ventajas. A la ya comentada del combustible, al que la elevada temperatura permite reformar el gas natural para obtener hidrógeno directamente en el interior de la pila, se une el elevado contenido de energía disponible en los gases de escape. Esta energía es susceptible de ser aprovechada por una turbina de gas en lo que se conoce como sistema híbrido (ciclo combinado), frecuentemente regenerativo.

## MODELO HÍBRIDO SOFC-TG

Dadas las expectativas de su complementariedad se está realizando actualmente un especial esfuerzo hacia la integración de la tecnología de las pilas de combustible de alta temperatura con las turbinas de gas.

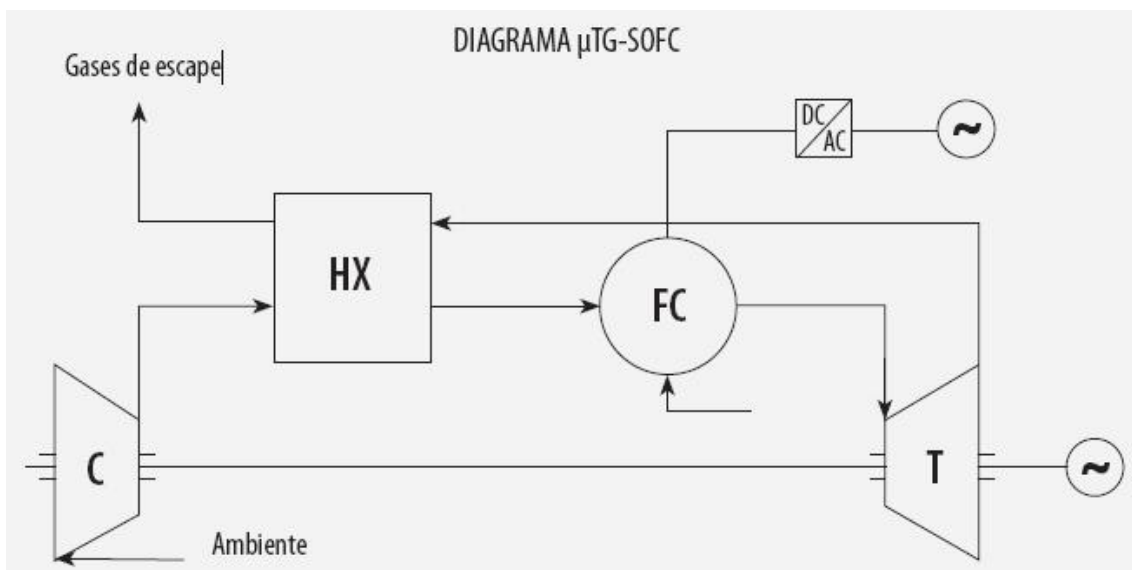
La tecnología híbrida resultante de la integración presenta unas características potenciales para aplicaciones de generación de energía que superan los estándares conocidos hasta la fecha, entre ellas están eficiencias teóricas superiores al 80 %,



emisiones de CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> inferiores a unos pocos ppm y una reducción del coste del kW instalado del 25 % en comparación con una pila de combustible del mismo tamaño. Por otra parte, el hecho de que las mejores prestaciones de la turbina de gas se logren a carga nominal y que la pila responda bien a cargas parciales permiten obtener una respuesta del conjunto muy adecuada a diversas condiciones de carga.

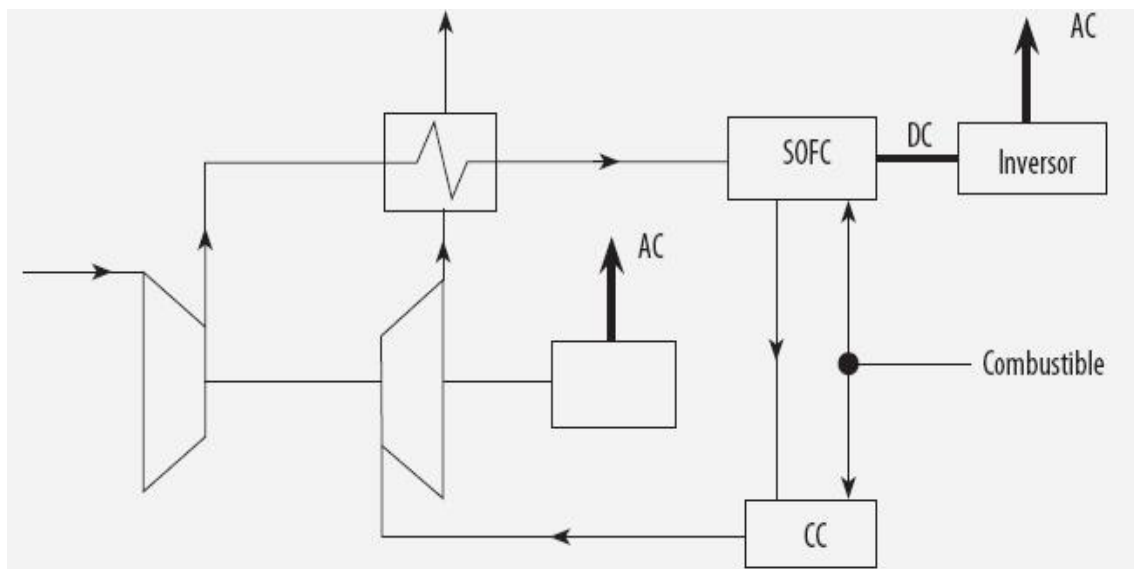
Existen diversas formas de llevar a cabo la hibridación. Lo normal es recurrir a una turbina de gas regenerativa, pudiendo colocarse la pila presurizada, es decir, aguas abajo del compresor, o en modo atmosférico, es decir, aguas abajo de la turbina. También es posible que el escape de la propia pila alimente a la turbina, sin recurrir a una cámara de combustión, o bien complementando el sistema con una cámara de combustión auxiliar. En todos los casos la producción eléctrica se logra desde dos puntos: la pila de combustible y la turbina de gas.

En la siguiente figura se muestra una hibridación de pila presurizada en la que no se emplea cámara de combustión externa. El aire aspirado por el compresor C se precalienta en el regenerador HX para pasar así a la pila de combustible FC, donde reacciona con el combustible con que se alimenta ésta produciendo electricidad que ha de ser convertida, al ser corriente continua, y una corriente de gases calientes (aire y vapor de agua) con los que se alimenta a la turbina de gas T, que produce energía para arrastrar al compresor y mover el alternador, cuya energía eléctrica se suma a la de la pila. Los humos que abandonan la turbina ceden su calor en el regenerador al aire comprimido que sale del compresor.



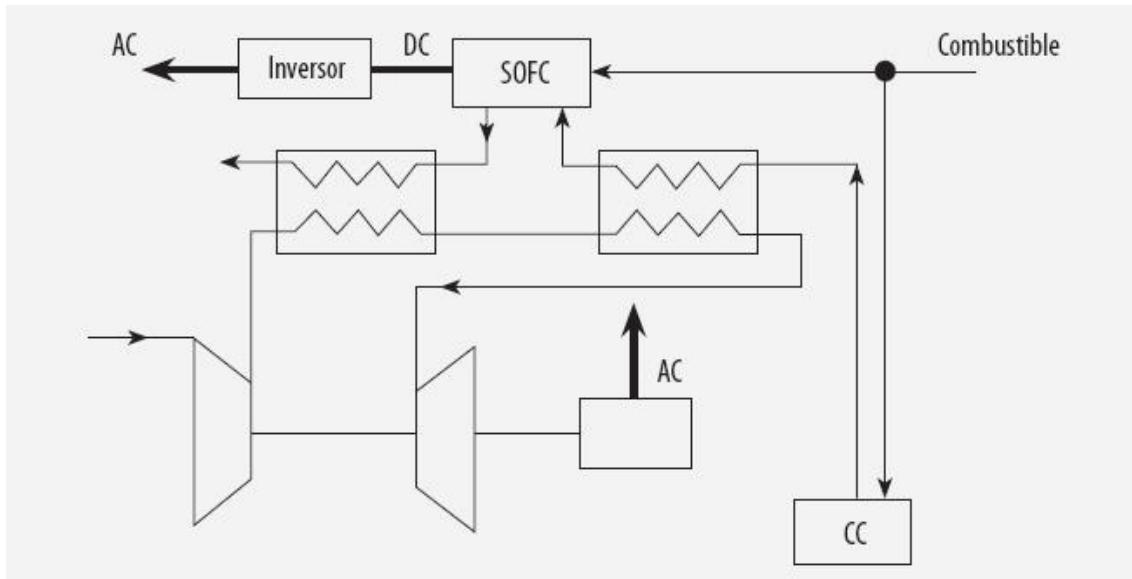
**Figura 4.25** Sistema híbrido formado por pila de combustible y turbina de gas

El rendimiento de la turbina se puede aumentar si la temperatura a su entrada se incrementa. Para ello se puede intercalar en serie con los productos de la pila una cámara de combustión CC, tal como muestra la Figura 4.26 que se expone a continuación. Para la correcta operación de esta cámara de combustión es preciso que la alimentación de aire a la pila se haga en exceso, de modo que dicho aire pueda reaccionar con el combustible en la cámara de combustión.



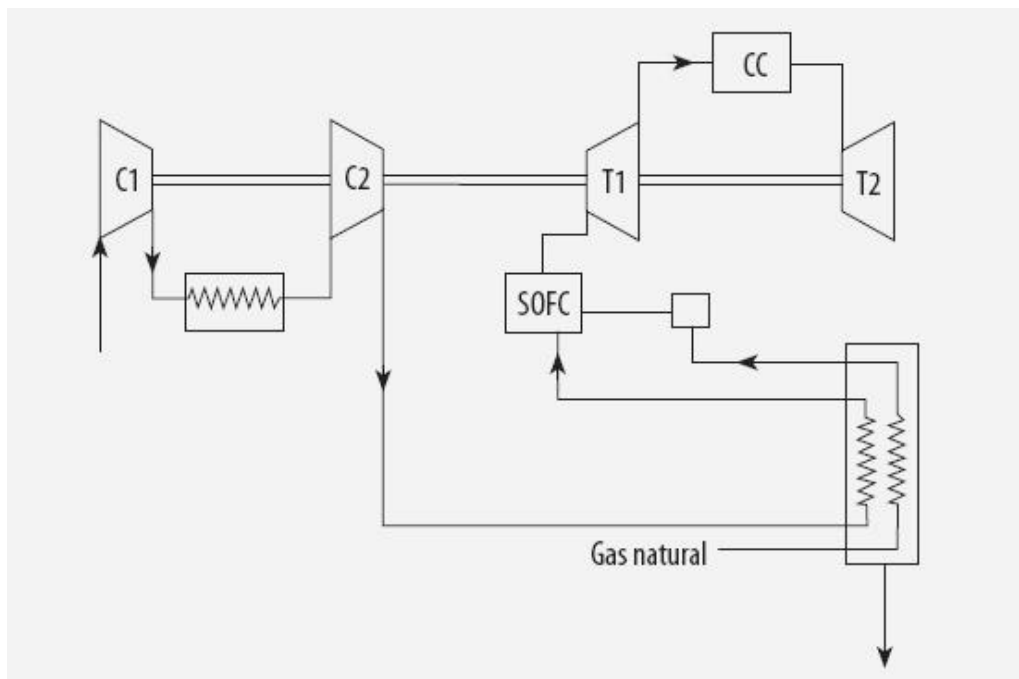
**Figura 4.26** Pila presurizada con cámara de combustión

Las pilas presurizadas presentan la ventaja de ser equipos muy compactos, aunque de mayor coste que las pilas atmosféricas. La Figura 4.27 muestra un esquema de estas características donde el aire que llega a la turbina ha sido precalentado por el escape de la pila y por el de la cámara de combustión.



**Figura 4.27** Pila atmosférica

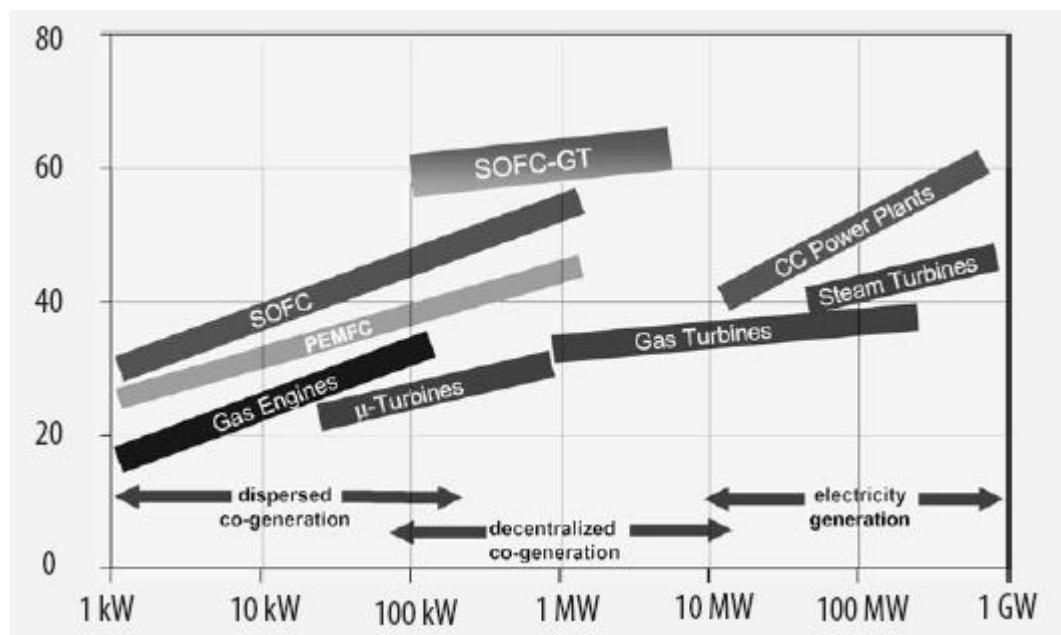
Aunque los esquemas anteriores son los más habituales, existen otras alternativas en estudio, como la mostrada en la siguiente figura, la Figura 4.28, en la que la cámara de combustión se intercala entre dos turbinas (postcombustión o recalentamiento) y además la compresión se realiza en dos etapas con una refrigeración intermedia para reducir su consumo energético.





**Figura 4.28** Sistema híbrido con ciclo de Brayton CIC-FC-TRTX

Todos estos esquemas de hibridación permiten obtener unas mejores prestaciones que cada sistema por separado, tal como muestra en la siguiente Figura 4.29, donde se ilustran las eficiencias obtenidas con diferentes sistemas de generación eléctrica, así como su margen de potencias. Se ve que con los sistemas híbridos se amplía tanto la eficiencia como el rango de potencias de generación de las pilas SOFC y de las microturbinas, pasando el sistema híbrido a producir potencias entre 100 y 8.000 kW. Debido al elevado coste de las pilas actualmente las turbinas de gas con las que se puede llevar a cabo la hibridación han de ser pequeñas, aunque ésta es una tendencia que se irá modificando en la medida que los costes de inversión se reduzcan. Otro aspecto importante que ilustra la Figura 4.29 es que las pilas son aplicables a un vasto rango de potencias que comprende desde 1 a 1.000 kW, mayor que el de cualquier otro productor, por lo que resultan muy adecuadas para la generación distribuida. Por otra parte, hasta que los precios de las pilas se reduzcan, su rango de potencias permite hibridarlas con microturbinas de gas, como ya se ha hecho con éxito en algunos laboratorios.



**Figura 4.29** Eficiencia vs Potencia de diversos sistemas de generación eléctrica

## MCFC

Los costes de producción constituyen uno de los puntos críticos a la hora de lanzar un proyecto. Como tecnología competidora, los fabricantes de motores alternativos deben continuar reduciendo los precios, especialmente si las microturbinas y las pilas de combustible alcanzan sus objetivos de costes. Las microturbinas, como media, son actualmente más caras que las correspondientes unidades de motores alternativos, pero se espera que las primeras lleguen a ser más baratas en los próximos años.

Alcanzando estos objetivos de costes proyectados será importante la consideración medioambiental que es más ventajosa para las microturbinas. Así, también son muy importantes las consideraciones acerca de los equipos auxiliares necesarios, sobre todo, el procesador de combustible, el sistema de compresión de gas, el sistema de recuperación y el sistema de control que suponen una parte importante del coste total, de forma que son necesarias mejoras en estos sistemas para alcanzar los objetivos finales de costes.

Las pilas de combustible tienen el mayor coste de capital de las opciones de microgeneración. Por tanto son necesarias reducciones sustanciales para permitir a las pilas de combustible competir con otras tecnologías de generación y la red. En las Figuras 4.30 y 4.31 se representan los costes de producción de diferentes tecnologías con gas natural (salvo las pilas de combustible) junto con sus proyecciones para el año 2030.

Los motores alternativos tienen una eficiencia más alta comparada con la de las microturbinas, que poseen actualmente la menor eficiencia eléctrica de todas las opciones de microgeneración.

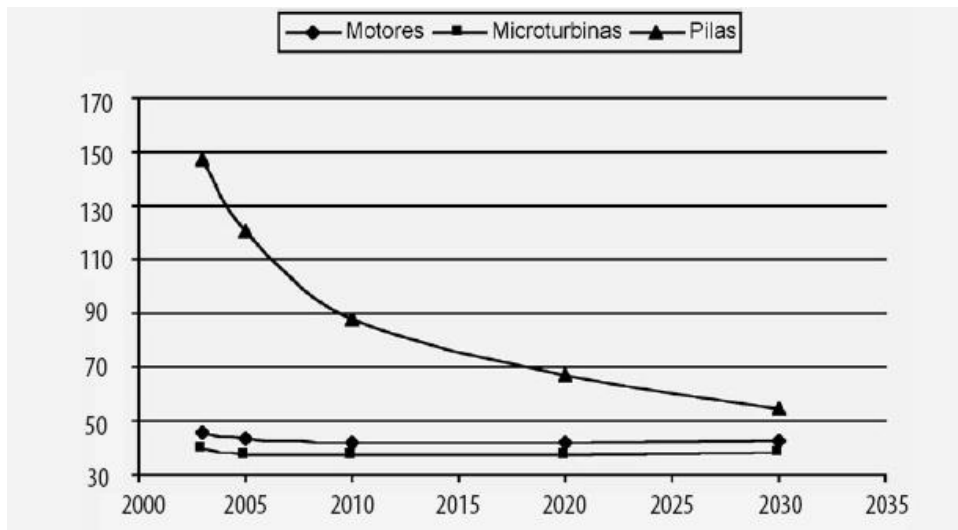
Las microturbinas requieren de mejora de diseño del sistema de recuperación y de los materiales utilizados para incrementar su eficiencia. Así, para alcanzar valores de eficiencia eléctrica del orden del 40 % requieren de un sistema de recuperación realmente eficaz o de diseños en etapas múltiples, además de materiales para altas



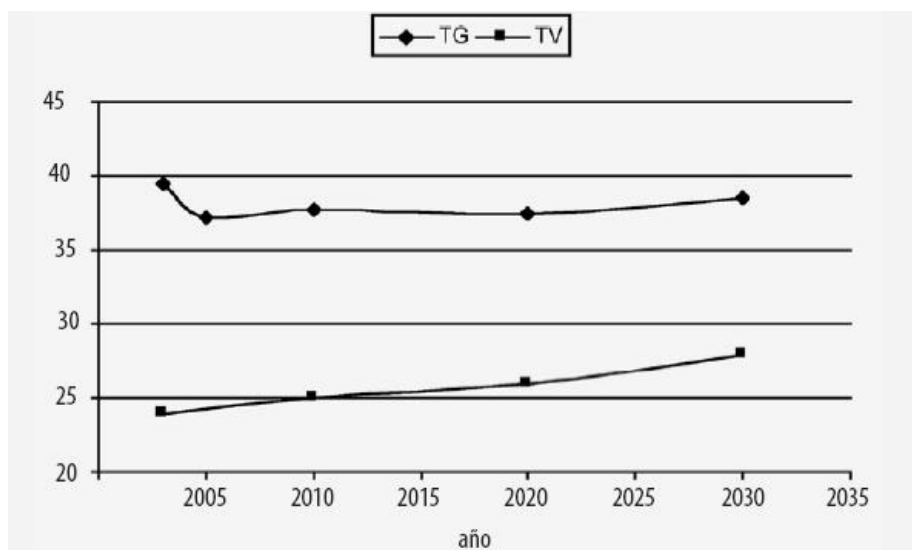
temperaturas, tales como cerámicos que permitan operar a esos valores e incrementar la eficiencia.

Las pilas de combustible prometen alcanzar los mayores valores de eficiencia de todas las opciones de microgeneración, pero necesitan de un mayor número de proyectos de demostración que permitan obtener valores que garanticen sus prestaciones.

Para cada una de estas opciones, mayor eficiencia en la conversión también implica menores emisiones, particularmente de compuestos de carbono, factor cada vez más importante en los mercados de generación eléctrica.



**Figura 4.30** Costes de producción eléctrica €/MWh con equipos inferiores a 5 MW







**Figura 4.31** Costes de producción eléctrica €/MWh con equipos de potencias comprendidas entre 5 y 40MW

La Tabla 4.4 resume las prestaciones de las seis pilas de combustible más representativas disponibles en el mercado dentro del rango de 5 kW hasta 2.000 kW, que es el que cubre la mayoría de las aplicaciones actuales en generación eléctrica y cogeneración y el más apto para ser introducido en el mercado en los próximos cinco años. En la Tabla 4.5 se muestra un desglose de las inversiones requeridas. La mayor parte de los tipos presentados están en fase de desarrollo, por los que los precios son estimativos, teniendo en cuenta que los costes de instalación pueden variar significativamente, dependiendo de diversos factores como la situación geográfica o el estado del mercado en esos momentos.

	Sis. 1	Sis. 2	Sis. 3	Sis. 4	Sis. 5	Sis. 6
Tipos	PAFC	PEMFC	PEMFC	MCFC	MCFC	SOFC
Tamaño (kW)	200	5-10	150-250	250	2.000	100-250
Prestaciones						
Capacidad (kW)	200	10	200	250	2.000	100
Fecha comercial estimada	1992	2003 a 2005	2005+	2003 a 2005	>2005	> 2005
Temperatura de operación (°C)	220	85	85	670	670	970
Eficiencia (%)	36	30	35	43	46	45
Consumo de combustible (termias/h)	479	28	491	499	3.730	202
Costes						
Coste total instalación (\$/kW en 2003)	5.200	5.500	3.800	5.000	3.250	3.620
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	2,9	3,3	2,3	4,3	3,3	2,4

**Tabla 4.4** Prestaciones y costes de las pilas de combustible más frecuentes en aplicaciones estacionarias

De los productos incluidos en la Tabla 4.5, solamente la PAFC, que fue introducida en 1992, es considerada totalmente disponible en la actualidad. Los otros productos están en diversas fases para llegar al comercio. Los costes están calculados teniendo en cuenta que la mayoría incluirán sistemas de recuperación del calor



(cogeneración). Los datos mostrados en la Tabla muestran que la eficiencia eléctrica aumenta cuando la temperatura de operación de las pilas de combustible o el tamaño del sistema aumenta.

## COGENERACIÓN

La recuperación del calor mejora siempre los costes de cualquier tecnología de generación distribuida, incluyendo las pilas de combustible, si bien los costes de los sistemas de pilas de combustible dependen menos de la recuperación del calor que otras tecnologías como por ejemplo las microturbinas debido a su elevado rendimiento.

Existen cuatro fuentes primarias de obtener el calor como subproducto desde una pila de combustible: gases de escape, incluyendo la condensación del agua, refrigeración del “stack”, gases del ánodo y el calor de reformado. El calor, generalmente, puede ser recuperado en forma de agua caliente o vapor de baja presión, pero la cantidad y calidad del calor depende en gran medida de la temperatura de operación de la pila. Por ejemplo, las PEMFC, que operan a temperaturas inferiores a 82 °C, tienen baja calidad de calor disponible para ser recuperado.

	Sis. 1	Sis. 2	Sis. 3	Sis. 4	Sis. 5	Sis. 6
Capacidad nominal (kW)	200	10	200	250	2.000	100
Tipo de pila	PAFC	PEMFC	PEMC	MCFC	MCFC	SOFC
Coste directos (\$/kW de 2003)						
Coste equipos	4.500	4.700	3.120	4.350	2.830	2.850
Aparatación eléctrica	100	250	100	100	20	120
Total equipamiento	4.600	4.950	3.220	4.450	2.850	2.970
Materiales y mano de obra	300	100	300	300	230	330
Total de costes directos	4.900	5.050	3.520	4.750	3.080	3.300
Costes indirectos (\$/kW de 2003)						
Construcción y dirección	150	280	130	100	90	150
Ingeniería y tasas	60	90	60	60	30	80
Contingencias	90	80	90	90	50	90
Coste total planta (\$/kW) (2003)	5.200	5.500	3.800	5.000	3.250	3.620

**Tabla 4.5** Desglose de las inversiones requeridas por los sistemas mostrados en la

Tabla 4.4



Generalmente, el 25 % de la energía del combustible puede ser recuperado con mejor calidad (mayor temperatura) desde el “stack” o el sistema de reformado, y otro 25 % está contenido en los gases de escape del cátodo, que incluye el calor latente del agua que genera como subproducto la pila.

El uso más común de este calor es para agua caliente o vapor de baja presión para calefacciones, necesidades de procesos o agua caliente doméstica. Las pilas SOFC y MCFC pueden generar vapor de una presión media que proviene de los gases de escape de alta temperatura.

Como conclusiones se puede decir que en los próximos cinco o diez años se prevé una mejora sustancial de la tecnología de microgeneración y permitirá importantes mejoras en los costes y un mayor potencial de penetración en el mercado, si en paralelo se resuelven equitativamente otros desafíos técnico-económicos sobre su integración en el sistema operativo global.

La Tabla 4.6 resume las características de cogeneración de las pilas analizadas en las tablas 4.7 y 4.8.

	Sis. 1	Sis. 2	Sis. 3	Sis. 4	Sis. 5	Sis. 6
Calor disponible (> 70°C) [kW]	100	0,00	0,00	65	554	29
Calor disponible (< 70°C) [kW]	100	13	211	65	490	26
Eficiencia global <sup>17</sup> [%]	72	69	72	65	70	70
Relación trabajo/calor [p.u.]	1,0	0,79	0,95	1,95	1,92	1,79
Rendimiento eléctrico artificial <sup>18</sup> [%]	58	51	57	56	62	61

**Tabla 4.6** Prestaciones térmicas para el uso en sistemas de cogeneración de las pilas analizadas en las tablas 4.4 y 4.5

Se espera que la tecnología de pilas de combustible avance rápidamente, lo que permitirá reducir costes e incrementar la penetración en el mercado. Según diversas fuentes, son previsibles los siguientes hitos tecnológicos así como características de las diversas tecnologías.

- Estancamiento de la producción de las pilas de combustible de tipo PAFC de 200 kW al considerarse este producto desfasado desde el año 2003.



- En cuanto a las pilas PEMFC de baja potencia, de entre 5 y 10 kW, se esperaba que en 2010 la producción en serie se hubiera estabilizado, existiendo múltiples fabricantes de membranas entrando en competencia, demostrándose que esta realidad está un tanto atrasada. Sin embargo, se sigue previendo que en 2020 se produzca una reducción en el precio de la membrana y un aumento en la temperatura de operación de la pila, así como mejoras en el proceso de reformado y en la electrónica de potencia. En 2030 se espera una estabilización del mercado.

- Las pilas PEMFC de media potencia, de entre 150 y 250 kW seguirán una evolución similar a las PEMFC de baja potencia, aunque con un desfase cercano a los cinco o diez años.

- En cuanto a las pilas MCFC de media potencia, de unos 250 kW, hasta 2010 se considera un periodo de arranque, no encontrándose disponibles todavía a nivel comercial. A partir de 2010-2011 se prevé una producción de escala limitada, disponiendo de reformador integrado. Para 2020 se espera haber finalizado la fase de aprendizaje de la pila y de la electrónica de potencia y para 2030 tener madura la tecnología de componentes auxiliares.

- Si nos referimos a las pilas MCFC de alta potencia de hasta 2 MW, todavía se está probando la tecnología en modelos de 250 kW. Se pretende primero eliminar los riesgos técnicos y comenzar a trabajar en la integración con microturbinas, alcanzando su madurez en 2020. Para 2030 se prevé haber finalizado la fase de aprendizaje de la producción.

- Por último, si nos referimos a las pilas SOFC de media potencia de entre 150 y 250 kW, se han conseguido buenos resultados tanto con la configuración tubular como planar. Hoy en día se trabaja ya en la integración con microturbinas, resolviendo los problemas de sellado de la configuración planar y las deposiciones de vapor de la tubular. También se está trabajando en la tecnología de reformador integrado. En 2020 la integración con microturbinas estaría resuelta, así como problemas de materiales y electrónica de potencia. En 2030 los componentes auxiliares habrán alcanzado, se supone, su madurez, así como el reformado interno. Estaría resuelta la refrigeración a elevadas densidades de potencia.



Estos hitos permitirán, si se cumplen, reducir los costes y mejorar las prestaciones, tal y como se recoge en las tablas 4.5 a 4.11, en las que no figuran las pilas de tipo PAFC por considerarlas un producto desfasado, como ya se ha dicho.

Año	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	10	10	10
Eficiencia eléctrica [%]	32	35	36
Consumo de combustible [termias/h]	28	25	23
Eficiencia global [%]	70	72	73
Calor disponible [kW]	12	12	9
Relación trabajo/calor [p.u.]	0,83	0,94	0,96
Rendimiento eléctrico artificial [%]	50	61	58
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	3.800	2.200	1.300
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	2,3	1,9	1,6

**Tabla 4.7** Evolución prevista para pilas PEMFC de baja potencia (5-10Kw)

Año	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	150	150	150
Eficiencia eléctrica [%]	36	38	38
Consumo de combustible [termias/h]	479	454	454
Eficiencia global [%]	73	75	75
Calor disponible [kW]	205	193	193
Relación trabajo/calor [p.u.]	0,98	1,04	1,04
Rendimiento eléctrico artificial [%]	44	46	46
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	2.700	1.700	1.100
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	1,5	1,2	1,1

**Tabla 4.8** Evolución prevista para pilas PEMFC de media potencia (200-250 kW)



Año	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	250	250	250
Eficiencia eléctrica [%]	45	49	49
Consumo de combustible [termias/h]	479	438	438
Eficiencia global [%]	68	72	72
Calor disponible [kW]	126	117	117
Relación trabajo/calor [p.u.]	1,98	2,13	2,13
Rendimiento eléctrico artificial [%]	59	65	65
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	3.400	2.100	1.500
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	2,6	2,0	1,2

**Tabla 4.9** Evolución prevista para pilas MCFC de media potencia (250 kW)

Año	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	2.000	2.000	2.000
Eficiencia eléctrica [%]	48	50	52
Consumo de combustible [termias/h]	3.583	3.437	3.306
Eficiencia global [%]	72	72	75
Calor disponible [kW]	999	879	879
Relación trabajo/calor [p.u.]	2,00	2,27	2,27
Rendimiento eléctrico artificial [%]	64	65	69
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	2.400	1.600	1.200
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	1,9	1,4	1,1

**Tabla 4.10** Evolución prevista para pilas MCFC de alta potencia (2000 kW)

Año	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	100	100	100
Eficiencia eléctrica [%]	49	51	53
Consumo de combustible [termias/h]	176	169	161
Eficiencia global [%]	72	72	75
Calor disponible [kW]	47	41	41
Relación trabajo/calor [p.u.]	2,13	2,43	2,41
Rendimiento eléctrico artificial [%]	65	65	70
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	2.500	1.800	1.100
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	1,6	1,5	1,3



**Tabla 4.11** Evolución prevista para pilas SOFC de media potencia (100-250 kW)

### 4.5.2. Aplicaciones al transporte

En estos tiempos de preocupación por el medio ambiente, cambio climático y agotamiento de las reservas de petróleo es preciso establecer medidas sobre los sectores que más peso tienen en el consumo de combustibles fósiles. Según el Diario Oficial de Estados Unidos, en el año 2001 el transporte utilizó el 71,9 % del petróleo consumido en ese país, lo cual puede ser extrapolado sin mucho error al resto de países de la OCDE. Por otro lado, según las proyecciones realizadas para 2025 por el mismo organismo, el consumo de petróleo como energía primaria se mantiene prácticamente constante en torno al 40 %, si bien el reparto de dicho consumo en los países de la OCDE se vería polarizado hacia el sector transporte, ya que se carecería de combustibles alternativos al petróleo y sus derivados en dicho sector.

Así pues, el sector transporte, en cuanto a consumidor masivo de petróleo, presenta un importantísimo peso en las emisiones de gases de efecto invernadero y contaminación atmosférica. Para atajar este problema es preciso que los diferentes actores implicados (sociales, políticos, tecnológicos, estratégicos,...) propicien medidas tendentes a reducir el consumo de petróleo del sector transporte. En este sentido, se han planteado medidas legislativas (reducción de emisiones en vehículos a partir de las normas EURO), medidas estratégicas (potenciación del ferrocarril y transporte naval) y medidas sociales como el fomento del transporte colectivo.

Así pues, parece claro que los gobiernos ya han tomado conciencia sobre la importancia del sector transporte en la contaminación, cambio climático y dependencia energética del petróleo, si bien los resultados de estas medidas llevarán su tiempo, estimado en unos veinte años. Las previsiones más optimistas de la Unión Europea hace unos años cifraban en el 2 % la presencia del hidrógeno en el transporte y del 5 % para el año 2020. estas previsiones, muy optimistas ya de por sí, han tenido que ser rectificadas debido a la grave crisis internacional que asola el panorama económico de



prácticamente todos los gobiernos de la Unión Europea, sumado al de Estados Unidos, Japón, etc.

De hecho, múltiples proyectos e iniciativas han quedado en papel mojado, y los importantes esfuerzos que se estaban llevando a cabo para impulsar la investigación, desarrollo e innovación en cuanto a transporte se han visto seriamente reducidos. No es de extrañar, pues, que los plazos de las previsiones sean rectificadas considerablemente. Como ejemplo, el gobierno de Estados Unidos suprimió gran parte de sus subvenciones acerca de este tema. Sin embargo, las grandes compañías automovilísticas que, sin duda han sido también las grandes impulsoras de la vanguardia de esta tecnología, también han sufrido un serio revés y ajustes económicos en esta misma crisis, por lo que muchas de ellas han tenido que suspender sus investigaciones relacionadas con la tecnología del hidrógeno así como han suspendido otras actividades como patrocinios o participaciones en prestigiosos eventos deportivos. Como ejemplo, General Motors paralizó en 2009 sus progresos en esta tecnología, aun siendo uno de los fabricantes que más avanzado se encontraba y que más resultados estaba obteniendo debido sin duda a la crisis y a una crisis intelectual de si el hidrógeno podría llegar a ser la verdadera solución al problema algún día (de ahí que actualmente estén apostando fuerte por coches eléctricos que, de hecho, ya se producen en serie para su inminente lanzamiento).

Aun con estos serios reveses que las inversiones han sufrido, los principales programas de investigación apuestan por la introducción del hidrógeno en el transporte. Para responder acerca de su efectividad, es preciso llevar a cabo un análisis completo, que tengo en cuenta no sólo el vehículo en sí, sino toda la cadena desde la producción de combustible, es decir, por una parte los consumos de energía y emisiones desde el “pozo” de extracción del combustible hasta el tanque de almacenamiento en el vehículo y posteriormente desde dicho tanque hasta las ruedas. Este tipo de estudios se denominan análisis del pozo-ruedas (“Well to Wheels”), existiendo numerosos tipos de ellos.

Desde el punto de vista de las emisiones de CO<sub>2</sub> resulta interesante el estudio derivado del grupo TES (Transport Energy Strategy) del V Programa Marco de la Unión Europea y de Daimler Chrysler, del que se deduce que el hidrógeno puede reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> actuando desde tres frentes que se detallan seguidamente a continuación.





- Si el hidrógeno es obtenido de combustibles fósiles, mediante reformado de gas natural, y empleado en pilas de combustible, se logra una primera reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub> debido a la mayor eficiencia de la pila respecto al motor alternativo.
- Si el hidrógeno se obtiene de fuentes renovables y se quema en motores alternativos la reducción de emisiones es muy drástica, incluso si el hidrógeno obtenido a partir de gas natural se emplea en pilas de combustible.
- Si el hidrógeno obtenido de fuentes renovables se emplea en pilas de combustible se logra una reducción del 50% de emisiones de CO<sub>2</sub> respecto a las producidas quemando ese mismo hidrógeno en motores alternativos.

El análisis anterior revela que el hidrógeno y las pilas de combustible pueden ser una solución al problema del transporte, pero que resulta imprescindible controlar la fuente de obtención de hidrógeno, ya que si ésta son los combustibles fósiles las reducciones en emisiones de CO<sub>2</sub> son pequeñas.

Por otra parte, la reducción del 50% en las emisiones empleando pilas frente a motores alternativos cuando el hidrógeno procede de fuentes renovables se debe contextualizar en una reducción de algo ya de por sí pequeño, sugiriendo que sería necesario hacer un esfuerzo mayor en la investigación para la obtención eficiente del hidrógeno a partir de fuentes renovables que en las propias pilas de combustible, aunque eso supondría tener desarrollados motores alternativos capaces de quemar hidrógeno, aspecto no exento de problemas técnicos. Estas conclusiones para la obtención de hidrógeno a partir de fuentes renovables previsiblemente son válidas para fuentes no renovables que tengan bajas emisiones de CO<sub>2</sub>, como la producción a partir de gasificación de carbón con captura de CO<sub>2</sub> o la producción a partir de energía nuclear.

Diferentes organismos han llevado a cabo otros estudios pozo-rueda con diferentes tecnologías de manera conjunta. De un estudio llevado a cabo por General Motors en Europa en octubre de 2005 se concluyó que en cuanto a consumo energético el mejor motor de combustión interna, el diésel de inyección directa, queda superado por un motor de pila de combustible que emplee hidrógeno procedente de gas natural. Desde el punto de vista de las emisiones de gases de efecto invernadero resultan más apropiados los motores de combustión interna alimentados con biomasa. Del estudio se aprecia también la influencia que en el ciclo de vida presenta el proceso de obtención de



hidrógeno. Así, tanto si el hidrógeno se emplea en motores como en pilas de combustible, si éste se suministra licuado tanto el consumo energético como las emisiones de gases de efecto invernadero son máximas, debido al elevado consumo que presenta el proceso de licuefacción.

## TECNOLOGÍAS

Las aplicaciones de pilas de combustible en automoción pasan mayoritariamente por las pilas PEMFC, que si bien presenta problemas técnicos, tales como una crítica gestión de la humedad de la membrana o problemas de vibraciones con la misma membrana, resulta muy adecuada dada su baja temperatura de operación, lo que facilita el período de arranque. Esta ventaja, sin embargo, representa un problema debido a que este tipo de pilas exige hidrógeno de elevada pureza, ya que su baja temperatura de operación impide un reformado interno.

Entre las diferentes alternativas para suministrar hidrógeno a la pila se ha estudiado el suministro de metanol, recurriendo a un reformado a bordo. Esta opción está prácticamente desestimada hoy día por los grandes problemas técnicos que supone embarcar esta planta. En su lugar, está ganando aceptación la pila de metanol directo DMFC, es decir, una pila muy similar a la PEMFC pero capaz de establecer sus reacciones a partir de metanol. Si esta pila alcanzase su madurez tecnológica en poco tiempo facilitaría en gran medida la introducción de los vehículos con pila de combustible, ya que podrían utilizarse las infraestructuras de suministro, es decir, gasolineras, actuales.

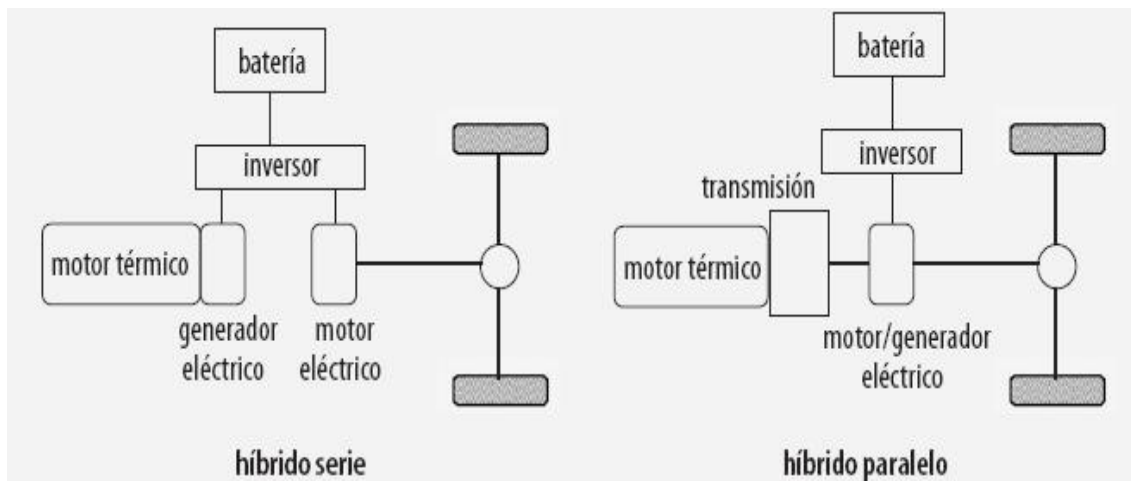
Otras formas de suministro estudiadas son el suministro de hidrógeno como gas comprimido o en forma líquida, siendo esta última más compleja pues requiere almacenamiento y manipulación criogénica. Por otra parte, los estudios de pozo-rueda ya presentados desaconsejan esta opción por el elevado consumo del proceso de licuefacción.

Desde el punto de vista de las estaciones de servicio, las ya comentadas y llamadas hidrogeneras, también se plantea, como se ha descrito en otros apartados, si la producción ha de ser in-situ a través de reformadores de gas natural o electrólisis, o bien



de tipo centralizada y transportando el combustible en depósitos presurizados o de forma criogénica, de forma similar a como ocurre ahora con las refinerías y gasolineras.

En cuanto al tren de potencia, la opción más simple es la llamada “full-power”, consistente en que la pila alimenta a un motor eléctrico que acciona las ruedas. Sin embargo, el elevado coste de las pilas recomienda recurrir a pilas más pequeñas, las cuales requieren el empleo de una configuración híbrida, es decir, combinar el empleo de la pila de combustible con una batería que permita, por ejemplo, aprovechar frenados regenerativos. Esta idea de los vehículos híbridos parte de unos vehículos que ya están comercializados y que presentan rendimientos bastante elevados en los que el motor térmico convencional se acopla a una batería, ya sea en configuración serie o paralelo, tal como muestra la Figura 4.32, en la que puede apreciarse que en la configuración serie la energía para el motor eléctrico procede exclusivamente de la batería, que es cargada por el motor térmico o pila de combustible. Por el contrario, en la configuración paralela la transmisión es arrastrada a la vez por el motor térmico y por el motor eléctrico.



**Figura 4.32** Configuraciones serie y paralelo de vehículos híbridos

#### OTRAS ALTERNATIVAS

Los estudios precedentes enseñan que la tecnología de pilas de combustible aún no está madura para el sector de la automoción, aunque lo que se podrían llamar



“tecnologías de transición” sí lo están y permiten obtener unos buenos resultados de reducción de consumo y emisiones. Tal es el caso de los vehículos híbridos (motor térmico-batería) o incluso eléctricos, tal como se pone de manifiesto en recientes hitos, artículos e incluso preparaciones para producciones en serie. Este estudio, que considera el coste del vehículo, la autonomía, el coste del combustible, la emisión de gases de efecto invernadero y de contaminantes atmosféricos, puede resumirse en la tabla 6.12, en la que se establece una clasificación relativa de los diferentes vehículos según el escenario de producción de energía eléctrica. El estudio está basado en vehículos comerciales: Toyota Corolla (convencional, gasolina); Toyota Prius (híbrido); RAV 4EV (eléctrico) y Honda FCX (pila de combustible).

- El escenario I se refiere a la producción de energía eléctrica exclusivamente con renovables y/o nuclear.
- El II a 50% de renovables/nuclear y 50% con gas natural con 40% de rendimiento.
- El III asume que toda la electricidad se produce a partir de gas natural con el 40% de rendimiento.

En cuanto al hidrógeno se supone obtenido a partir de gas natural y consumido por el vehículo a 350 bares.

En la tabla 6.12 se aprecia que si la producción eléctrica no produce gases de efecto invernadero (escenario I) la mejor opción es la eléctrica, seguida de la híbrida. En cambio, si el escenario es intermedio (II) la mejor opción es la híbrida, presentando la eléctrica y la convencional una calificación comparable. Esta solución se repite si toda la generación eléctrica procede del gas natural, salvo que la opción eléctrica resulta desaconsejable. En todos los casos la opción con pila de combustible resulta la peor.

Este estudio no hace sino llamar la atención sobre lo que se podría denominar el “espejismo del hidrógeno”, en el sentido de que podrá ser una buena solución energética en el futuro, pero que para ello aún es preciso investigar mucho, pues al no ser una fuente energética, sino un vector, es fundamental tener en cuenta el proceso de obtención.

En ese sentido, es muy importante también considerar todas las fases de la cadena energética, tal como hacen los estudios pozo-rueda, pues de lo contrario la fascinación por el elevado rendimiento de la pila de combustible, proceso tanque-rueda,



puede ocultar la realidad de la primera parte del proceso, pozo-tanque. Sin embargo, no cabe duda de que la investigación en estas áreas es importante, y que puede contribuir a dar la vuelta a estos números si, por ejemplo, se considera la producción de hidrógeno a partir de energía nuclear o de carbón con captura de CO<sub>2</sub>.

Escenario producción eléctrica	Tipo de vehículo	Indicador
I	Convencional	0,0651
	Híbrido	0,370
	Eléctrico	1
	Pila de combustible	0,0336
II	Convencional	0,176
	Híbrido	1
	Eléctrico	0,252
	Pila de combustible	0,0832
III	Convencional	0,197
	Híbrido	1
	Eléctrico	0,0903
	Pila de combustible	0,0728

**Tabla 4.12** Clasificación de diferentes vehículos según el escenario de producción de energía eléctrica

#### **4.5.2.1. Fabricantes de automóviles propulsados con hidrógeno a base de pila de combustible**

##### **4.5.2.1.1 General Motors**

Esta compañía, la cual ha encabezado hasta hace dos años el ranking como la mayor productora de automóviles a nivel mundial, ha apostado desde hace años en la investigación de automóviles a base de una pila de combustible de hidrógeno sin dudas. Sin embargo, reconoce que estos vehículos no serán asequibles y, por tanto, no se venderán en gran número antes de, por lo menos, el año 2020. Es preciso añadir que actualmente se han visto obligados a un recorte serio, real e importante en la cantidad y



calidad de sus investigaciones debido a la grave crisis internacional que les ha afectado sobremanera.

Actualmente, su filosofía consiste en alcanzar efectivamente un parque automovilístico basado en el hidrógeno y las pilas de combustible, pero teniendo presente que hoy en día no es viable y que la política a corto plazo son los modelos híbridos, como el Chevrolet E-Volt o el Opel Ampera, que comparten el mismo chasis y tecnología y que se empiezan a fabricar en breve en serie y que pueden ser eléctricos para recorridos de menos de 60 kilómetros diarios o eléctricos con energía suministrada por un pequeño motor de combustión interna de gasolina que reduciría cuantitativamente (hasta en 3 o 4 veces) el consumo medio del vehículo con unas prestaciones similares a los vehículos de combustión interna que se comercializan hoy en día.



**Figura 4.33** Chevrolet Volt



Figura 4.34 Opel Ampera





**Figura 4.35** Chasis Chevrolet Volt – Opel Ampera

Se esperan conseguir en breve vidas medias de 240.000 kilómetros empelando una capacidad de aceleración adecuada, ya que de ésta depende el estado de la membrana de la pila de combustible.

Además, acaban de anunciar que se ha conseguido reducir el tamaño de todo el sistema de pilas de hidrógeno casi hasta la mitad, pesando, aparte, 90 kg menos. El nuevo equipo, que viene mostrado en la siguiente figura, ocuparía aproximadamente el mismo espacio que un motor de cuatro cilindros y estará listo para su producción en serie en 2015.



**Figura 4.36** Sistema de propulsión a base de pila de combustible

En cuanto a los modelos que se han construido, hay que reseñar que GM tiene la mayor flota de vehículos de hidrógeno en activo y es el primer productor de





automóviles con pila de combustible. A continuación mostramos ilustraciones de sus modelos más representativos.

- Chevrolet Equinox: 100 unidades de este todoterreno conforman la mayor prueba pública del Mundo de coches a base de pila de combustible. Miles de personas lo han probado y recorrido en total varios millones de kilómetros con ellos dando unos resultados excelentes en cuanto a autonomía, comodidad, seguridad, etc. Estos Equinox tienen una carga de 4,2 kg de hidrógeno comprimido, que alimentan la pila de combustible. La autonomía es de 270 km, aunque puede aumentar mediante la frenada regenerativa. Su contaminación atmosférica es nula, sólo echan vapor de agua. Se pueden repostar en Washington DC, Nueva York y California. Los responsables de GM no esperaban acumular tanta experiencia con esta tecnología experimental, y los comentarios de los usuarios han sido muy útiles para mejorar el futuro producto e incluso el desarrollo del Chevrolet Volt/Opel Ampera. La viabilidad de estos vehículos está quedando fuera de duda.



**Figura 4.37** Flota de Chevrolet Equinox

- Opel/Vauxhall Zafira: pertenecientes a la generación conocida como Hydrogen3, sucesora del prototipo Hydrogen1 del año 2000. Cuenta con 200 unidades de célula de combustible conectadas en serie en el bloque de pila de combustible que



hay debajo del capó que producen la energía eléctrica. Estas células son las que se encargan de propulsar su motor eléctrico de 82 CV. El grupo motriz desarrolla un par máximo de 215 Nm y es capaz de alcanzar una velocidad máxima de 160 km/h. Además, la aceleración de 0 a 100 km/h se realiza en 16 segundos prácticamente en silencio.



**Figura 4.38** Hydrogen3

- GM Sequel: es un producto que incorpora todos los resultados de una intensa investigación realizada por General Motors, el mayor fabricante de automóviles de pila de combustible de los últimos años. Se trata de un espacioso vehículo que ha sido diseñado para conseguir las emisiones cero de la propulsión con hidrógeno. El espacio ganado se debe a la aplicación de la tecnología by-wire (por cable) para la dirección y el sistema de control de frenos y, además, también se utiliza para los depósitos de alta presión. Gracias a un incremento de potencia del 25% de la nueva generación del bloque de pila de combustible, el Sequel acelera de 0 a 100 km/h en menos de 10 segundos a la vez que emite únicamente vapor de agua. Además, cuenta con una autonomía de 480 kilómetros, lo que empieza a ser comparable a la de un vehículo propulsado de forma convencional. El módulo de propulsión de la pila de combustible del Sequel es mucho más simple y eficiente que el módulo del HydroGen3.



En un futuro, Opel pretende poner a la venta coches de hidrógeno basados en este prototipo, así como el Hydrogen3.



**Figura 4.39** GM Sequel

- Cadillac Provoq: General vehículo alimentado con pilas de hidrógeno, es el último ejemplo del sistema de propulsión E-Flex. Las pilas de combustible están localizadas debajo del capó. Recorre 483 kilómetros antes de repostar hidrógeno. El fabricante dijo que el prototipo puede recorrer 483 kilómetros antes de repostar hidrógeno. Este modelo tiene un par de tanques de hidrógeno debajo del suelo de la zona de carga capaces de almacenar 6 kilos del gas. Las pilas de combustible están localizadas debajo del capó. La batería de litio-ion puede almacenar hasta 9 kilovatios/hora de electricidad y proporcionar un pico máximo de 60 kilovatios. El vehículo también cuenta con un panel solar integrado en el techo para alimentar accesorios, como las luces interiores o el sistema de sonido.



**Figura 4.40** Cadillac Provoq

Además, otro síntoma del compromiso de esta firma con el vector hidrógeno es, por ejemplo, el desarrollo de un sistema casero para recargar vehículos de pila de combustible alimentada por hidrógeno, que podría estar disponible para 2011 y facilitaría la producción de coches de hidrógeno.

La unidad produciría hidrógeno a partir de la electricidad o la energía solar, mientras el vehículo está aparcado por la noche, y sería una pieza fundamental en la estrategia del fabricante de automóviles para producir de forma masiva vehículos de pila de combustible.

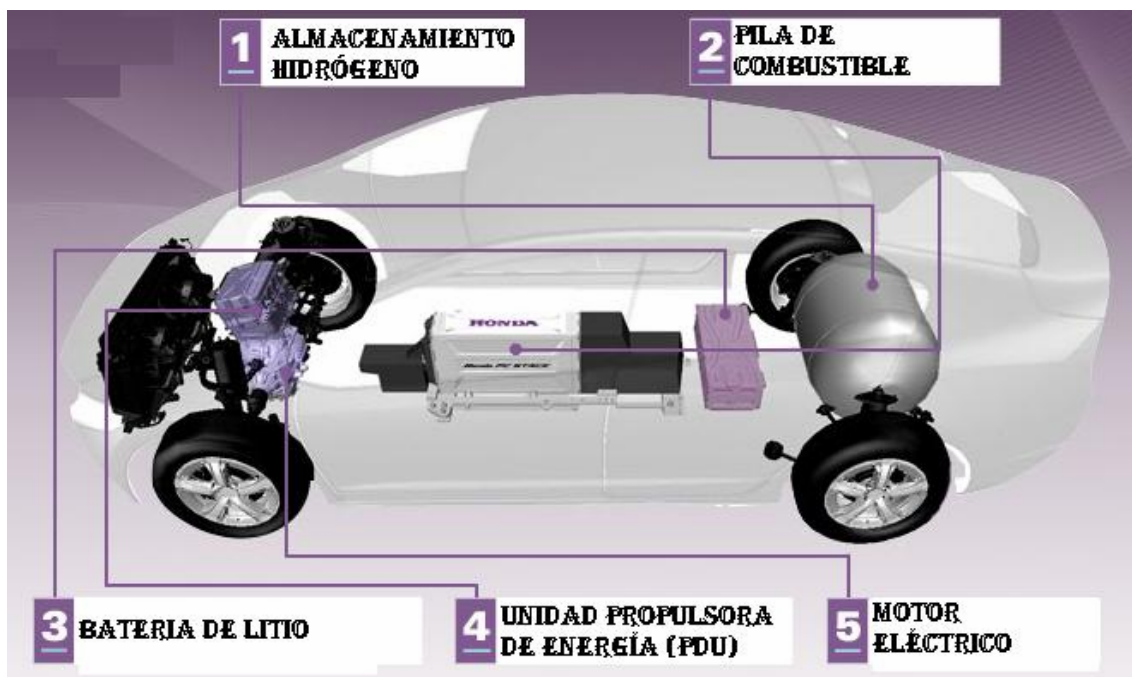
#### **4.5.2.1.2 Honda**

Esta compañía ha sido una de las pocas en difundir abiertamente y criticar duramente que el hecho de que se impulse más a la tecnología de la electricidad que a la tecnología del hidrógeno es debido a un aspecto meramente político.



Aun así, apuesta totalmente por el hidrógeno como medio factible de locomoción durante una etapa de unos 25 años mientras la cual se desarrollarían baterías que eliminasen de las mismas sus características menos deseables, como los altos tiempos de recarga, las bajas autonomías o el gran volumen y precio que poseen.

Lejos de una investigación en paralelo por medio de varios modelos de automóvil, Honda, primer fabricante de automóviles actual, centra sus esfuerzos en un único modelo, el Honda FCX Clarity, un vehículo eléctrico de pila de combustible. No hay que confundirse con él, es un automóvil eléctrico. La célula de combustible combina hidrógeno con oxígeno para generar electricidad que es almacenada en una batería de litio. La electricidad luego impulsa el motor eléctrico, que a su vez propulsa el vehículo. El agua es el único producto derivado del FCX Clarity FCEV.



**Figura 4.41** Esquema del Honda FCX Clarity FCEV

A continuación, se enumeran los pasos para conocer cada etapa del proceso.

- Tanque de hidrógeno: almacena el hidrógeno.
- Pila de celdas de combustible vertical (V-flow): se encarga de generar la electricidad.
- Batería de iones de litio: almacena electricidad.



- Unidad de propulsión de energía (PDU): se encarga de gestionar el flujo eléctrico.
- Motor de propulsión eléctrica: impulsa al vehículo.

Además, los avances en este modelo se ponen de manifiesto al compararlos con la anterior generación de Honda FCX Clarity, ya que es unos 200 kg menos pesado, tiene una proporción potencia-peso un 120 % mejor, el combustible rinde por tanto un 20 % más y, además, es un 45 % más compacto y un 10 % más eficiente en el uso de la energía.

Una de las más grandes revoluciones de Honda en esta área es su pila de células de combustible Vertical Flow, con un diseño más pequeño que permite una mejor eficacia en el apilamiento que se relaciona con más espacio para más personas y además ofrece una mayor estabilidad de voltaje de células y reduce la cantidad de calor generado. La gravedad también ayuda a drenar el exceso de agua.



**Figura 4.42** Honda FCX Clarity FCEV

Además, en su centro de investigación y desarrollo de Los Angeles, Honda ha presentado el prototipo de la segunda generación de su estación solar de hidrógeno, el elemento complementario de sus coches Fuel Cell capaz de recargar durante la noche los depósitos de los coches propulsados por célula de combustible como el Honda FCX



Clarity. Una estación de servicio doméstica que produce en 8 horas medio kilo de hidrógeno, cantidad suficiente para cubrir los desplazamientos cotidianos.

Mientras que la generación anterior necesitaba de una unidad de producción electrolítica y de un compresor separado para generar hidrógeno a alta presión, la nueva versión cuenta con la novedad de poder prescindir del elemento de compresión (el componente más grande y caro) consiguiendo un tamaño más reducido que permite integrarlo en un garaje normal y una mejora de rendimiento del 25%.

Mediante un nuevo electrolizador de alta presión diferencial, los ingenieros de Honda han podido eliminar por completo el compresor, toda una primicia tecnológica para un sistema de uso doméstico. Esta innovación reduce el tamaño de otros componentes clave para la nueva estación ofreciendo el sistema más compacto del mundo.

La Estación de hidrógeno solar de Honda, basada en placas solares de película fina de 6 kW fabricados por Honda Soltec Co. (filial de Honda dedicada al desarrollo y fabricación de células solares), presenta un doble beneficio: permite llenar el depósito del vehículo durante la noche sin necesidad de almacenar el hidrógeno y usando energía eléctrica nocturna y barata, mientras que durante el día genera electricidad fotovoltaica que se puede inyectar a la red eléctrica.

La estación Honda de hidrógeno solar, que en un principio era un elemento de serie destinado a ser vendido conjuntamente con cualquier Honda FCX Clarity, ha sido desarrollada para complementar una futura red pública de hidrogeneras de llenado rápido, de modo que las necesidades energéticas de los coches con célula de combustible quedan resueltas. Las hidrogeneras públicas servirían para llenar el depósito en unos pocos minutos, permitiendo afrontar sin problemas viajes largos; de forma más cotidiana, los dispositivos de producción doméstica como esta estación solar van enfocados a cubrir, a muy bajo coste, las necesidades de combustible para el uso diario.

Hay que añadir que es por proyectos como éste, que permitirían al usuario producir hidrógeno en su casa a un bajo coste y con una relación de calidad muy interesante, son los que ponen de manifiesto que el hidrógeno, como vector energético, puede constituir un paso histórico en la típica dependencia del usuario con las compañías energéticas.



**Figura 4.43** Estación Honda de hidrógeno solar

#### **4.5.2.1.3 Ford**

Pese a lo mucho que dependemos de ellos y que disfrutamos plenamente de la libertad que nos ofrecen, los vehículos (y, particularmente los todo terrenos) generan más desdén del necesario. Es por esto que algunas personas lo consideran como un uso desproporcionado de nuestros recursos naturales. Como respuesta, hemos sido testigos de un incremento gradual en la cantidad de híbridos, modelos alimentados por combustibles a base de maíz y, más recientemente, conceptos impulsados por hidrógeno. Uno de los ejemplos de vehículos impulsados por celdas de combustible de hidrógeno es el Ford Explorer, que, con 27000 kilómetros en su odómetro, ha demostrado ser viable en el mundo real. Este todo terreno puede recorrer 550 kilómetros por tanque, transportar seis pasajeros y, al igual que conceptos similares en desarrollo, tiene el potencial de modificar la relación entre los automóviles y el medio ambiente.





**Figura 4.44** Fuel Cell de Ford

El Explorer con celdas de combustible de Ford está basado en el modelo de producción para seis pasajeros de tracción en las cuatro ruedas que todos podemos comprar. Su nivel de autonomía requiere un tanque de almacenamiento de gran tamaño, uno que pueda albergar 10 kg de hidrógeno a 700 bares de presión. Los ingenieros le hicieron espacio al tanque colocándolo en el lugar generalmente reservado para la transmisión automática de seis velocidades tradicional del Explorer. La potencia proviene de una celda de combustible Ballard de 60 kilovatios y dos motores eléctricos dobles de 65 kilovatios respaldados por una batería híbrida de 50 kilovatios.





### Figura 4.45 Ford Explorer

Sin embargo, esta compañía en los últimos años está optando en investigar con más interés la vía de los motores de combustión interna de hidrógeno, de los cuales hablaremos más adelante una vez que los hayamos explicado.

#### 4.5.2.1.4 Nissan

Nissan no quiere quedarse atrás en el desarrollo de prototipos que puedan introducirse en el mercado una vez que se confirme el interés en el hidrógeno por parte de los consumidores. Así, ha desarrollado un prototipo, el Nissan X-Trail FCV, fruto del trabajo de la compañía desde 1996. Desde 2006 Nissan está realizando pruebas con este modelo en Japón y California, y pretende comercializar vehículos de hidrógeno en 2015. La tecnología es compartida con el Renault Scenic ZEV H<sub>2</sub>.

Las principales características del Nissan X-Trail FCV son las enumeradas a continuación.

- Utilización de una pila de células de combustible desarrollada por Nissan con una proporción volumen-potencia y peso-potencia de casi el doble de la unidad utilizada en el modelo del año 2003, la unidad de combustible propia de Nissan desarrolla 90 kW, 122 caballos de potencia, suficiente para alcanzar los 150 km/h.
- Cilindro de almacenamiento a alta presión de 70 MPa. Al doblar la presión a la cual se almacena el hidrógeno (35 MPa en el modelo 2003), la autonomía del FCV ha aumentado hasta los 500 kilómetros, 1,4 veces mejor que el modelo anterior.
- Batería compacta de iones de litio. Al adoptar la muy eficiente y reducida batería laminada de iones de litio en lugar de una célula cilíndrica convencional, se produce una mejora sustancial en la eficiencia del espacio interior.
- Mejoras en el rendimiento. El rendimiento y sentido práctico del Nissan FCV se han mejorado, lo que ha permitido pasar de una velocidad punta de 145 km/h a



150 km/h, pasar de una autonomía de 370 km (en la versión de 35 MPa) a 500 km, y conseguir más de 400 mm de espacio adicional para equipaje.

El desarrollo de la tecnología FCV se inició en 1996 y a gran escala en 2001 con el primer vehículo alimentado con hidrógeno denominado Xterra FCV, le siguieron dos modelos de Nissan X-Trail FCV hasta llegar al último desarrollado en 2005 también sobre la plataforma del todoterreno X-Trail que monta una pila de combustible desarrollada por Nissan.



**Figura 4.46** Nissan X-Trail FCV

#### **4.5.2.1.5 Genepax: el motor japonés que funciona sólo con agua**

El Genepax es un vehículo de célula de combustible y motor eléctrico. El agua por sí misma no genera energía, por tanto es de suponer que el Genepax lleva la estación productora de hidrógeno a bordo, ya que es capaz de separar el hidrógeno y el oxígeno del agua. Una vez obtenido el hidrógeno, éste alimenta las baterías del motor eléctrico.



La separación de los dos elementos se produce gracias unas membranas. Estas membranas están fabricadas de un material capaz de separar el hidrógeno y el oxígeno del agua mediante una reacción química. La empresa no ha desvelado de qué materiales se trata ni ha dado más detalles del sistema pero si afirma que se trata de materiales que ya conocíamos.

La autonomía es de 60 minutos a unos 80 km/h con un solo litro de agua. La eficiencia de este motor supera a cualquiera de los existentes en prototipos de hidrógeno, incluso de muchos que van a producirse en serie en breve tiempo. Además ni siquiera necesita agua destilada, incluso sirve el agua de mar. Parece que esta tecnología está muy avanzada y han estimado que cada unidad de este motor (no incluye el coche) costará unos 15.000 euros. Esperan producirlo en masa muy pronto. Ha habido ya demostraciones en directo del funcionamiento de un vehículo equipado con este motor, y el resultado es inmejorable.



**Figura 4.47** Genepax

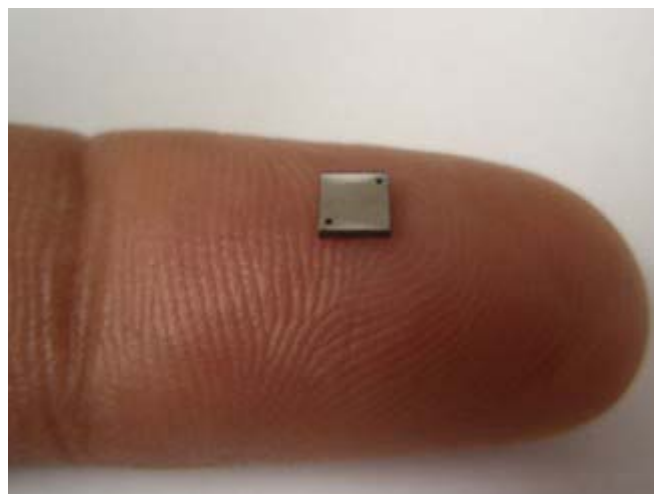


#### ***4.6. Aplicaciones portátiles***

Las aplicaciones portátiles son de las más prometedoras para la aplicación de la pila de combustible, especialmente las de baja temperatura. Se prevé que sean de los mercados en las que la penetración se logre primero, debido a las ventajas de este sistema (elevadas densidades de potencia y peso reducido) que favorecen mayores autonomías que los actuales sistemas basados en baterías. Por otra parte, el gran volumen del mercado que representarían sus aplicaciones más populares, como son ordenadores portátiles, teléfonos móviles, pequeños electrodomésticos, juguetes, etc., facilitan la reducción de precios.

En cuanto al sistema de suministro de combustible, éste puede ser en base a pequeños cartuchos de hidrógeno o a través de metanol líquido, de forma similar a como se cargan algunos mecheros, y significarían mejoras palpables en nuestra calidad de consumidor, al obtener, por ejemplo, autonomías de hasta un mes para teléfonos móviles.

El tamaño de la pila de combustible necesaria para estas aplicaciones no sería un problema, ya que existen en la actualidad pilas de combustible minúsculas. De hecho, la más pequeña del mundo, desarrollada por la Universidad de Illinois, mide apenas 3 milímetros.





**Figura 4.48** La pila de combustible más pequeña del mundo, desarrollada por la Universidad de Illinois

La Plataforma Tecnológica en Hidrógeno y Pilas de la UE tiene su propia visión del asunto, que podría resumirse en la siguiente tabla.

	Aplicaciones portátiles (para dispositivos electrónicos portátiles)	Generadores portátiles y pequeños mercados	Aplicaciones estacionarias (cogeneración CHP) por carretera	Aplicaciones de transporte
Unidades vendidas por año (proyección a 2020)	~ 250 millones	~ 100.000 (~ 1 GWe)	0,1 a 0,2 millones (2-4 GWe)	0,4 a 1,8 millones
Ventas acumuladas (proyección hasta 2020)	---	~ 600.000 (~ 6 GWe)	400.000 a 800.000 (8 a 16 GWe)	---
Situación del mercado en 2020	Establecido	Establecido	En crecimiento	En el umbral mercado en masa
Potencia media	15 W	10 kW	3 kW (micro CHP) 350 kW (CHP industrial)	
Coste	1-2 €/W	500 €/kW	2.000 €/kW (micro CHP) 1.000 a 1.500 €/kW (CHP industrial)	<100 €/kW (para 150.000 uds/año)

**Tabla 4.13** Previsiones de la UE para 2020 sobre la implantación de las pilas de combustible en Europa

#### ***4.7. Motores de combustión directa de hidrógeno***

El aprovechamiento del hidrógeno mediante pilas de combustible no es el único posible. Puesto que se trata de un combustible, otra alternativa es la transformación indirecta a través de su combustión, de modo que el calor producido sea aprovechado por un ciclo termodinámico para producir energía mecánica y posteriormente eléctrica mediante un alternador.

Si bien desde 1990 se dispone de prototipos de motores alternativos de combustión interna que queman hidrógeno, este uso directo, tanto en motores alternativos de combustión interna como en turbinas de gas, no está exento de



dificultades, las cuales tiene que ver con las emisiones. En efecto, si bien es cierto que la combustión de hidrógeno sólo produce vapor de agua, esto sólo es verdad si el comburente es oxígeno puro. Por el contrario, si como comburente se emplea aire atmosférico la presencia de nitrógeno crea problemas, pues a elevada temperatura se pueden formar NOx. Este problema, de sobra conocido en los motores alternativos, se ve incrementado en la combustión del hidrógeno debido a que la temperatura de combustión adiabática aumenta, lo que favorece la aparición de los NOx. Así pues, es preciso controlar la temperatura de la combustión, y sobre todo la permanencia de los humos a alta temperatura. Esto puede hacerse, como en los motores diésel, mediante refrigeración e incluso recirculando los gases de escape y aprovechando el calor de vaporización del agua para refrigerar la mezcla.

#### **4.7.1. Combustión de hidrógeno en motores alternativos**

El hidrógeno posee tres características que determinan su comportamiento en un motor alternativo y que son las siguientes si no tenemos en cuenta las turbinas de gas, el otro gran campo de la combustión directa.

- Los límites de inflamabilidad son tan amplios que casi cualquier proporción de aire/combustible produce una buena combustión.
- La elevada temperatura de auto-ignición impide el empleo de motores diésel, debiendo recurrir a los motores de encendido provocado.
- La elevada velocidad de la llama puede ser un inconveniente en los sistemas con baja presión de inyección debido a los problemas de detonación; por el contrario puede ser una ventaja en los sistemas de elevada presión de inyección.

En la combustión de hidrógeno en motores alternativos existen dos aproximaciones: la formación externa de la mezcla y la formación interna.

En la formación externa de la mezcla ésta se realiza fuera del cilindro, realizándose por tanto a presión similar a la ambiente. Debido a esta baja presión se produce el efecto antes mencionado del desplazamiento del aire por el gran volumen ocupado por el hidrógeno, lo que provoca pérdidas de potencia respecto a la operación con gasolina de entre el 15 y el 40%. Los procesos son similares a cuando se emplea



gasolina, siendo la relación de compresión del orden de 10. En cuanto a la respuesta, cuando se opera a carga parcial el comportamiento es suave, con un rendimiento elevado y sin excesiva presencia de NOx en los humos. Por el contrario, a plena carga ocurren problemas de detonación y se incrementa el contenido de NOx en los humos. La potencia cae respecto al motor de gasolina debido no sólo al desplazamiento del aire sino al empeoramiento de la combustión. Para arreglar estos problemas se recurre bien al empleo de recirculación de aire por el cilindro para reducir su temperatura o bien empleando hidrógeno comprimido de baja temperatura o incluso licuado para operar también a bajas temperaturas y retrasar así los problemas de detonación.

La formación interna de la mezcla aparentemente puede resolver los problemas del sistema de formación externa. En la formación interna la mezcla de hidrógeno y aire se realiza en el cilindro con las válvulas cerradas, a aproximadamente 100 bar. Esto presenta también serios problemas, tales como la necesidad de emplear hidrógeno licuado (si fuese comprimido por debajo de 100 bar no sería aprovechable), lo que obliga a hacer trabajar a los inyectores en condiciones criogénicas. Esto provoca que no existan prototipos que implanten esta tecnología. Como alternativa se plantea la formación interna de la mezcla a presión intermedia, es decir, durante la carrera de compresión pero antes de que se alcancen en el cilindro 10 bar. En esas condiciones los inyectores no están tan castigados, se puede recurrir a elevadas relaciones de compresión y con sobrealimentación la potencia se puede maximizar, pudiendo llegarse a obtener un 120% de la potencia lograda con gasolina. Desafortunadamente este esquema de moderada presión es más sensible que el de alta a los problemas de detonación, lo que llega a anular el incremento de potencia anterior.

A continuación, hablaremos de modelos de automóviles que utilizan motores alternativos de combustión de hidrógeno, una opción por la que han optado algunos fabricantes obteniendo resultados muy competitivos.

#### **4.7.1.1. Ford**

Esta compañía automovilística es otro claro ejemplo de cómo de claro lo tienen los principales fabricantes sobre la tecnología del hidrógeno y las posibilidades





que ofrece. Así, además de haber desarrollado múltiples prototipos vanguardistas con buenos resultados, Ford fabrica un motor de combustión interna de hidrógeno V10 que salió al mercado en el año 2006, enfocado a ser incluidos en autobuses estadounidenses modelo Ford E-450, intentando contribuir de esta manera a extender una futura red de repostaje de hidrógeno.



**Figura 4.49** Ford E-450

Uno de los hitos recientes de Ford en esta tecnología ha sido el desarrollar el primer motor Tri-Flex V10, es decir, un motor capaz de funcionar con tres combustibles diferentes: hidrógeno, etanol 85 y gasolina. Esta tecnología la ha integrado en un prototipo designado Ford F-250 Super Chief Concept, del cual se esperan alcanzar las 250.000 unidades en breve y así poder crear un clima de múltiples combustibles que permitan una transición al hidrógeno cómoda y gradual.



**Figura 4.50** Ford F-250 Super Chief Concept



**Figura 4.51** Motor Tri-Flex

Para el uso comercial en Europa, Ford ha sido el único fabricante que ha pensado en ofrecer una alternativa viable para este tipo de vehículo. Así, ha desarrollado la Ford Transit Roush a hidrógeno, con un motor de 2,3 litros y tres tanques de hidrógeno que le permiten alcanzar una autonomía que supera los 200 kilómetros.



**Figura 4.52** Ford Transit Roush

En el ámbito de los coches comerciales, Ford también ha dado mucho de qué hablar en los distintos salones internacionales. Un ejemplo muy claro es el modelo que desarrolló en el año 2005 sobre la base del Ford Focus C-MAX, denominado H2ICE. El Ford Focus C-MAX H2ICE cuenta con 3 tanques de hidrógeno, 2 en el maletero y uno en el piso, que almacenan en total 119 litros, que suponen 2.75 kilos de hidrógeno, que darían un rendimiento de 201kms. Supone un lindo prototipo ya que es un modelo que tiene y utiliza como base un motor de 2,3 litros, 4 cilindros y 110 caballos. Así mismo, este Ford Focus C-MAX H2ICE cuenta con una batería, la cual fue colocada en la parte trasera de los asientos, así como también sistemas eléctricos adicionales a la versión base, el conocido y popular Ford Focus. Además, viene con 2 refrigerantes internos y 2 reguladores de presión, los cuales, obviamente, reducen inicialmente la presión del gas por debajo de los 5.5 bares para inyectar el hidrógeno al motor.

El Ford Focus C-MAX H2ICE es un coche familiar en el que la constructora Ford nos quiere demostrar que el hidrógeno sí es viable como combustible, tan solo falta que las pocas estaciones de servicio que existen vean lo mismo y también se masifiquen.



**Figura 4.53** Ford Focus C-MAX H2ICE

La compañía Ford también está trabajando en la creación de estaciones de servicio para estos combustibles. Más precisamente en Gran Bretaña, Roush ya tiene preparada la infraestructura para construir varias estaciones de servicio, en donde ya se confirmó que cerca de ellas se encuentran los suministros de agua y electricidad que necesitan.

#### **4.6.1.2. BMW Hydrogen 7**

El modelo más representativo hoy en día que lleva un motor de combustión de hidrógeno es el BMW 750HL. El motor de combustión bivalente es el factor decisivo y revolucionario de este nuevo modelo. El potente motor se basa en el propulsor de doce cilindros de gasolina y 6.000 cc. Incluye el sistema VALVETRONIC de la serie 7 de BMW. El motor, que ofrece un elevado rendimiento, se caracteriza por la estabilidad de éste independientemente de que consuma gasolina o hidrógeno. Alterna de gasolina a hidrógeno con solo accionar un botón situado en el volante.



**Figura 4.54** BMW Hydrogen 7

La autonomía total es de unos 700 kilómetros, por lo que este coche de hidrógeno con motor bivalente tiene una autonomía incluso superior a la del BMW 760i, el modelo de gasolina. Esto significa que el conductor de un BMW Hydrogen 7 puede confiar en una movilidad ilimitada, ya que puede recorrer muchos kilómetros hasta encontrar la siguiente estación de servicio con surtidor de hidrógeno.

Funcionando con gasolina, el motor es de inyección directa. Funcionando con hidrógeno, la mezcla se obtiene en el colector de admisión. Para conseguirlo se desarrollaron unos inyectores, cuya construcción e integración significaron un importante reto para los expertos en desarrollo de motores. Los inyectores de hidrógeno gaseoso no solamente son más grandes que los inyectores de gasolina convencionales, sino que también funcionan dentro de un margen de caudal bastante mayor. Ésto significa que funcionan con diversas presiones del sistema y, al mismo tiempo, varían la duración de la inyección del gas de hidrógeno. En centésimas de segundo, siempre proporcionan la cantidad exacta y apropiada para mezclarla con el aire aspirado.



El proceso de combustión del hidrógeno es diez veces más rápido que en el caso de combustibles convencionales. La unidad de control del propulsor de combustión bivalente incluye funciones específicas. Los ingenieros recurrieron al sistema VALVETRONIC de regulación continua y plenamente variable de las válvulas, un sistema desarrollado en exclusiva por BMW, y al sistema de regulación de los árboles de levas doble-vanos, para optimizar la operación de combustión del hidrógeno. Con ellos, el cambio de carga y los ciclos de inyección pudieron adaptarse específicamente a las características de la mezcla de hidrógeno y aire.

El depósito de hidrógeno del BMW Hydrogen 7 tiene dos paredes. En el espacio entre estas dos paredes hay varias capas de láminas de aluminio y de fibra de vidrio, que tienen la función de reducir la entrada de calor. El considerable efecto aislante del depósito se obtiene, además, mediante el vacío que se genera entre las dos paredes. De esta manera se evita cualquier transmisión de calor a través del aire.

El depósito interior está sujeto a la pared exterior del depósito mediante cintas de baja conducción térmica de material sintético reforzado con fibra de carbono.



**Figura 4.55** Depósito del BMW Hydrogen 7

Este aislamiento corresponde al rendimiento aislante que tiene una capa de Porexpan de 17 metros evitando que se caliente el depósito. Un simple ejemplo podría ser el hecho de que si se vertiese café caliente en el depósito, tendrían que transcurrir



unos 80 días hasta que la temperatura del café permitiese beberlo. Del mismo modo se mantiene el nivel de frío.

El sistema de aislamiento altamente eficiente, permite que el hidrógeno líquido se mantenga durante mucho tiempo a una temperatura constante de aproximadamente 250°C, estando sometido a una presión de tres a cinco bares. Ello significa que la entrada de calor, que provoca la evaporación del hidrógeno, es mínima.

Al ser un automóvil de hidrógeno, el chasis y la carrocería han sufrido cambios, muchos de ellos enfocados a mejoras de seguridad y confort.

Los neumáticos para llantas de 18 pulgadas son tipo runflat (pueden seguir rodando aunque haya un pinchazo), sin importar si se trata de neumáticos para el verano o para el invierno. De esta manera siempre se puede llegar hasta el siguiente taller, aunque la pérdida de presión sea total.

El sistema de control de la presión de los neumáticos (RDC, según las siglas en alemán), ofrecido por primera vez en el mercado europeo, se encarga de controlar los neumáticos de modo permanente. Los sensores del sistema RDC están integrados en las válvulas de las cuatro ruedas y detectan cualquier cambio de la presión en función de la presión nominal correcta. De esta manera es posible evitar el peligro que puede significar una pérdida de presión, ya que el sistema también detecta una pérdida lenta y paulatina.

El montaje de los componentes adicionales en la parte posterior del coche supuso un nuevo reglaje en los sistemas de amortiguación y suspensión del BMW Hydrogen 7. A pesar del mayor peso sobre el eje posterior, fue posible conseguir una solución óptima en términos de estabilidad dinámica y confort. Adicionalmente, el BMW Hydrogen 7 está equipado de serie con el sistema electrónico Adaptive Drive con compensación de inclinaciones y regulación ajustable de la amortiguación, especialmente adaptado.

También fue necesario hacer algunas modificaciones específicas en la carrocería del BMW Hydrogen 7 para compensar el aumento de peso del conjunto propulsor y, además, con el fin de cumplir con todos los criterios de seguridad pasiva. Con el uso de material sintético reforzado por fibras de carbono se obtiene una mayor rigidez y el aumento de peso es mínimo. En el caso del BMW Hydrogen 7 se utiliza un sistema combinado de material sintético reforzado y de acero, especialmente



desarrollado para este modelo. Los marcos laterales de ambos lados son de plástico reforzado con fibra de carbono, por lo que la jaula del habitáculo adquiere una rigidez adicional.

El capó también ha sido modificado y salta más a la vista por sus nervios más marcados. Este cambio de la forma del capó fue necesario porque el motor de doce cilindros es algo más alto que el motor original. Al mismo tiempo, así resulta evidente que se trata de un automóvil que tiene una fuente de energía diferente.

Debido a la ubicación del depósito de hidrógeno debajo de la bandeja posterior y detrás del asiento trasero, fue necesario cambiar el diseño del fondo del habitáculo. Por ello, el maletero tiene un volumen menor.

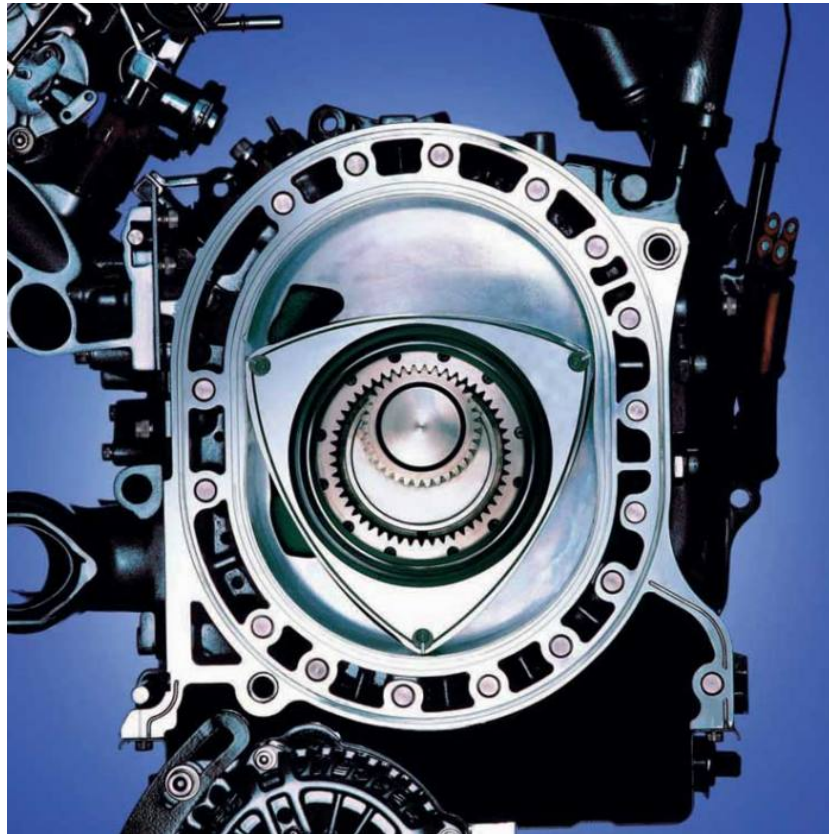
Por razones técnicas, también el apoyabrazos central de los asientos posteriores está montado fijamente, lo que significa que el BMW Hydrogen 7 está homologado para cuatro personas. La banqueta posterior se ha adelantado aproximadamente 115mm. en comparación con la banqueta de la versión larga del BMW Serie 7, pero sigue estando unos 25mm. más atrás que la versión de la berlina con distancia normal entre ejes.

Tras anunciar la salida al mercado de su modelo BMW Hydrogen 7 para el año 2007, se pusieron en venta un número limitado de automóviles que aunque sean fabricados en Europa irán destinados para su venta en los Estados Unidos, constituyendo hoy en día el único modelo de automóvil propulsado por hidrógeno a la venta.

#### **4.6.1.3. Mazda**

El modelo diseñado por Mazda es el RX-8 Renesis que incorpora un motor rotativo Wankel alimentado con hidrógeno. Los motores rotativos se adaptan mejor al uso de hidrógeno que los convencionales de cilindros en línea. Este modelo diseñado por Mazda también dispone de un motor bivalente que funciona con gasolina o con hidrógeno solo con el accionamiento de un botón.





**Figura 4.56** Motor Wankel

La potencia del motor cuando funciona con hidrógeno se ve drásticamente mermada. De 207CV que desarrolla con gasolina, desciende a 109.

Las modificaciones no son muchas. La principal es la instalación en el comportamiento de equipajes, que por tanto queda anulado, de una bombona con capacidad para 110 litros de hidrógeno comprimido. De momento, la presión a la cual se mantiene el hidrógeno comprimido es de 350 bares, por ser ésta la presión a la cual se suministra en las estaciones de repostaje en Japón. Esta presión subirá, dado que en Europa se comienza a ofrecer también a 700 bares.

El Renesis presenta algunos problemas de autonomía ya que con la capacidad de este depósito de hidrógeno y la presión del tanque el coche tiene una autonomía de unos 100 kilómetros, a los que hay que añadir los 550 kilómetros que proporcionan los 61 litros del depósito de gasolina, inalterado respecto a la versión normal del RX8. A lo largo de los 100 kilómetros que se recorren con hidrógeno, el coche no emite dióxido de



carbono (CO<sub>2</sub>) y sólo un mínimo óxido nitroso (NO<sub>x</sub>), aparentemente fácil de eliminar, y de monóxido de carbono (CO).

Otra modificación es la toma para llenar la bombona de hidrógeno comprimido que lleva el coche en el lado derecho, operación que resulta más lenta que la de repostar gasolina (cinco minutos). Todo esto supone un incremento de peso de 130 kilogramos. Para no incrementar el precio del vehículo se ha renunciado a materiales de origen orgánico para los interiores, pese a que se habían utilizado en el primer prototipo. Lo único que sí se ha hecho ha sido montar neumáticos ecológicos, de baja resistencia a la rodadura.

Si se desea pasar de gasolina a hidrógeno, hay que detener el coche, aunque no parar el motor, y realizar el cambio. No es que existan dificultades técnicas, sino que Mazda considera peligroso dar muchas posibilidades de cambio al conductor mientras el coche está en marcha porque podría hacerle perder atención a la conducción.

Lo que se nota al funcionar con hidrógeno es la pérdida de fuerza del motor y, sobre todo, el cambio de su sonido. Pasa a ser similar al de un motor convencional cuando, por funcionar con gasolina de muy bajo octanaje, se decía que picaba bielas. Evidentemente en un motor rotativo no hay bielas y el ruido se produce a causa de la mayor velocidad de combustión del hidrógeno respecto a la gasolina.

Cuando finalmente se decide pasar de hidrógeno a gasolina la sensación que se tiene es similar a la que se tendría cuando en un coche normal, en el que por algún fallo de la electrónica, el sistema de inyección pasa a funcionar al mínimo, de pronto vuelve a funcionar bien.

Mazda considera que aún hay que hacer bastantes cambios, como combinar el propulsor hidrógeno-gasolina con una tecnología híbrida que permita utilizar la recuperación de energía en retención del motor y frenado para impulsar el coche con lo que su autonomía se podría multiplicar por 2,5. Además, siempre quedaría la posibilidad de seguir el camino gracias a la gasolina.

El modelo de Mazda, el Renesis RX-8 está ya a la venta, pero hay escasos ejemplares ya que el automóvil en sí aún tendrá que sufrir alguna modificación, ya que la potencia se ve muy alterada por el uso del hidrógeno y la autonomía es poca.



**Figura 4.57** Mazda RX-8

#### **4.7.2. Combustión de hidrógeno en turbinas de gas**

Si bien la elevada temperatura de combustión del hidrógeno puede provocar problemas de emisiones de NO<sub>x</sub>, no es menos cierto que su amplio rango de inflamabilidad contribuye a estabilizar la llama, permitiendo el uso de mezclas ultrapobres premezcladas. En el Sandia National Laboratory de California sostienen que las mezclas de hidrógeno con hidrocarburos mejoran la estabilidad de la combustión durante la combustión con mezclas pobres, permitiendo reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>.

El empleo de estas mezclas de hidrógeno con hidrocarburos y otros gases de bajo poder calorífico surge de manera natural en las centrales de gasificación de carbón integrada en ciclo combinado (GICC). El gas de síntesis producido a partir de la gasificación del carbón básicamente es una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y otros, donde la cantidad de hidrógeno no excede del 30% en volumen. Así, por ejemplo, en la central de ELCOGAS (Puertollano, España) se logran unas emisiones mucho más bajas que con otras tecnologías fósiles.



**Figura 4.58** Central de ELCOGAS en Puertollano, España

Otro aspecto importante de las centrales GICC, como ya se comentó en los procedimientos de obtención de hidrógeno, es que si se les dota de captura de  $\text{CO}_2$  constituyen una vía limpia de producción de hidrógeno, que puede ser alternada con la producción eléctrica.

De lo anterior se deduce que, hoy por hoy, el empleo de hidrógeno en turbinas de gas pasa por su uso en mezclas de gases, cuya principal ventaja es la reducción de emisiones al permitir el empleo de mezclas pobres. El empleo exclusivo de hidrógeno como combustible no parece, con la tecnología actual, un camino viable.



# 5

## SEGURIDAD

### *5.1. Comportamiento básico de Seguridad: Prevención, Control de Riesgos y Recomendaciones*

Como se ha comentado en unidades anteriores, el hidrógeno gaseoso es inflamable, no es tóxico y no es corrosivo. Es incoloro, inodoro e insípido y no es respirable (es, pues, asfixiante).

El hidrógeno posee una alta flotabilidad y una mayor difusividad en otros gases. Es 14 veces menos denso que el aire, lo que le convierte en el más ligero de todos los gases. El hidrógeno gaseoso se dispersa rápidamente y forma con el aire mezclas inflamables. En una atmósfera no cerrada, estas mezclas se diluyen rápidamente hasta concentraciones inferiores al límite inferior de inflamabilidad.

La baja viscosidad del hidrógeno, junto a su pequeño tamaño, es la razón principal para explicar la probabilidad de que se produzcan fugas de hidrógeno en materiales porosos, juntas y sellos.

El hidrógeno, en sí mismo en masa, no inicia una reacción química cuando se expone a una fuente de ignición. Para que suceda la combustión, el hidrógeno necesita mezclarse con cantidades suficientes de oxidante para formar una mezcla inflamable. La mezcla óptima, o también llamada estequiométrica, contiene las cantidades exactas de reactantes de forma que toda la cantidad de combustible y de oxidante de los reactantes se puede consumir completamente resultando únicamente los productos de la combustión y calor.

Los límites de inflamabilidad son un medio práctico para expresar los rangos de composición de la mezcla de combustible y oxidante capaces de realizar la combustión.

Los límites de inflamabilidad para el hidrógeno en el aire en condiciones ambientales varían entre el 4 % y el 75 % en volumen. En comparación con otros



combustibles más comunes, como la gasolina (entre el 1 % y 8 %) y metano (5 % y 15 %), este es un rango muy amplio.

En primer lugar se van a nombrar una serie de pautas generales relativas a seguridad que se deben tener siempre presentes.

- Utilizar en lugares bien ventilados.
- Disponer de buenas conexiones de la instalación a las tomas de tierra eléctricas.
- Disponer de sensores en zonas críticas.
- Utilizar nitrógeno para inertizar en casos de emergencia.
- Seguir las indicaciones de la regulación específica, los fabricantes y suministradores.

### **5.1.1. Mitigación de riesgos de diseño**

El diseño del dispositivo de seguridad incluye medidas tales como sistemas redundantes de seguridad, como dispositivos de alivio de presión, refuerzos en los sistemas y componentes críticos, posición a prueba de fallos en el diseño de válvulas y componentes similares.

Esto pone en alerta al usuario en caso de alguna condición anormal en el funcionamiento o funcionamiento defectuoso, así como en caso de fallo. Tales dispositivos deberían permitir al personal tiempo adecuado para responder al suceso.

#### **5.1.1.1. Fragilización y ataque por hidrógeno**

Los materiales utilizados en recipientes u otros componentes pueden experimentar una pérdida significativa de su resistencia estructural cuando se exponen al hidrógeno. Este fenómeno se conoce como fragilización por hidrógeno y tiene lugar cuando el hidrógeno o compuestos de hidrógeno penetran en la estructura de red del material.



A nivel atómico, para que se dé la fragilización, las moléculas de hidrógeno se deben disociar primero en átomos antes de que se puedan difundir en la estructura del metal. A temperaturas cercanas a la ambiente, un número considerable de materiales metálicos son susceptibles de la fragilización por hidrógeno, en particular aquellos con una estructura de red cúbica centrada, definida como una red en la que cristalizan los metales.

Concretamente, este es un problema particular para muchos aceros ferríticos si se someten a tensión mecánica.

En general, para reducir la susceptibilidad a la fragilización del hidrógeno se realiza lo siguiente en cuanto a materiales se refiere.

- Utilizar aceros inoxidables austeníticos, son los que contienen más de un 7 % de níquel, ya que tienen una estructura metalográfica en estado recocido, formada básicamente por austenita y de aquí adquieren el nombre. El contenido de Cromo varía de 16 a 28 %, el de Níquel de 3,5 a 22 % y el de Molibdeno de 1,5 a 6 % que, en general, son menos susceptibles a la fragilización por hidrógeno.
- Utilizar métodos de ensayo especificados en la Norma ISO 11114-4 para escoger el material metálico resistente a la fragilización del hidrógeno.
- Utilizar aceros de baja aleación que contengan estabilizadores del carbono para reducir la reactividad del carbono con el hidrógeno absorbido.

### **5.1.1.2. Materiales no metálicos**

La mayoría de los elastómeros no causan problemas al contacto con el hidrógeno, sin embargo el hidrógeno puede difundir a través de estos materiales mucho más fácilmente que a través de metales.

Las cantidades generalmente no son suficientes para crear mezclas inflamables fuera del recipiente, pero sí pueden causar por vacío pérdidas de gas durante bastante tiempo, o estropear el aislamiento.



Se debe de tener cuidado en la selección de materiales orgánicos utilizados como sellantes, cuando estén sometidos a condiciones de servicio con hidrógeno a alta presión.

La permeación del hidrógeno a través de estos materiales en un período largo de tiempo, seguido de una rápida despresurización, puede provocar un fallo mecánico o la fragmentación de las juntas.

### **5.1.2. Consideraciones de limpieza**

Una limpieza efectiva debería eliminar la grasa, aceites y otros materiales orgánicos, así como, partículas de cal, moho, suciedad, salpicaduras de soldadura, y restos de fundente de soldadura.

La compatibilidad de un agente de limpieza con todos los materiales de construcción se debería establecer antes de su uso.

Los métodos de limpieza comunes incluyen vapor o limpieza con agua caliente, desincrustación mecánica, desengrasado por vapor, desengrasado con disolventes (lavado), desengrasado con detergentes (lavado alcalino), limpieza con ácido (decapado superficial), y purgado.

### **5.1.3. Almacenamiento y utilización de botellas de gases comprimidos**

El Reglamento de Almacenamiento de Productos Químicos, que más adelante se pasará explicar, en su Instrucción Técnica Complementaria nº 5 establece las normas de almacenamiento generales para las botellas de gases comprimidos.

Como se ha visto en temas anteriores, el Hidrógeno se puede almacenar en diferentes estados y presiones, concretamente el artículo 7 de la ITC-MIE-APQ-5 establece las normas relativas a la utilización de botellas de gases a presión. A continuación se nombran algunas de las medidas de seguridad a seguir.





- El usuario es responsable del manejo de las botellas y del buen estado y mantenimiento de los accesorios necesarios para su utilización, así como del correcto empleo del gas que contienen.
- Antes de poner en servicio cualquier botella deberá eliminarse todo lo que dificulte su identificación y se leerán las etiquetas y marcas existentes en aquella.
- Si el contenido de una botella no está identificado, deberá devolverse a su proveedor sin utilizarla.
- Las botellas deben ser manejadas sólo por personas experimentadas y previamente informadas, debiendo existir en los lugares de utilización las instrucciones oportunas.
- Los acoplamientos para la conexión del regulador a la válvula de la botella deben ser los reglamentados en la ITC-MIE-AP-7 del Reglamento de Aparatos a Presión.
- Las botellas no se situarán, para su uso, en locales subterráneos o en lugares con comunicación directa con sótanos, y en general en todos aquellos donde no exista una ventilación adecuada, excepto cuando se trate únicamente de botellas de aire.
- Antes de usar una botella hay que asegurarse que esté bien sujeta para evitar su caída.
- El protector (sombbrero, caperuza, etc.) móvil de la válvula debe estar acoplado a la botella hasta el momento de su utilización.
- La válvula debe estar siempre cerrada, excepto cuando se emplee el gas, en cuyo momento deberá estar completamente abierta.
- Si existe peligro de que la botella pueda contaminarse por retroceso de otros gases o líquidos, deberá disponerse de una válvula o dispositivo de retención adecuado.
- En los procesos de combustión en los que se empleen gases inflamables y/o comburentes, debe acoplarse como mínimo a la salida de cada manorreductor, un sistema antirretroceso de llama adecuado a la instalación.
- Todos los equipos, canalizaciones y accesorios (manorreductores, manómetros, válvulas antirretorno, mangueras, etc.) deberán ser los adecuados para la presión y el gas a utilizar en cada aplicación.



- Hay que asegurarse que los acoplamientos en las conexiones del regulador con la válvula de la botella sean coincidentes. No se forzarán nunca las conexiones que no ajusten bien, ni se utilizarán piezas intermedias, salvo las aprobadas por el fabricante del gas.

- El gas contenido en la botella se utilizará siempre a través de un medio de regulación de presión adecuado.

- Los reguladores, medidores, mangueras y otros aparatos destinados a usarse con un gas en particular o un grupo de gases, no deben ser empleados en botellas conteniendo otros gases.

- Después de conectar el regulador, y antes de abrir la válvula de la botella, se comprobará que el tornillo de regulación del manorreductor está completamente aflojado. Esta precaución debe asimismo tenerse en cuenta en las interrupciones de trabajo o en el cambio de botella.

- La válvula de la botella se abrirá siempre lentamente. La salida de la misma se colocará en sentido contrario a la posición del operador y nunca en dirección a otras personas. No se emplearán otras herramientas diferentes a las facilitadas o aconsejadas por el proveedor.

- Se evitará el uso de herramientas sobre las válvulas equipadas con volante manual. Si las válvulas presentan dificultad para su apertura o cierre, o están agarrotadas, se pedirán instrucciones al proveedor.

- Se evitará la salida de caudales de la botella superiores a los prescritos por el proveedor.

- Las botellas no se conectarán nunca a un circuito eléctrico.

- Las botellas se mantendrán alejadas de cualquier fuente de calor, hornos, etc.

- Se evitará todo contacto de botellas, válvulas, reguladores, mangueras e instalaciones anexas con aceites, grasas y otros productos combustibles, ya que los aceites y ciertos gases como el oxígeno, protóxido de nitrógeno, etc., pueden combinarse, dando lugar a una violenta explosión.

- Los protectores de las válvulas no se utilizarán como recipientes para contener sustancia alguna.



- Antes de desconectar el dispositivo de regulación de las botellas, se cerrará su válvula y se eliminará la presión del dispositivo de regulación. Tan pronto la botella esté vacía se cerrará la válvula y se colocará el protector de la misma.
- Se prohíbe terminantemente desmontar las válvulas, dado el peligro que ello implica.
- Se prohíbe pasar gases de una botella a otra por personal no cualificado, y nunca en centros sanitarios.
- No se emplearán nunca botellas como rodillos, soporte o cualquier otro propósito que no sea el de almacenar gases.
- Se prohíbe terminantemente soldar piezas en las botellas, ya que ello elimina totalmente el tratamiento térmico del material de las mismas, creando una zona de gran fragilidad y dando lugar en muchos casos a la aparición de grietas.
- Se recomienda para la manipulación de botellas el uso de calzado de seguridad y guantes adecuados.

#### 5.1.4. Ficha de seguridad del hidrógeno

### HOJA DE SEGURIDAD DEL MATERIAL (MSDS) HIDROGENO

<b>PRODUCTO</b> Hidrógeno	<b>CAS</b> 133-74-0 <b>DOT. N°</b> UN 1049 <b>Ficha de intervención:</b> N° 04
<b>NOMBRE COMERCIAL Y SINONIMOS</b> Hidrógeno comprimido, Gas de agua, Hidrógeno Normal	<b>Clase de riesgo:</b> División 2.1
<b>NOMENCLATURA QUIMICA Y SINONIMOS</b> Hidrógeno	<b>Fórmula:</b> H <sub>2</sub>
<b>FECHA DE EMISION Y REVISIONES</b> Revisado en Marzo de 1991	<b>Familia Química:</b> Gas inorgánico inflamable



#### INFORME SOBRE RIESGO PARA LA SALUD

<b>CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE PONDERADA EN EL TIEMPO (CMP-CPT):</b> El hidrógeno está definido como un asfixiante simple. "F". El contenido mínimo de oxígeno debe ser del 18% molar, a presión atmosférica normal equivalente a una presión parcial de ( $pO_2 > 135$ torr.) (ACGIH 1990 - 1991) OSHA 1989 no tiene listado el TWA. Ley 19587 Dec. Reg. 351/79 Anexo III Cap. 9 Art. 61 "Contaminación Ambiental".
<b>SINTOMAS DE EXPOSICIÓN:</b> Altas concentraciones de hidrógeno de modo tal que impidan un adecuado suministro de oxígeno a los pulmones causa mareos, respiración profunda debido a la falta de aire, posibles náuseas y eventual pérdida de conocimiento.
<b>CARACTERÍSTICAS TOXICAS:</b> El hidrógeno es inactivo biológicamente y principalmente no tóxico, de esta manera su principal propiedad es la de impedir un adecuado suministro de oxígeno a los pulmones.  El hidrógeno no está listado en el IARC, NTP, o por OSHA como carcinogénico o potencial carcinogénico.  Las personas enfermas, cuya afección podría verse agravada, por la exposición al hidrógeno no deben ser autorizadas a trabajar o manipular este producto.

<b>TRATAMIENTO DE PRIMEROS AUXILIOS - RECOMENDACIONES</b> <b>UNA RÁPIDA ATENCIÓN MÉDICA ES OBLIGATORIA EN TODOS LOS CASOS DE SOBRE EXPOSICIÓN AL HIDRÓGENO. EL PERSONAL DE RESCATE DEBE ESTAR EQUIPADO CON EQUIPOS DE RESPIRACIÓN AUTÓNOMA Y RECONOCER LOS RIESGOS DE FUEGO Y EXPLOSIÓN.</b> Inhalación: Si la persona está consciente, deberá ser trasladada fuera del área contaminada para inhalar aire fresco. Retirarla rápido, del área contaminada es lo más importante. Si la víctima estuviera inconsciente, se le deberá trasladar a un área descontaminada, brindar ayuda respiratoria y suplemento de oxígeno. El tratamiento posterior será de soporte y continuará según los síntomas.
--

<b>MEZCLAS PELIGROSAS CON OTROS LÍQUIDOS, SÓLIDOS O GASES</b> Forma mezclas explosivas o inflamables con la mayoría de los oxidantes, (oxígeno, cloro, flúor etc.) Es inflamable en aire, en un amplio rango.
---

#### DATOS FÍSICOS

<b>PUNTO DE EBULLICIÓN:</b> -423 °F (-252.8 °C)	<b>DENSIDAD LÍQUIDA EN EL PUNTO DE EBULLICIÓN</b> 4.43 lb/ft <sup>3</sup> (70.96 kg/m <sup>3</sup> )
<b>PRESIÓN DE VAPOR a 70° F (21.1°C)</b> Encima de la temp. crítica de -399.8°F (-239.9°C)	<b>DENSIDAD GASEOSA A 70° F (21.1°C), 1 atm</b> 0.0416 lb/ft <sup>3</sup> (0.6670 kg/m <sup>3</sup> )
<b>% de Evaporación</b> N/A	<b>PUNTO DE CONGELACION</b> -434.8 °F (-259.2 °C)
<b>SOLUBILIDAD EN AGUA</b> Muy pequeña	<b>GRAVEDAD ESPECÍFICA (AIRE=1) a 70°F (21.1°C)</b> 0.09
<b>APARIENCIA Y OLOR:</b> Gas incoloro e inodoro.	

#### INFORMACION SOBRE RIESGOS DE FUEGO Y EXPLOSIÓN

<b>PUNTO DE INFLAMACION</b> Método empleado Gas	<b>TEMPERATURA DE AUTO INGNICIÓN</b> 1058 °F (570 °C)	<b>LÍMITE DE INFLAMABILIDAD</b> % EN Volumen LEL:4 UEL: 74.5
<b>MEDIO DE EXTINCIÓN</b> Dióxido de carbono, polvo químico, agua		<b>CLASIFICACION ELÉCTRICA</b> Clase 1, Grupo B
<b>PROCEDIMIENTOS ESPECIALES PARA COMBATIR EL FUEGO</b> Si es posible, detenga el flujo de metano. Emplee niebla de agua, para enfriar los cilindros que se encuentren en las proximidades. El hidrógeno quema con una llama casi invisible de radiación térmica relativamente baja		
<b>RIESGOS INUSUALES DE FUEGO Y EXPLOSIÓN</b> El hidrógeno es muy liviano y se difunde muy rápidamente en el aire. Si al extinguirse la llama, el flujo de gas continúa, aumentar la ventilación para prevenir el peligro de explosión, particularmente en las partes superiores de los edificios o cobertizos donde el gas podría "acumularse".		



#### INFORMACION SOBRE REACTIVIDAD

ESTABILIDAD		CONDICIONES QUE SE DEBEN EVITAR
Inestable	---	N/A
Estable	X	
INCOMPATIBILIDAD (MATERIALES QUE SE DEBEN EVITAR)		
Oxidantes		
PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN RIESGOSA		
Ninguna		
POLIMERIZACION RIESGOSA		CONDICIONES QUE SE DEBEN EVITAR
Puede Ocurrir	----	N/A
No puede Ocurrir	X	

#### PROCEDIMIENTOS EN CASO DE DERRAMES O PERDIDAS

**MEDIDAS A TOMAR EN CASO QUE SE PRODUZCAN DERRAMES O PERDIDAS**  
Evacuar al personal que se encuentre dentro del área afectada. Utilizar equipos de protección adecuados. Si la pérdida se produjera en el equipo del usuario, se deberá efectuar el purgado de la cañería con un gas inerte, antes de intentar reparaciones. Si la pérdida se encontrara en la válvula del container o del cilindro, contactar a su proveedor más cercano o telefonar al Departamento Técnico de AGA.

**PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR PRODUCTO RESIDUAL:**  
No intente eliminar el producto residual o remanente de uso. Devuélvalos al proveedor dentro de su container o cilindro de carga adecuadamente etiquetados, con los cierres de las válvulas de salida bien asegurados y las tapas de protección de válvulas colocadas en su lugar. En caso de ayuda, para eliminación de producto residual de emergencia, contacte a su proveedor mas cercano o llame al Departamento técnico de AGA S.A.

#### INFORMACION SOBRE PROTECCION ESPECIAL

<b>PROTECCION RESPIRATORIA:</b> Para casos de emergencia debe hallarse una línea de presión positiva de aire con máscara, o equipo de respiración autónoma	
<b>VENTILACION</b> Campana de ventilación forzada	<b>VENTEO DEL LOCAL:</b> Para prevenir la acumulación encima del LEL <b>MECANICA:</b> Conforme a los códigos de electricidad
<b>GUANTES DE PROTECCION:</b> Plástico o goma	
<b>PROTECCION OCULAR:</b> Anteojos de seguridad o antiparras	
<b>OTROS MATERIALES DE PROTECCION:</b> Zapatos de seguridad, ducha de seguridad, lava ojos.	

#### PRECAUCIONES ESPECIALES

<b>ETIQUETADO:</b> Nombre: Hidrógeno, comprimido Etiqueta de embarque: Gas inflamable		Clase de Riesgo DOT : División 2.1 I.D. N° : UN: 1049
<b>ALMACENAJE:</b> Proteger los cilindros de cualquier daño físico. Almacenar en un área fresca, seca, bien ventilada, lejos de los lugares de tráfico vehicular y de las salidas de emergencia. No permitir, que en el lugar de almacenaje la temperatura exceda 125°F (52°C). Los cilindros serán colocados parados y bien asegurados para evitar que se caigan o se golpeen. Se deben separar los cilindros llenos de los vacíos. Utilizar un sistema de inventario con fecha de ingreso y egreso de las unidades para evitar que cilindros llenos queden almacenados durante períodos excesivamente largos. Coloque carteles en el área de almacenaje con la leyenda NO FUMAR o el símbolo de LLAMAS ABIERTAS. No deben encontrarse fuentes de ignición en el área de almacenaje o uso. Para información adicional sobre recomendaciones de almacenaje, consulte los boletines de Compressed Gas Association P-1, P-14, G-5 y Safety Bulletin SB-2.		



<p><b>MANIPULEO:</b> Utilizar solamente en áreas muy bien ventiladas. Las tapas protectoras de las válvulas deben estar colocadas, a menos que el cilindro posea caño de salida desde la válvula al punto de uso. No arrastrar, deslizar o hacer rodar los cilindros, sino utilizar autoelevadores o zorras para desplazarlos. Utilizar un regulador reductor de presión cuando se conectan los cilindros a una presión menor (&lt; 3000 psig) cañerías o sistemas. De ninguna manera se deben calentar los cilindros para incrementar su velocidad de descarga. Utilizar una válvula de control o de retención para evitar riesgos de retroceso de flujo al interior del cilindro.</p> <p>Para información adicional sobre recomendaciones de manipuleo, consulte el boletín de la Compressed Gas Association's P-1, P-14, G-5 y Safety Bulletin SB-2</p>
<p><b>ENVASADO:</b> El hidrógeno es no corrosivo y puede utilizarse con cualquier material de construcción.</p>
<p><b>OTRAS RECOMENDACIONES O PRECAUCIONES:</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Todos los equipos y líneas relacionados con el sistema de hidrógeno deben estar conectados a tierra.</li><li>• El equipo eléctrico debe ser antichispa o a prueba de explosión.</li><li>• Los cilindros de gas comprimido no deben ser recargados, excepto por fabricantes calificados de gases comprimidos. La carga de cilindros de gas comprimido debe ser efectuada por el fabricante o bien se debe contar con su consentimiento escrito para poder realizarla, caso contrario, constituye una violación a las leyes vigentes.</li><li>• Asegurarse siempre que los cilindros se encuentren en posición vertical antes de transportarlos. <b>NUNCA</b> transporte cilindros en baúles de vehículos, compartimientos cerrados, cabinas de camiones o en compartimientos de pasajeros. Transporte los cilindros asegurados en plataformas o en vehículos abiertos tipo pick up.</li></ul>

### 5.1.5. Normativa

Todas las organizaciones y organismos oficiales deben de establecer unos procedimientos legales que aseguren el uso seguro del hidrógeno, teniendo en cuenta aspectos como la responsabilidad de seguridad, la aplicación de normativas estándares y la gestión de riesgos. Es conocido que muchos de los accidentes han sido debidos a procedimientos inadecuados o fallos en su seguimiento.

Para evitar lo anteriormente comentado se deben utilizar programas de mantenimiento y de control de calidad para asegurar que un proyecto que contenga hidrógeno se mantenga en unos límites seguros a través de inspecciones.

Para que todo esto se pueda llevar a cabo es fundamental la formación del personal involucrado en el proyecto, ya que el objetivo principal es “cero accidentes”, y en su defecto la minimización de aquellos que ocurran. A día de hoy el enfoque de las normativas y estándares se basa en experiencias anteriores, normativas y estándares desarrollados para el uso del hidrógeno en las industrias químicas y principios básicos.

La normalización es la actividad por la que se unifican criterios respecto a determinadas materias y se posibilita la utilización de un lenguaje común en un campo de actividad concreto (art. 8 Ley 21/1992).



Una norma se define como la especificación técnica de aplicación repetitiva o continuada cuya observancia no es obligatoria, establecida con participación de todas las partes interesadas, que aprueba un Organismo reconocido, a nivel nacional o internacional, por su actividad normativa.

En España el organismo de Normalización es AENOR, que fue designado en el RD 2200/1955 y además debe de estar integrado en organismos de normalización internacionales.

Los fines de la Normalización son los siguientes.

- Creación de un ambiente técnico y homogéneo.
- Favorecer la libre circulación de bienes y mercancías.
- Incrementar la seguridad y calidad de los bienes y servicios al garantizar la seguridad al permitir la implantación de condiciones de utilización consensuadas que minimicen riesgos evitables.
  - Eliminar barreras técnicas al comercio.
  - Incrementar la competitividad.
  - Herramienta para sustituir la homologación administrativa por la certificación por empresas.
    - Acelerar la transferencia tecnológica, al facilitar una implantación más rápida de tecnologías emergentes.
      - Contribuir a la difusión tecnológica.
      - Reducir los costes en I+D (evitando duplicidades).
      - Armonizar los métodos de ensayo y criterios de calidad para la utilización del hidrógeno en todas sus formas.

Los usuarios de las Normas son los siguientes.

- Científicos, Técnicos y Proyectistas.
- Empresas que instalan, operan o mantienen.
- Entidades encargadas de la inspección o verificación de las instalaciones o equipos tales como:
  - Organismos de control (Seguridad)
  - Organismos de verificación (Metrología)
  - Organismos de certificación, ensayos, laboratorios, etc.
  - La Administración.



De una forma resumida, para elaborar una Norma se siguen los siguientes pasos.

- Trabajos preliminares.
- Elaboración de proyecto de norma.
- Información pública en el BOE.
- Elaboración de la propuesta de Norma.
- Registro, edición y difusión de la Norma.

Los Organismos Europeos de Normalización son los siguientes.

- CEN: Comité Europeo de Normalización.
- CENELEC: Comité Europeo de Normalización Electrónica.
- ETSI: Instituto Europeo de Normas de Telecomunicación.

Organismos Internacionales de Normalización, expuestos a continuación.

- ISO: International Organization for Standardization.
- IEC: Comisión Electrotécnica Internacional.
- ITU: International Telecommunication Union.

A modo de ejemplo indicar que el CEN elabora Normas Europeas denominadas “EN”, por lo que los miembros de CEN trasponen las Normas EN a sus Normas nacionales sin ningún tipo de alteración.

Señalar que las Normas Europeas transpuestas mantienen el prefijo EN en la designación nacional, por ejemplo UNE EN 1234, DIN EN1234, etc. También elaboran normas los siguientes organismos.

- Technical Specification (CEN TS).
  - Technical Reports (CEN TR).
  - CEN Workshop Agreements (CWA).
  - A nivel nacional los Comité de normalización de AENOR

relacionados con el Hidrógeno son los siguientes.

- CTN 181 sobre “Tecnologías del Hidrógeno”
- La constitución de dicho comité se celebró el 18 de Febrero de 2005.
- El campo de actividad es “la normalización de los aspectos relacionados con sistemas y dispositivos para la producción, almacenamiento, transporte, medición y utilización del hidrógeno” quedando excluidos “todos los





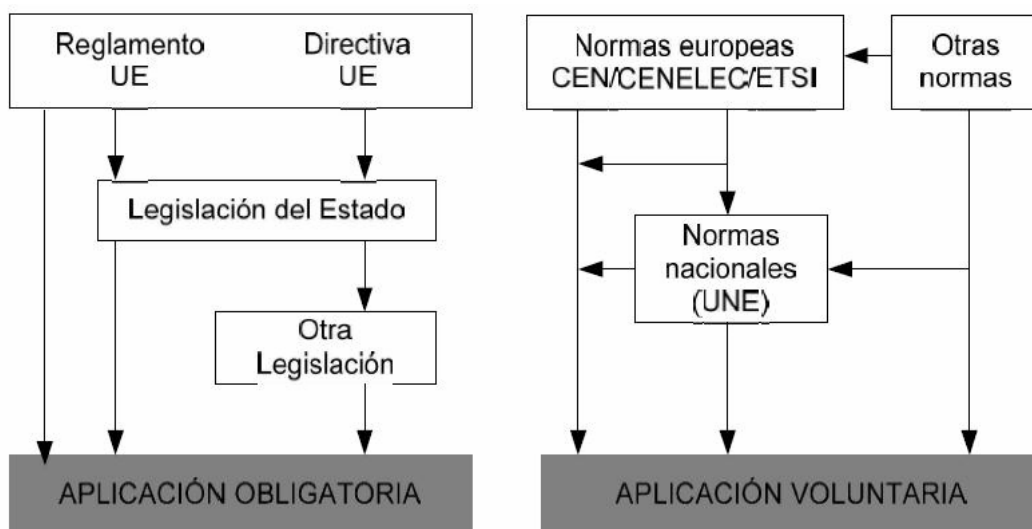
productos y aplicaciones relacionados con el hidrógeno que ya sean competencia de otros CTN constituidos en AENOR”.

▪ Entre otras empresas y organismos la Fundación del Hidrógeno en Aragón y el Dpto. de Industria, Comercio y Turismo del Gobierno de Aragón forman parte del plenario.

- CTN 206 sobre “Producción de Energía Eléctrica” que tiene un subcomité SC105 sobre “Pilas de combustible”.
- CTN 26 sobre “Vehículos de carretera”.
- CTN 82 sobre “Metrología”.

Hay más organizaciones con información, recomendaciones de seguridad,... sobre el hidrógeno, pilas combustible y tecnologías relacionadas, por ejemplo el Instituto de Estandarización Nacional Americano (ANSI) ha desarrollado normas relativas al hidrógeno y los gases comprimidos. Por otro lado, la EIGA, Asociación de Gases Industriales Europea, proporcionan a los organismos de Estandarización y a las autoridades consejo experto en producción, transporte, almacenamiento y aplicaciones de gases médicos e industriales. Promueven la coherencia de las normas de seguridad, salud, medioambiente y técnicas mediante la industria de gas.

En el siguiente esquema se resume la perspectiva y pasos a seguir para elaborar una normativa de seguridad.



**Figura 5.1** Pasos a seguir para elaborar una normativa



Por regla general las normas de seguridad, excepto las que hacen referencia a materiales especialmente peligrosos o que sean de gran importancia económica, no se refieren a una sustancia concreta, sino que se enfocan a sus aplicaciones.

A continuación se enumera de forma no exhaustiva algunas normas recomendables para aquellas actividades en las que se usa hidrógeno.

<b>Normativa</b>	<b>Transposición Española</b>	<b>Referente a:</b>
Directiva 97/23/EC	RD 769/1999	Equipos a Presión
Directiva 94/9/EC	RD 400/1996	Sistemas de protección y equipamiento para su uso en atmósferas potencialmente explosivas
Directiva 99/92/EC	RD 681/2003	Requisitos mínimos para mejorar la protección de la salud y seguridad de los trabajadores en atmósferas explosivas
Directiva 96/82/EC (SEVESO II)	RD 1254/1999	Prevención de grandes accidentes con implicación de sustancias peligrosas
Directiva 98/37/EC		Requisitos básicos de salud y seguridad relativos al diseño y construcción de maquinaria y componentes de seguridad
Directiva 98/48/EC	RD 371/2001	Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus Instrucciones Técnicas Complementarias

**Tabla 5.1** Normas recomendables para el trabajo con hidrógeno



Más concretamente, en el ámbito de la Tecnología del Hidrógeno, podemos nombrar las siguientes normas y su descripción.

<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>NORMA</b>
Producción de H <sub>2</sub>	ISO/TC 197
Estaciones de servicio	ISO/TC 197
Conectores de carga	ISO/TC 197 y ISO/TC 22
Pilas de combustible	IEC/TC 105
Equipamiento de Pilas de combustible	: ISO/TC 197, ISO/TC 22 y IEC/TC105
Hidrógeno líquido: Interfaz de sistema de vehículos de tierra	ISO 13984:1999
Hidrógeno líquido: Tanques de combustible para vehículos terrestres.	ISO 13985:2006
Combustible Hidrógeno: Especificación de producto.	ISO 14687:1999/Cor 1:2001
Funcionamiento de instalaciones de hidrógeno en aeropuertos.	ISO/PAS 15594:2004
Consideraciones básicas para la seguridad de sistemas de hidrógeno.	ISO/TR 15916:2004
Generadores de Hidrógeno usando tecnologías de procesamiento de combustible	ISO 16110-1:2007
Dispositivos transportables para almacenamiento gaseoso-hidrógeno absorbido en hidruros metálicos reversibles	ISO/TS 16111:2006
Conectores de carga para vehículos terrestres de hidrógeno comprimido	ISO 17268:2006

**Tabla 5.2** Principales Normas de la Tecnología del hidrógeno



## ***5.2. Seguridad: desarrollos futuros***

A día de hoy no existen unas Normas específicas por ejemplo para la instalación de hidrogeneras, en este caso concreto cada país intenta adaptar su legislación a este tipo de instalaciones. Actualmente se está trabajando en las siguientes reglamentaciones.

- Reglamentación específica para hidrogeneras.
- Reglamentación específica para canalización y distribución por tubería (Proyecto Europeo NaturalHY: estudio de mezclas de Gas Natural e Hidrógeno por tuberías existentes de Gas Natural).
- Reglamentación específica de protección contra incendios o explosiones (En España regulado por el RD 2267/2004 Reglamento de Seguridad contra incendios en los establecimientos industriales).
- Reglamentación específica para aplicaciones críticas o masivas.
- Conclusiones sobre proyectos Europeos en Regulación y Normativa (Codes & Standards) como EIHP (21 socios de 9 países, orientado hacia regulaciones y normas para los vehículos y las estaciones de servicio), Proyecto HySafe (24 socios de 12 países, orientado en regulaciones y normas para producción, almacenamiento y distribución, entrenamiento y formación).

## ***5.3. Mercado CE y Homologación***

El mercado CE se aplica a todos los productos que se comercializan o pongan en uso en la Unión Europea y que tengan Directivas Europeas que les apliquen.

Todo esto supone la responsabilidad del fabricante, importador o mandatario de que su producto cumple con los requisitos esenciales de las Directivas. Pasemos a analizar por qué hay que usar el mercado CE.

- En primer lugar porque así lo indica la Directiva 93/68/EC de mercado CE aunque también se especifica en otras directivas.



- Viene impuesto por el mercado y la propia dinámica de marketing de las empresas.
- Es necesario para presentarse a concursos públicos.
- Lo exige el Comité de Prevención de Riesgos.
- Las inspecciones de mercado pueden retirar el producto.

El mercado CE simboliza la conformidad de dicho producto con todos los requisitos de la Comunidad Europea impuestos por el fabricante. El hecho de colocar el mercado CE en los productos constituye una declaración por parte de la persona que la ha colocado que incluye los siguientes aspectos.

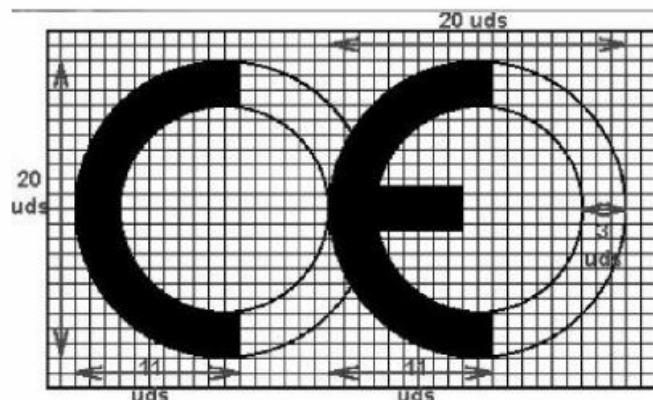
- El producto se ajusta a todas las disposiciones comunitarias.
- Todos los procedimientos pertinentes de evaluación de conformidad han sido llevados a cabo.

El mercado CE es obligatorio y debe colocarse antes de que el producto sea comercializado o puesto en servicio, salvo que una directiva específica disponga lo contrario.

En el caso de que los productos estén sujetos a varias directivas, todas las cuales establecen el mercado CE, el mercado indica que se presume que los productos son conformes con las disposiciones de todas esas directivas

Por lo visto hasta ahora se deduce que un producto no puede llevar el mercado CE si no está amparado por una directiva que disponga su colocación.

El mercado CE “físicamente” es un logotipo que debe tener la forma que se muestra a continuación. En caso de que se amplíe o reduzca el tamaño deben mantenerse las proporciones.





### Figura 5.2 Mercado CE

El mercado CE se colocará siempre sobre el producto o en su placa descriptiva, el tamaño mínimo es de 5 mm de altura. Además puede ir seguido de otras marcas de conformidad con normas nacionales o europeas, o marcas de conformidad con Directivas clásicas de tipo opcional.

Se colocará siempre de manera visible, legible e indeleble en el producto o en su placa de características. Sin embargo, si esto no es posible o no puede hacerse debido a la naturaleza del producto, debe colocarse en el embalaje, en su caso, y en los documentos de acompañamiento, si la directiva de que se trate prevé dicha documentación.

Si un organismo notificado participa en la fase de control de la producción con arreglo a las directivas aplicables, su número de identificación debe figurar a continuación del mercado CE. El número de identificación debe colocarlo, bajo la responsabilidad del organismo notificado, el fabricante autorizado establecido en la Comunidad.

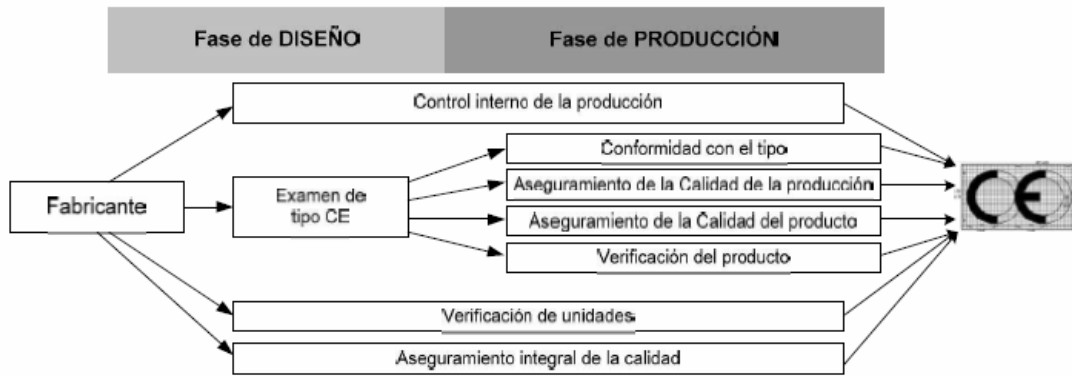
A continuación, se indica a modo de resumen lo que debe de hacer el fabricante para poder poner el mercado CE.

Analizar los requisitos esenciales mediante estudios y/o ensayos. En las Directivas Europeas se indican los requisitos esenciales que son de obligado cumplimiento, para cumplirlos el fabricante se puede ayudar en las normas armonizadas que son publicadas en el Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE).

Elaborar la Documentación Técnica: informaciones donde se demuestra la conformidad del producto.

- Descripción del aparato, planos y cálculos.
- Listado de normas y directivas aplicadas en el diseño.
- Ensayos y justificación de pruebas.
- Manual de instrucciones.

Elaborar y firmar la Declaración CE de conformidad, que declara el producto conforme.



**Figura 5.3** Evaluación de la conformidad



# 6

## ANEXOS

Un trabajo como el que nos ocupa no se prepara de un día para otro. Es necesaria la implicación personal del que lo realiza al máximo, y en caso de tener oportunidad, contactar con otras personas que te puedan proporcionar información o experiencias que resulten interesantes y que además estén ligadas con el tema del Proyecto Final de Carrera que se haya escogido.

En el presente documento he tratado de recopilar algunas de esas experiencias vividas, así como otros apartados que suponen una base esencial para la comprensión y el aprovechamiento al máximo del trabajo. También se dan otros tipos de enlaces a diversas referencias de interés para permitir la prolongación de la información referente al hidrógeno como vector energético.

### ***6.1. Introducción y fundamentos básicos de reacciones químicas de transferencia de electrones.***

En el presente apartado, nos vamos a ocupar de un tipo de reacciones químicas de gran relevancia en el mundo que nos rodea: las reacciones de transferencia de electrones. Estas reacciones también son conocidas como reacciones de oxidación-reducción o reacciones redox.

Las reacciones de transferencia de electrones son muy comunes en la naturaleza (reacciones asociadas al metabolismo, diversos procesos biológicos...). Además, proporcionan la energía necesaria para las baterías que utilizan los automóviles, ya sean eléctricos o no.

La electroquímica estudia la interconversión entre la energía química y la energía eléctrica. En las celdas galvánicas o pilas electroquímicas el flujo de electrones procedente de una reacción química espontánea puede utilizarse para obtener energía.



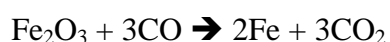


Estos sistemas son de uso cotidiano en linternas, calculadoras, radios, etc, por citar algunas de sus múltiples aplicaciones.

De modo inverso, la utilización de la energía eléctrica para producir reacciones químicas no espontáneas es un proceso conocido como electrólisis y se lleva a cabo en celdas o cubas electrolíticas. La producción comercial del hidrógeno podría llevarse a cabo en un futuro, en su mayoría, mediante procesos electrolíticos ya que estos no contaminan si la energía eléctrica utilizada proviene de fuentes de energía renovables como eólicas, solares, geotérmicas o hidráulicas.

### 6.1.1. Concepto de oxidación y reducción

Históricamente, el término oxidación se aplica a la combinación de una sustancia, elemento o compuesto, con oxígeno molecular. Cuando en un compuesto se incrementa el número de átomos de oxígeno, se produce una oxidación; por el contrario, la eliminación de oxígeno es un proceso de reducción. La aplicación de este criterio histórico a la reacción global que se produce en un alto horno, en la obtención de hierro, permite afirmar que el CO se oxida a CO<sub>2</sub>, y que los átomos de oxígeno necesarios para este proceso proceden del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se reduce en la reacción;



Oxidación

Reducción

En esta misma línea, la utilización de los diversos combustibles fósiles requiere la incorporación de oxígeno, por lo que las reacciones de combustión son reacciones redox.

Una formulación más general que amplía los conceptos de oxidación y reducción es que, en dichas reacciones, se transfieren electrones con independencia de que intervenga o no el oxígeno. La siguiente reacción es un ejemplo de una reacción redox en la que la transferencia de electrones es evidente: el cinc pierde dos electrones y el ion Cu<sup>2+</sup> los gana:

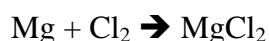
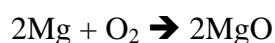


La transferencia de electrones se puede ver con más claridad si la reacción se divide en dos semirreacciones, llamadas semirreacciones de oxidación y de reducción, respectivamente:

- Oxidación:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Por tanto, podemos concluir que el proceso por el cual un elemento, molécula o ion transfiere electrones a otra especie se denomina oxidación. Por el contrario, el proceso mediante el cual un elemento, molécula o ion capta electrones procedentes de otra especie se denomina reducción. Ambos procesos se producen simultáneamente y por eso se habla de procesos de oxidación-reducción o sistemas redox. En el ejemplo anterior, el cinc pierde dos electrones y se oxida a un ion dos veces positivo; mientras que el cobre ion dos veces positivo se reduce a cobre al ganar dos electrones.

En general, resulta más fácil detectar la transferencia de electrones en aquellas reacciones redox en las que se forman compuestos iónicos que en las que sólo intervienen compuestos covalentes. Por ejemplo, las reacciones del magnesio con oxígeno o con cloro son reacciones de oxidación-reducción:



En ambos casos, los productos de la reacción son compuestos iónicos en los que el magnesio se encuentra como cationes  $\text{Mg}^{2+}$ , y el cloro y el oxígeno como aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{O}^{2-}$ , respectivamente. En consecuencia, la transformación de magnesio metálico en cationes  $\text{Mg}^{2+}$  supone un proceso de transferencia de electrones a los átomos de oxígeno y cloro.

### 6.1.2. Pilas electroquímicas



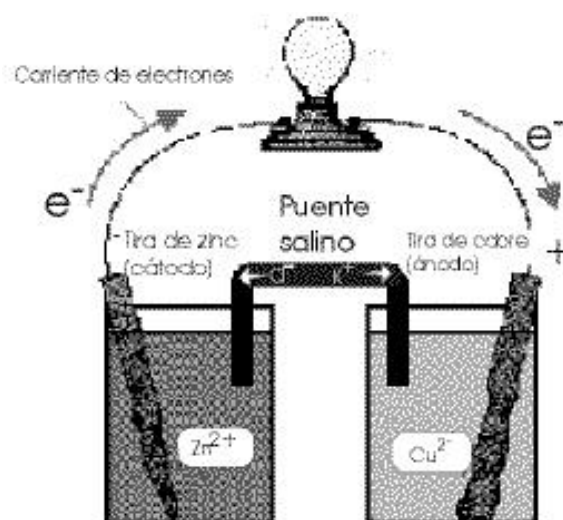
Se ha visto que cuando se introduce una lámina de cinc en disolución acuosa de sulfato de cobre (II), se produce la siguiente reacción de transferencia de electrones:



La reacción entre el cinc y los iones  $\text{Cu}^{2+}$  tiene lugar en la superficie del cinc, de modo que la transferencia de electrones se produce directamente y no es posible utilizar el flujo de electrones.

Las reacciones de oxidación-reducción pueden potencialmente utilizarse para generar energía eléctrica (corriente continua). Para que esto sea posible es necesario que la transferencia de electrones no se produzca directamente; es decir, que los procesos de oxidación y reducción se lleven a cabo separadamente tal como sucede en una pila electroquímica, también conocida con el nombre de celda galvánica. Una pila electroquímica consta de dos semiceldas, en las que se producen las semirreacciones de oxidación y reducción, respectivamente.

Generalmente, una semicelda consiste en una barra de un metal M, denominada electrodo, introducida en una disolución acuosa de sus iones,  $\text{Mn}^+$ , procedentes de una sal soluble.



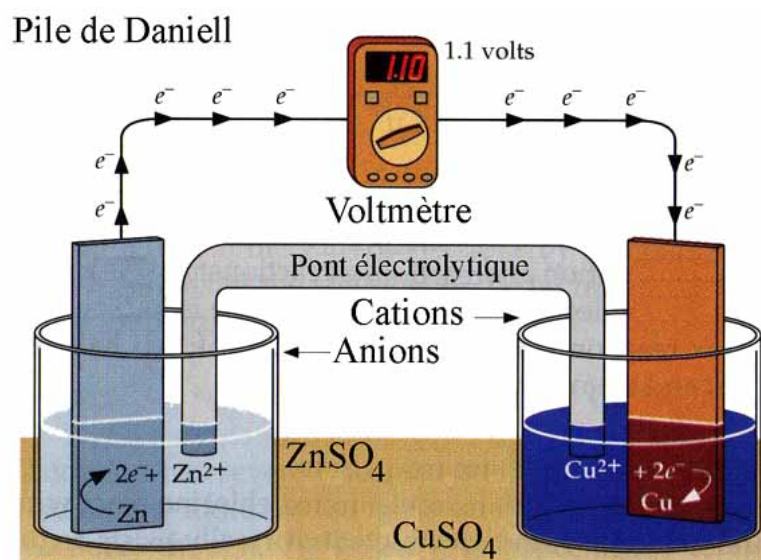
**Figura 6.1** Esquema simplificado de una celda electroquímica



En una semicelda se pueden producir dos tipos de procesos: un ion  $Mn^+$  puede ganar  $n$  electrones para convertirse en un átomo metálico  $M$  (reducción) o bien, un átomo metálico de la barra puede perder  $n$  electrones para pasar a la disolución en forma de un ion  $Mn^+$  (oxidación). El tipo de reacción que tiene lugar en una semicelda concreta depende de la naturaleza de la otra semicelda, ya que ninguna de las reacciones en una semicelda se puede realizar de forma independiente.

### 6.1.2.1. Ejemplo: Pila Daniell

Una de las pilas más conocidas es la pila Daniell, que consta de dos semiceldas; una de ellas está formada por un electrodo de cobre introducido en una disolución de  $CuSO_4$  y la otra, por un electrodo de cinc introducido en una disolución de  $ZnSO_4$ . Los electrodos están conectados por medio de un conductor eléctrico, y las disoluciones mediante un puente salino. El puente salino es un tubo en forma de U invertida que contiene una disolución concentrada de un electrólito inerte, como  $NH_4NO_3$  o  $KCl$ . El puente salino evita la acumulación de iones de la misma carga en las disoluciones, ya que permite el movimiento de iones entre las dos semiceldas e impide que se mezclen las disoluciones que contienen las mismas.



**Figura 6.2** Pila Daniell

Cuando la pila está en funcionamiento, se producen las siguientes reacciones:

- Cátodo (+):  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  (reducción)
- Ánodo (-):  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  (oxidación)

En el electrodo de cobre (polo positivo) se produce la reducción y recibe el nombre de cátodo. Por el contrario, la oxidación se produce en el electrodo de cinc que es polo negativo y se denomina ánodo. El esquema de funcionamiento es el siguiente: en la superficie del electrodo de cinc se forman iones  $\text{Zn}^{2+}$  que pasan a la disolución y los electrones liberados fluyen hacia el electrodo de cobre, a través del cable eléctrico, donde se combinan con los iones  $\text{Cu}^{2+}$  para formar átomos de cobre que se depositan en la superficie del electrodo.

El flujo de electrones del electrodo de cinc al electrodo de cobre puede detectarse mediante un galvanómetro. A medida que la reacción progresa, la masa del electrodo de cinc disminuye, mientras que la masa del electrodo de cobre aumenta. Al mismo tiempo, aumenta la concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$  y disminuye la de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , en ambas semiceldas.

Si se conecta un voltímetro en el circuito al inicio de la reacción, se puede medir la diferencia de potencial entre los electrodos. A esta diferencia de potencial entre los electrodos de una pila electroquímica se le denomina potencial de la pila o también fuerza electromotriz (fem). Como la unidad de medida para el potencial eléctrico es el voltio, también recibe el nombre de voltaje de la pila.

### 6.1.2.2. Pilas y baterías comerciales

Muchos de los objetos de uso cotidiano requieren dispositivos que suministren la corriente eléctrica necesaria para su funcionamiento. Estos dispositivos reciben el nombre de pilas o baterías. La pila más sencilla y más económica es la pila seca. Hay también otras más sofisticadas como las pilas de mercurio, alcalinas, de litio, de óxido de plata, etc. También hay pilas que tienen la particularidad de ser recargables, como la de níquel-cadmio o los acumuladores de plomo que se instalan en los automóviles.

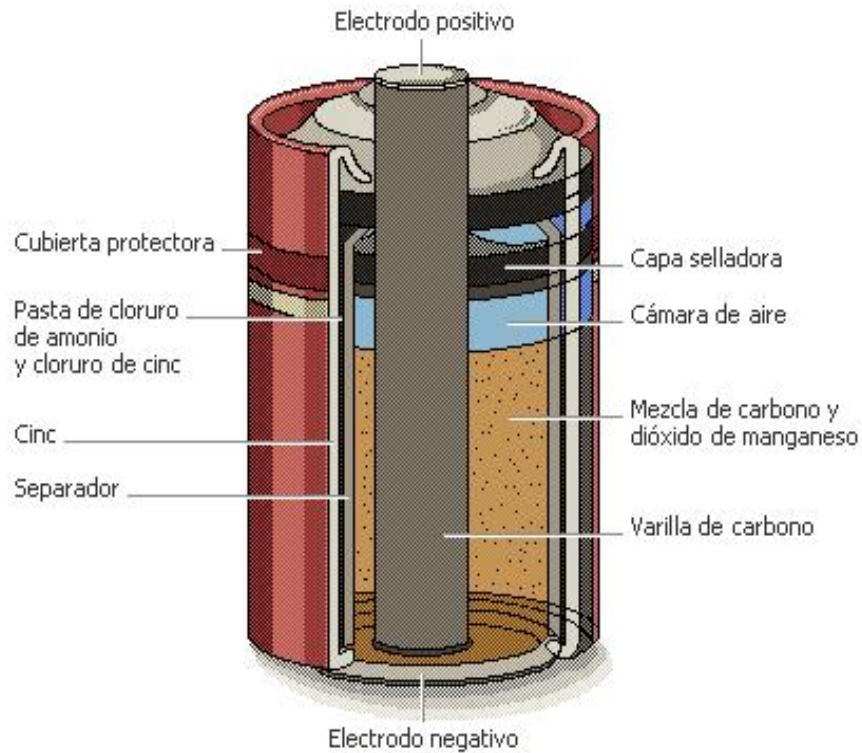


En principio, cualquier reacción de oxidación-reducción puede servir como base para construir una pila; sin embargo, en la mayoría de los casos hay limitaciones de orden práctico que impiden su utilización comercial. Una pila no debe contener sustancias peligrosas, debe ser ligera y fácil de transportar, y su período de utilización debe ser razonablemente largo. Una pila debe proporcionar una diferencia de potencial aproximadamente constante, aunque no hay restricciones en cuanto a su valor, puesto que es posible conseguir voltajes mayores conectando varias pilas en serie (batería).

La pila seca es una de las más utilizadas; suministra un voltaje de 1,5 V y se utiliza en linternas, radios, etc. El cátodo es una barra de grafito recubierta de  $\text{MnO}_2$ , mientras que el ánodo es el propio recipiente de la pila que es de cinc. Ambos electrodos están separados por un electrólito formado por una pasta húmeda que contiene  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . En esta pila no existen disoluciones (a diferencia de la pila Daniell) y, por ello, se le dio el nombre de pila seca. Las reacciones que ocurren en los electrodos pueden escribirse de forma simplificada del siguiente modo:

- Ánodo (-):  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Cátodo (+):  $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$

La pila seca presenta algunos problemas de corrosión. El envase de cinc se deteriora progresivamente debido a la relativa acidez del electrólito ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y esto hace que la pila pueda descargarse aunque no se utilice.



**Figura 6.3** Esquema general de una pila seca

Las pilas alcalinas son muy similares a la pila seca. El ánodo es una barra de cinc y el cátodo es de  $MnO_2$ , el recipiente es de acero y el electrolito ha sido sustituido por un gel de  $KOH$ . Las pilas alcalinas son mucho más duraderas y pueden ser utilizadas en un rango de temperaturas más amplio. Son muy compactas, ya que necesitan menor cantidad de electrolito y, al igual que las pilas secas, suministran una diferencia de potencial de 1,5 V.



**Figura 6.4** Esquema general de una pila alcalina

La mayoría de las pilas deben ser desechadas cuando se agotan. Sin embargo, hay otros dispositivos que pueden ser recargados repetidas veces y, por lo tanto, admiten un uso más prolongado. Un ejemplo típico lo constituyen los acumuladores de los automóviles. El acumulador de plomo contiene dos electrodos de plomo en forma de parrilla y dispuestos en paralelo. Uno de ellos está recubierto de plomo esponjoso (ánodo) y el otro de  $\text{PbO}_2$  (cátodo). Ambos electrodos están sumergidos en un electrolito que es  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 38%. Las reacciones que se producen en los electrodos son:

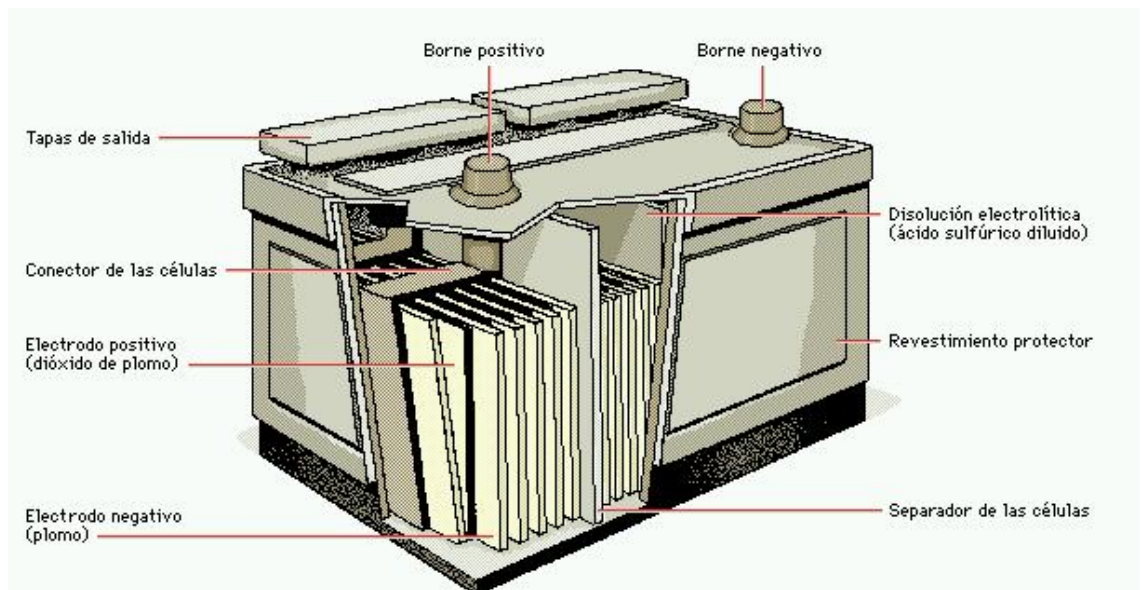
- Ánodo (-):  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
- Cátodo (+):  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Cuando el acumulador de plomo está funcionando, el plomo de la parrilla del ánodo se oxida a iones  $\text{Pb}^{2+}$  que, en presencia de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  del electrolito, precipita en forma de  $\text{PbSO}_4$  sobre las láminas. En el cátodo, el óxido de plomo se reduce a iones  $\text{Pb}^{2+}$  que también precipitan como  $\text{PbSO}_4$ . Es decir, en ambos electrodos se forma  $\text{PbSO}_4$  y se consume ácido sulfúrico. El acumulador de plomo es recargable y, en este caso, es posible invertir el sentido de la reacción haciendo pasar una corriente a través del acumulador, con lo cual se consigue regenerar la composición de los electrodos a Pb y se oxida a  $\text{PbO}_2$  en el otro:





El potencial de una pila sencilla de plomo es aproximadamente 2,0 V. Cuando se conectan varias en serie, formando una batería, se puede alcanzar un voltaje superior. En el caso de los automóviles se conectan 6 en serie, lo que genera una diferencia de potencial de 12 V.



**Figura 6.5** Esquema general de una pila recargable de plomo

### 6.1.2.3. Química, tecnología y medio ambiente

En la producción de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles como carbón, petróleo o gas natural, el calor desprendido en la combustión se utiliza en un generador de vapor que acciona una turbina y produce corriente eléctrica. En estos procesos tan sólo el 40% de la energía obtenida en la combustión, como máximo, se transforma en energía eléctrica. Por el contrario, en las pilas electroquímicas la conversión de energía química a energía eléctrica es superior al 75%. La posibilidad de transformar la energía química de los combustibles directamente en energía eléctrica en



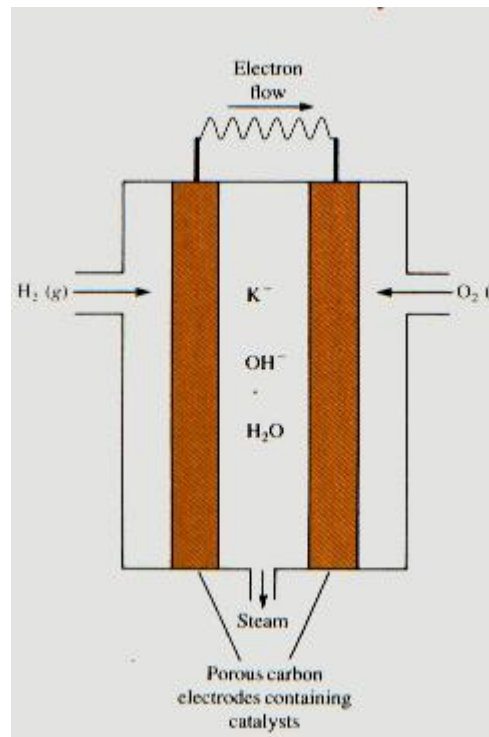
una pila electroquímica es, pues, una idea ciertamente atractiva desde el punto de vista económico.

Una pila de combustible es una pila electroquímica en la que se utiliza un combustible para generar energía eléctrica. Estas pilas necesitan un aporte continuo de un combustible y oxígeno a los electrodos. Hasta la fecha, la combustión de hidrocarburos o gas natural en este tipo de pilas no se ha llevado a cabo de modo eficaz debido a problemas técnicos que hacen que su comercialización resulte demasiado cara.

Una pila de combustible que ha sido utilizada en programas espaciales es la pila de hidrógeno. Las semirreacciones que se producen en los electrodos son las siguientes:

- Ánodo:  $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- Cátodo:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
- Global:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Los electrodos de la pila son dos tubos de material poroso a través de los que difunden el hidrógeno y el oxígeno, que se alimentan de manera continua. Ambos electrodos están sumergidos en un electrólito que es una disolución concentrada de hidróxido de potasio. Ya que el único producto de la reacción es el agua, la producción de energía eléctrica mediante este sistema es ideal desde el punto de vista medioambiental, pero resulta, de momento, demasiado cara para su generalización.



**Figura 6.6** Esquema general de una pila de combustible

### ***6.2. Práctica I: Realización de una práctica en “Procesos de Hidrógeno y Pilas de combustible” en el Parque Tecnológico Walqa***

La práctica a la cual tuve el lujo de asistir se realizó el 28 de Noviembre del año pasado, 2009, y fundamentalmente su propósito era el de realizar una práctica y manejar equipos con electrolizadores y pilas de tipo PEM (membrana de intercambio protónico).

En primer lugar, de la mano de Ismael Aso, miembro de la Fundación para el desarrollo de las nuevas tecnologías del hidrógeno en Aragón, fuimos puestos en antecedentes de las numerosas actividades que lleva a cabo la Fundación y de los diversos proyectos a nivel internacional en los que ha tomado parte en los últimos años, de los cuales hablaremos más adelante.

Siguió a esto una visita a las instalaciones de la Fundación, empezando por la sala didáctica en la que nos explicaron la perspectiva del hidrógeno como vector



energético y sus principales problemas a la hora de adaptarlo a la sociedad actual, problemas que ya han sido comentados en el presente PFC, cuyo máximo exponente toma parte en la necesidad de almacenaje de la energía renovable para su posterior utilización cuando más convenga a la sociedad o a un usuario en concreto. Posteriormente, ya entrados en materia, visitamos sus talleres y pudimos ver de primera mano qué aspecto tiene una instalación de hidrógeno, tanto en su parte generadora de hidrógeno, viendo los electrolizadores y su parte distribuidora, viendo la hidrogenera



**Figura 6.7** Instalación de hidrógeno



**Figura 6.8** Almacenamiento de hidrógeno

Por otra parte también visitamos la parte funcional de la Fundación, viendo sus diversos montajes y proyectos consistentes en pilas de combustible: kart propulsado a hidrógeno, coches teledirigidos, bicis motorizadas e incluso un proyecto de oficina verde que aprovechaba la energía solar y eólica para más tarde usarla, cuando conviniese, en alimentar a los equipos de las oficinas de la Fundación.

En concreto, el kart propulsado por hidrógeno y pila de combustible fue presentado en Motorland Aragón, y fue el primero de su clase en ser construido y diseñado en España, emitiendo únicamente vapor de agua.

Este kart participa en el proyecto Fórmula Zero, en el que equipos de estudiantes de todo el mundo construyen sus prototipos para competir en un calendario de carreras internacional.



Figura 6.9 Kart propulsado por hidrógeno





**Figura 6.10** Bici propulsada por hidrógeno

Acto seguido nos pusimos a la obra. La primera parte de la práctica consistía en manejar un equipo basado en un electrolizador PEM para la producción de hidrógeno mediante electrolisis del agua, utilizando un electrolizador modelo HOGEN 20 de la marca Proton Energy Systems, que, como ya hemos dicho, se basa en la tecnología de membranas poliméricas.



**Figura 6.11** Electrolizador HOGEN 20

Este equipo HOGEN permite generar hasta  $0,53 \text{ m}^3/\text{h}$  (1,5 kWh aproximadamente) de hidrogeno a temperatura ambiente y a una presión de descarga de 13,8 bar. Las especificaciones del electrolizador son las que se exponen a continuación en la tabla.



ESPECIFICACIONES DEL HIDRÓGENO		
REQUERIMIENTOS	HOGEN 20	HOGEN 40
Producción Máxima	0,53 Nm <sup>3</sup> /h	1,05 Nm <sup>3</sup> /h
Producción Máxima de Salida	13,8 barg	13,8 barg
Pureza Mínima	< 5 PPM Agua < 1 PPM Otros Gases	< 5 PPM Agua < 1 PPM Otros Gases
ESPECIFICACIONES DEL AGUA		
REQUERIMIENTOS	HOGEN 20	HOGEN 40
Caudales	11,24 litros por 24 h	22,7 litros por 24 h
Calidad Mínima	ASTM Tipo II o Tipo I de Agua Desionizada	ASTM Tipo II o Tipo I de Agua Desionizada
Presión	20 to 60 PSIG (1,37 to 4,1 barg)	20 to 60 PSIG (1,37 to 4,1 barg)
ESPECIFICACIONES DE CARGA TÉRMICA		
REQUERIMIENTOS	HOGEN 20	HOGEN 40
Carga Térmica del STACK	Inicio de vida: 3050 kJ Fin de vida: 7000 kJ	Inicio de vida: 7170 kJ Fin de vida: 15300 kJ
ESPECIFICACIONES ELÉCTRICAS		
REQUERIMIENTOS	HOGEN 20	HOGEN 40
Potencia Nominal	7,2 kW	12,0 kW
Energía Consumida por Volumen Producido	6,3 - 9,0 kWh / Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	6,9 - 8,7 kWh / Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
ESPECIFICACIONES ACÚSTICAS		
REQUERIMIENTOS	HOGEN 20	HOGEN 40
Nivel Sonoro	< 70 dbA	< 70 dbA
CONDICIONES DE OPERACIÓN		
REQUERIMIENTOS	HOGEN 20	HOGEN 40
Rango de Temperatura Ambiente	5° C a 40° C	5° C a 40° C
Altitud	1.520 m	1.520 m
Humedad Relativa Ambiental	0 a 95% sin condensación	0 a 95% sin condensación
MEDIDAS		
DATOS	HOGEN 20	HOGEN 40
Volumen	870 mm x 785 mm x 1056 mm	870 mm x 785 mm x 1056 mm
Peso	227 kg	227 kg
NORMAS Y CALIDAD		
REQUERIMIENTOS	HOGEN 20	HOGEN 40
Cumple la Normativa	Registro de la CE: EN1050, EN30002-1, NFPA499, NFPA 50A, NECS50 Alide 501, EN60204-1, EN1127-1, EN60079-10, NFPA70, EN282-2;	Registro de la CE: EN1000, EN30002-1, NFPA499, NFPA 50A, NECS50 Alide 501, EN60204-1, EN1127-1, EN60079-10, NFPA70, EN282-2;

Tabla 6.1 Ficha Técnica HOGEN 20

Con la ayuda de un panel de regulación de hidrógeno se procedió al llenado de la botella de hidruro metálico (OVONICS), regulando el caudal de producción de hidrógeno mediante el caudalímetro-regulador del panel de control, variando el caudal de hidrógeno producido del electrolizador cada dos minutos.



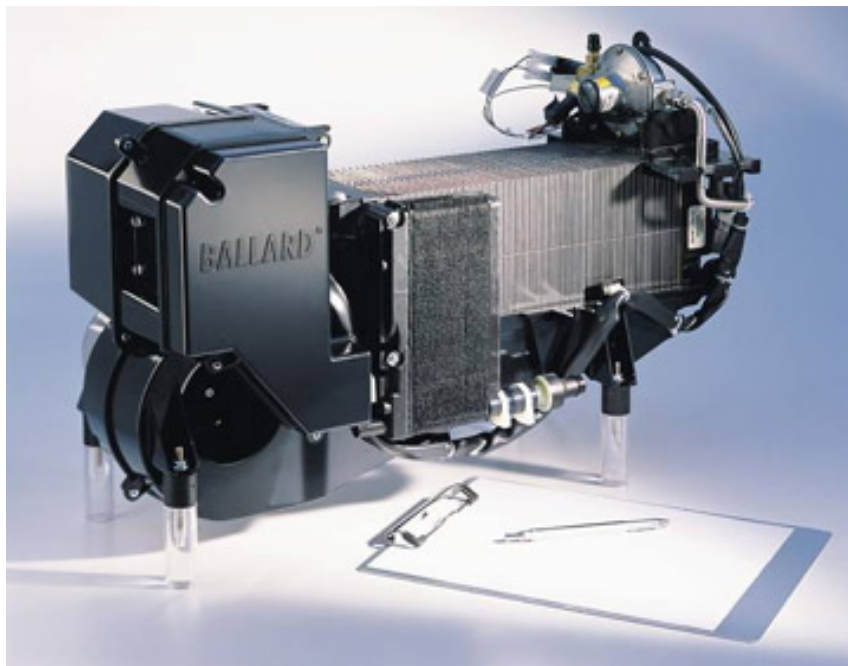


**Figura 6.12** Botella de hidruro metálico OVONICS

Más tarde, mediante la fórmula que se expone a continuación y con la ayuda de una pinza amperimétrica, se calculó la potencia consumida por el electrolizador, considerando que el factor de potencia era de 0,9.

$$P = I_{amp} \cdot 220 \cdot \cos \phi \text{ [Wattios]}$$

Más tarde se pasó a manejar un equipo a base de pila de combustible. En concreto, se utilizó una pila Stack Ballard de 1,2 kW de potencia, la cual representa hoy en día la única pila de combustible de fabricación en serie.

**Figura 6.13** Stack Ballard

Las características de la pila en cuestión son las que se exponen a continuación.

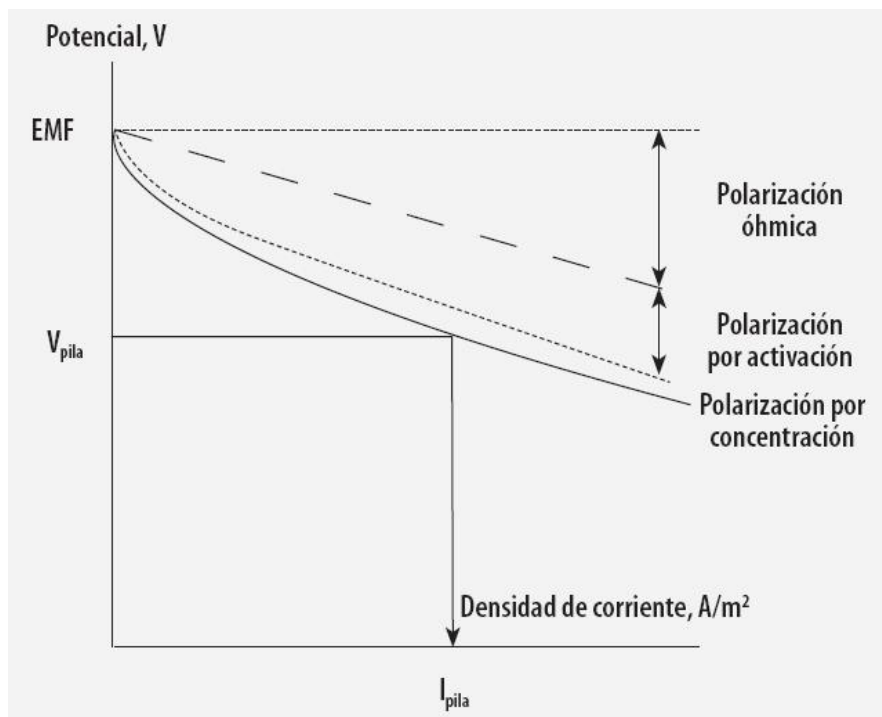
- Potencia neta nominal 1200 W
- Rango tensión CC 22 a 50 V
- Voltaje nominal 26 V



- Intensidad nominal 46 A
- Pureza del combustible  $\geq 99,99\%$  H<sub>2</sub> (vol)
- Presión de suministro del combustible 0,7 a 17 bar
- Consumo  $\leq 870$  l/h
- Agua emitida  $\leq 870$  ml/h máximo
- Ruido  $\leq 72$  dBA a 1m
- Dimensiones 56 x 25 x 33 cm
- Peso 13 kg

Tras familiarizarse con la pila de combustible, tocó manipularla. El montaje fue de lo más sencillo y significativo a la vez. Conectamos la pila de combustible a una carga variable, la cual variamos desde circuito abierto para ir dándole valores cada vez más bajos. Así, pudimos comprobar que, en efecto, y tal como hemos comentado en la gráfica de polarización de la pila de combustible, la tensión de salida de la pila no es la misma trabajando en vacío que con una carga que demande mucha potencia.

De hecho, se puede observar claramente como la tensión de salida va disminuyendo a medida que la carga demanda más potencia y corriente.



**Figura 6.14** Curva de polarización de una pila de combustible



### ***6.3. Práctica II: Asistencia a la presentación del proyecto HYRREG***

La Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón organizó la Jornada de presentación del Proyecto Hyrreg: Hoja de Ruta y Colaboración Empresarial en Tecnologías del Hidrógeno, con el objetivo de fomentar la cooperación entre empresas y centros de investigación y dinamizar e impulsar el lanzamiento de nuevos proyectos tecnológicos en Aragón.

Dicha jornada tuvo lugar el pasado día 30 de noviembre de 2009 a las 13.00 horas en la Sala de la Corona del Edificio Pignatelli (Pº Mª Agustín, 36 Zaragoza).

HYRREG es una iniciativa financiada por la Comisión Europea a través del Programa Interreg IVB SUDOE para impulsar la Economía del Hidrógeno en el Suroeste Europeo, también denominado zona SUDOE.

El objetivo principal que persigue esta iniciativa es la creación de una Plataforma generadora de proyectos de desarrollo tecnológico de cooperación entre Empresas, Universidades y Centros de Investigación con el fin de incrementar la competitividad y el desarrollo de la industria en la zona SUDOE en los ámbitos tecnológicos del hidrógeno y las pilas de combustible. También pretende el diseño de una Hoja de Ruta de la Economía del Hidrógeno en la zona SUDOE mediante la colaboración de los distintos actores involucrados en la economía del hidrógeno. La hoja de ruta permitirá determinar el impacto de una futura Economía del Hidrógeno definiendo un escenario base de partida, los criterios de evolución del mismo y las necesidades energéticas para el hidrógeno.

Desde la Plataforma, los objetivos que puede ofrecer el proyecto son los siguientes.

- Estructura estable de coordinación y cooperación entre Empresas, Centros de investigación y Universidades.
- Promoción de actividades de I+D.
- Promoción de proyectos de H<sub>2</sub>&PC en la zona SUDOE.



- Prestación de servicios de Vigilancia Tecnológica, prospectiva y oportunidades de negocio.

A través de la Hoja de Ruta, los objetivos son los expuestos a continuación de forma numerada.

- Identificación y establecimiento de una red con los principales actores y escenarios.
- Obtención y análisis de datos de las distintas regiones y planteamiento de hipótesis.
- Validación de las conclusiones y puesta en valor.

En el proyecto pueden participar empresas con intereses en las tecnologías del hidrógeno y las pilas de combustible, universidades, centros tecnológicos y otros centros de investigación cuyas líneas de I+D+i estén orientadas a las tecnologías del hidrógeno y las pilas de combustible, entidades de la Administración y Organismos intermedios clave en la definición de políticas energéticas que puedan actuar apoyando las acciones planteadas.



# 7

## BIBLIOGRAFÍA

### ***7.1. Referencia de libros***

En el presente PFC se ha utilizado información proveniente de los siguientes libros, escritos, manuales o boletines.

- *Economía de hidrógeno*, Jeremy Rifkin, 2002
- *El fin del petróleo*, Paul Roberts, 2004
- *Energías alternativas y tradicionales. Sus problemas ambientales*, Antonio Lucena Bonny, 1998
- *Energías renovables*, Antonio Creus Solé, 2004
- *Química 2*, Luis A. Oro, José Luis Andreu, Mari Cruz Fernández y Jesús J. Pérez-Torrente, 1997
- *Hidrógeno como vector energético*, Conferencia a cargo de Don Antonio González García-Conde, Director del Departamento de Aerodinámica y Propulsión del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) y Presidente de la Asociación Española de Hidrógeno.

### ***7.2. Referencia de páginas web y enlaces de interés***

Dada la gran cantidad de información que maneja la red hoy en día, se haría difícil concebir un Proyecto Final de Carrera sin recurrir a tan valiosa herramienta como la que nos supone hoy en día Internet. A continuación exponemos las páginas web que han servido para hacer este Proyecto posible.



- [www.opti.org](http://www.opti.org)
- <http://es.encarta.msn.com>
- <http://www.textoscientificos.com>
- <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/h.htm>
- [http://www.fuelcellstandards.com/international\\_loc.html](http://www.fuelcellstandards.com/international_loc.html)
- [http://www.energiasostenible.net/laboratorio\\_hidrogeno.htm](http://www.energiasostenible.net/laboratorio_hidrogeno.htm)
- [http://www.energiasostenible.net/indice\\_temas.htm](http://www.energiasostenible.net/indice_temas.htm)
- <http://www.gepec.org>
- [www.h2stations.org](http://www.h2stations.org)
- [www.h2movility.org](http://www.h2movility.org)
- <http://neofronteras.com/>
- <http://es.motorfull.com/2008/09/la-produccion-actual-de-hidrogeno-podria-abastecer-a-mas-de-100-millones-de-coches>
- <http://www.iea.org>
- <http://www.ingenieroambiental.com/2020/Hidrogeno%20a%20partir%20de%20GN%20sin%20contaminar.pdf>



- [http://www.hydrogen.energy.gov/annual\\_progress07\\_production.html](http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress07_production.html)
- [http://www.mrn.gouv.qc.ca/english/publications/energy/path\\_future.pdf](http://www.mrn.gouv.qc.ca/english/publications/energy/path_future.pdf)
- [http://www.madrimasd.org/cimtan/Informes/Informes\\_GetFile.aspx?id=8731&or  
derid=0](http://www.madrimasd.org/cimtan/Informes/Informes_GetFile.aspx?id=8731&or<br/>derid=0)
- <http://jamesadumesic.che.wisc.edu/home.htm>
- <http://news.solielima.com/>
- [http://energiasolarfotovoltaica.blogspot.com/2006/01/instalaciones-  
fotovoltaicas-aisladas\\_29.html](http://energiasolarfotovoltaica.blogspot.com/2006/01/instalaciones-<br/>fotovoltaicas-aisladas_29.html)
- <http://sustainable-tech.inf.um.es/imag/hidrogeno3.gif>
- <http://www.phototrek.org>
- <http://h2training.eu/>
- <http://www.scribd.com/doc>
- <http://www.textoscientificos.com>
- [www.fisicanet.com](http://www.fisicanet.com)
- [www.motorpasion.com/chevrolet](http://www.motorpasion.com/chevrolet)
- [www.cocheshidrogeno.es](http://www.cocheshidrogeno.es)
- [www.supermotor.com](http://www.supermotor.com)



- [www.automocionblog.com](http://www.automocionblog.com)
- [www.economista.es](http://www.economista.es)
- [www.gmeurope.info](http://www.gmeurope.info)
- [www.automobiles.honda.com](http://www.automobiles.honda.com)
- [www.diariomotor.com](http://www.diariomotor.com)
- [www.cocheseco.com](http://www.cocheseco.com)
- [www.deautomoviles.com](http://www.deautomoviles.com)
- [www.supermotor.com](http://www.supermotor.com)
- [www.hyrreg.eu](http://www.hyrreg.eu)



