

Trabajo de fin de grado

Estudio de un sistema de almacenamiento de gases
para una hidrogenera

Study of a gas storage system for a hydrogen plant

Autor

Andrés Tafalla Asín

Directores

Antonio Lozano Fantoba

Jorge A. Barroso Estébanez

Escuela de ingeniería de arquitectura

2021



Índice

Índice	3
1. Introducción	5
2. Características y propiedades del hidrógeno	6
3. Estado del arte. Economía del hidrógeno.	7
3.1 Compresión del hidrógeno.....	7
3.2 Almacenamiento del hidrógeno.....	9
3.3 Ventajas e inconvenientes de los distintos métodos de almacenamiento de hidrógeno	13
3.4 Repostaje del hidrógeno	14
4. Estudio del efecto Joule-Thomson	18
4.1 Definición	18
4.2 Características y cálculo de la curva de inversión	19
4.3 Significado del signo del coeficiente Joule-Thompson	25
5. Proceso de compresión del hidrógeno	27
5.1 Compresión en una sola etapa.....	28
5.2 Compresión en dos etapas con intercambiador intermedio	28
5.3 Compresión en tres etapas con intercambiadores de calor intermedios.....	30
5.4 Dimensionamiento de los equipos.....	31
6. Variación temporal de parámetros en el tanque de almacenamiento y en el depósito del vehículo	35
6.1 Transferencia de calor con el entorno (tanque de almacenamiento)	36
6.2 Transferencia de calor desde el depósito del vehículo	38
7. Cálculos de la expansión del hidrógeno	40
7.1 Expansión adiabática.....	42
8. Conclusiones y recomendaciones	53
9. Índice de figuras	55
10. Índice de tablas	57
11. Bibliografía	58
12. Anexo 1. Operaciones con el programa EES	61
12.1 Compresión en una sola etapa.....	61
12.2 Compresión en dos etapas con intercambiador intermedio	62
12.3 Compresión en tres etapas con dos intercambiadores	64
12.4 Tablas de transitorios	66
12.5 Expansión con turbina e intercambiador	69



12.6 Expansión mediante válvula adiabática/turbinas	71
12.7 Producción del hidrógeno mediante electrólisis.....	74
12.8 Tablas cálculos llenado de depósito.....	76
13. Anexo 2.....	79
13.1 Propiedades del nitrógeno líquido	79



1. Introducción

El presente proyecto estudia un sistema de almacenamiento de gases de una estación de hidrógeno, evaluando los procesos para conseguir almacenar el gas y cómo afectan a diferentes parámetros termodinámicos.

El objetivo principal es comprender cómo se comporta el hidrógeno cuando es sometido a procesos de expansión y compresión y cuál es el método de almacenamiento más adecuado. Para ello se realiza en primer lugar un análisis de los diferentes métodos de almacenamiento que se encuentran disponibles en la actualidad. Además, también se van a evaluar los posibles sistemas de repostaje de hidrógeno y los diferentes tipos de compresores según sus características.

Una vez evaluado esto es necesario conocer cómo se va a comportar el hidrógeno en los procesos de compresión y expansión. Para ello es importante comprender el efecto Joule-Thompson, que hace que el hidrógeno se caliente al expandirse.

Posteriormente se evalúa el proceso de compresión, para conocer cuál es el método más adecuado para comprimir el gas de una forma segura y sin elevar la temperatura de salida a valores que puedan resultar peligrosos.

Durante el proceso de repostaje se lleva a cabo una expansión del gas y una variación temporal de parámetros como la presión y la temperatura. Por lo tanto, es importante conocer el material de los depósitos y su transferencia de calor con el medio para ver cómo afecta esto al proceso, concretamente el efecto de la temperatura, que es lo que más preocupa. Así mismo hay que evaluar qué efecto produce la expansión del gas, comprobar si se calienta o se enfría, determinar las condiciones necesarias para lograr un buen repostaje y el procedimiento para realizar este proceso. Para el desarrollo del proyecto se van a utilizar diferentes programas de cálculo, principalmente el programa termodinámico EES, hojas Excel para analizar comportamientos temporales y herramientas gráficas como Autocad.

2. Características y propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido y no perjudicial para el organismo humano bajo condiciones normales. Es el elemento de la tabla periódica más simple conocido. Un átomo de hidrógeno consta únicamente de un protón y un electrón. Normalmente existe como una molécula diatómica, es decir formada por dos átomos de hidrógeno, cuya fórmula es H_2 . El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, alcanzando un 90% del mismo, y el tercero más abundante en la Tierra. Sin embargo, no es frecuente encontrarlo en forma pura en la superficie terrestre, ya que reacciona rápidamente con otros elementos para formar compuestos más estables. Combinado con el oxígeno forma agua (H_2O) y con el carbono puede formar distintos componentes como el metano (CH_4), el carbón o el petróleo entre otros muchos hidrocarburos ^(24,25).

El hidrógeno reacciona a temperatura ambiente con oxígeno para formar agua. Esta reacción es extraordinariamente lenta a temperatura estándar, pero si se ve acelerada por un catalizador, como el platino, o una chispa eléctrica, se realiza con violencia explosiva. Si el hidrógeno se almacena a presión elevada pueden generarse mezclas explosivas a partir de ciertas concentraciones. El hidrógeno experimenta una importante reacción con el nitrógeno, generando amoníaco, que es una sustancia con uso muy extendido en la industria. A temperaturas elevadas el hidrógeno reacciona con cierto número de metales y produce hidruros.

Las principales propiedades del hidrógeno son:

- Es el elemento más ligero de la tabla periódica con una densidad de 0.0899 kg/m^3 .
- Tiene un alto contenido de energía por unidad de masa, lo que lo hace muy conveniente para su uso como combustible. Cuenta con un poder calorífico superior (PCS) de 141 MJ/kg e inferior (PCI) de 119 MJ/kg . El poder calorífico del hidrógeno es mucho mayor que el de otros combustibles convencionales. Por ejemplo, la gasolina posee un PCS de $47,7 \text{ MJ/kg}$ y un PCI de $43,5 \text{ MJ/kg}$. Sin embargo, debido a su baja densidad, en condiciones normales, tiene una baja densidad energética por unidad de volumen con un poder calorífico inferior por unidad de volumen de 10.79 MJ/m^3 . La densidad energética por unidad de volumen puede aumentarse incrementando la presión o disminuyendo la temperatura ^(25,26).
- El hidrógeno no es explosivo en condiciones estándar, es una molécula estable y necesita de una fuente de activación externa para que se produzca la ignición. Para que el hidrógeno arda son necesarias tres condiciones: que el hidrógeno se mezcle con un oxidante, que la mezcla esté dentro de los límites de inflamabilidad y que esté presente una fuente apropiada de ignición. Los límites de inflamabilidad del hidrógeno en aire seco a una presión de 101.3 kPa y a una temperatura de 298 K están entre 4.1% y 74.8% (volumen porcentual de hidrógeno en el aire).
Para el caso de la mezcla hidrógeno-oxígeno los límites de inflamabilidad están entre 4.1% y 94% . Si se produce una disminución en la presión por debajo de 101.3 kPa se estrecha el rango de inflamabilidad, aumentando el límite inferior y disminuyendo el superior ⁽²⁵⁾. Las



mezclas de hidrógeno con aire, oxígeno, u otros elementos oxidantes son altamente inflamables en un amplio rango de composiciones. Los límites de inflamabilidad, en porcentaje en volumen, definen el rango en el cual los combustibles gaseosos se incendian cuando están expuestos a una fuente de ignición con suficiente energía. Los límites de inflamabilidad son dependientes de la energía de ignición, de la temperatura, de la presión, de la presencia de diluyentes y del tamaño y configuración del equipo, instalaciones o aparatos. El rango de inflamabilidad de las mezclas hidrógeno-aire e hidrógeno-oxígeno se amplía si la propagación de la llama es hacia arriba y se estrecha si la propagación de la llama es hacia abajo ^(24,25).

- Al analizar la temperatura de ignición se deben considerar las condiciones del sistema. Esta temperatura depende de la concentración y presión del hidrógeno gaseoso y del tratamiento superficial de los dispositivos de almacenamiento. La temperatura de ignición depende en gran medida del sistema y de los valores seleccionados. Por ejemplo, a una presión de 101.3 kPa el rango de temperaturas de autoignición para hidrógeno estequiométrico en aire está entre 773 a 850 K; mientras que en oxígeno estequiométrico el rango está entre 773 a 833 K ⁽²⁴⁾.
- Una de las peores situaciones que se puede producir es que una fuga de hidrógeno se mezcle con un oxidante (normalmente aire) que, además la mezcla se sitúe dentro de las concentraciones de detonación, y que por lo tanto produzca una mezcla detonante. Las características del hidrógeno y su baja densidad hacen que se mezcle rápidamente con el aire ambiente, lo que podría producir una onda de choque debida a la detonación. Los límites de la detonación varían considerablemente con las condiciones en las que esté almacenado el hidrógeno ^(24,25).

3. Estado del arte. Economía del hidrógeno.

El hidrógeno se está convirtiendo en una fuente energética flexible y respetuosa con el medio ambiente, cuyas cualidades no solo hacen posible una reducción sustancial de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y por lo tanto una mejora de la calidad del aire, sino que también supone una forma atractiva de almacenamiento de energía que puede ser utilizada de forma ventajosa en el sector del transporte. Además, el hidrógeno puede ser utilizado en sistemas estacionarios de pila de combustible y en la generación combinada de calor y electricidad ^(2,16).

3.1 Compresión del hidrógeno

El hidrógeno es muy abundante en la naturaleza, pero formando parte de otros compuestos, especialmente del agua. El hidrógeno libre se obtiene de estos compuestos mediante diversos procesos. Actualmente el más económico es el reformado de hidrocarburos, pero si se dispone de electricidad suficiente, resulta más limpio generar el hidrógeno mediante la electrolisis del agua. Una vez producido utilizando los electrolizadores más habituales, el gas resultante se



encuentra a unas presiones de entre unos 20-30 bar. Para su almacenaje y transporte hay que comprimirlo ya que, de otro modo, dada su baja densidad ocuparía volúmenes muy grandes. En general los compresores que se utilizan hoy en día para comprimir el hidrógeno gaseoso son de desplazamiento positivo o centrífugos. Dentro de los compresores de desplazamiento positivo se encuentran los alternativos y los rotativos^(1,4,14).

Los compresores alternativos funcionan mediante un motor con accionamiento lineal que mueve un pistón o un diafragma hacia adelante y hacia atrás. Dicho mecanismo comprime el hidrógeno reduciendo su volumen. Los compresores alternativos, denominados comúnmente “recips” para abreviar la palabra recíprocante, son los más utilizados para aplicaciones en las que se necesita una alta relación de compresión⁽¹⁾. En algunas ocasiones el movimiento del pistón se consigue mediante dispositivos neumáticos. Este tipo de compresores se denominan “booster”.

Los compresores rotativos aprovechan la rotación de engranajes, lóbulos, tornillos, paletas o rodillos para llevar a cabo la compresión. El problema de comprimir el hidrógeno con compresores de desplazamiento positivo son las juntas de unión y las estrictas tolerancias necesarias para evitar posibles fugas del fluido⁽¹⁾.

Los compresores centrífugos son un modelo de compresor que se utiliza para aplicaciones de tuberías ya que tiene un alto rendimiento y una relación de compresión moderada. El funcionamiento de los compresores centrífugos se basa en el giro de unos álabes a velocidades muy altas para comprimir el gas. Este tipo de compresores de hidrógeno tienen que operar a velocidades de punta 3 veces más rápidas que las de compresores de gas natural para lograr la misma relación de compresión debido al bajo peso molecular del hidrógeno^(1,14).

Actualmente se están estudiando diferentes alternativas a la compresión mecánica. Estas alternativas que se encuentran en la etapa de investigación y desarrollo son el uso de reacciones electroquímicas, hidruros metálicos y líquidos iónicos. La particularidad de los compresores electroquímicos es que utilizan membranas de intercambio de protones flanqueadas por electrodos y una fuente de energía externa para impulsar la disociación del hidrógeno en el ánodo y su recombinación a presiones más altas en el cátodo⁽¹⁾. **Los compresores iónicos** son muy parecidos a los compresores alternativos, lo único que utilizan líquidos iónicos en lugar del pistón. La ventaja de este modelo de compresores es que no requieren cojinetes ni sellos, dos de las fuentes más comunes de posibles fugas y zonas de fallas en los compresores alternativos. Los compresores iónicos son más novedosos, pero no están disponibles hoy en día con las capacidades y presiones requeridas en las estaciones de servicio de hidrógeno⁽¹⁾.

El hidrógeno se almacena en depósitos especializados a elevada presión una vez producido. Según un estudio del laboratorio nacional del departamento de energía de Estados Unidos, tras evaluar la eficiencia de todo el proceso de implantación de hidrogeneras, y después de buscar alternativas y avances en el campo de la eficiencia, en coordinación con diversos fabricantes y proveedores de compresores, se llegó a la conclusión de que debido a la gran dificultad de

conseguir la compresión en una sola etapa, lo más adecuado resulta realizarla en varias etapas, incluso si para ello se necesitan varios compresores^(1,5). Las dimensiones y forma típica de un compresor industrial alternativo se muestran en la siguiente figura.



Figura 1: Compresor alternativo industrial⁽¹⁸⁾

En la actualidad se están llevando a cabo múltiples proyectos de investigación para poder mejorar el proceso de compresión y abaratar los costes. La innovadora combinación de dos tecnologías de compresión podría hacer que el uso del hidrógeno como combustible sea más fiable y menos caro en el surtidor. Esto podría fomentar la compra de coches con motor de hidrógeno y ayudar en la transición europea hacia una movilidad limpia⁽³⁾.

3.2 Almacenamiento del hidrógeno

Una vez producido a partir de distintas fuentes para ser utilizado de diversas maneras, el almacenamiento y distribución constituyen elementos clave de la economía del hidrógeno. El uso generalizado y flexible del hidrógeno como vector energético requiere métodos para, por ejemplo, almacenar el exceso de producción para su uso posterior, poder transportar el hidrógeno almacenado desde el punto de producción hasta el de consumo, y poder cargar y descargar el hidrógeno desde el medio de transporte adecuado hasta el depósito de almacenamiento de acuerdo con las necesidades existentes^(6,15).

Según el uso final del hidrógeno, los sistemas de almacenamiento y sus condiciones son diferentes. Por una parte, se utilizan sistemas estacionarios de almacenamiento, los cuales pueden ser utilizados en la generación de energía eléctrica y térmica en el sector residencial, aplicaciones industriales, generación descentralizada de electricidad, etc. En dichas aplicaciones, los sistemas de almacenamiento de hidrógeno tienen menos limitaciones en cuanto a superficie ocupada, peso y volumen, necesidad de sistemas auxiliares, etc. Por otra parte, el almacenamiento de hidrógeno para su posterior aplicación en la automoción presenta unas restricciones mucho mayores en cuanto a peso y volumen, puesto que existen ciertos límites mínimos de cantidad de hidrógeno que debe almacenarse para que los vehículos alcancen autonomías similares a la de los vehículos de gasolina u otros combustibles disponibles en el mercado hoy en día. Además, existen otras restricciones en cuanto a las condiciones de operación y la forma de suministro de hidrógeno, que condicionan su uso combinado con pilas de combustible en cualquier tipo de vehículo. Dicho esto, los requisitos de un sistema de

almacenamiento de hidrógeno para automoción son mucho más exigentes que los necesarios para aplicaciones estacionarias ^(5-7,9).

Debido a la gran influencia que tiene el sector del transporte en el consumo de energía a nivel mundial, y sobre todo en los países desarrollados, los actores más relevantes de este sector (empresas de automoción, gobiernos, organizaciones de protección medioambiental, etc.) están logrando que, ante las necesidades de una energía limpia y respetuosa con el medio ambiente, la industria del automóvil actúe como la primera economía y fuerza impulsora de gran parte de los desarrollos que se están realizando, tanto en el área del almacenamiento de hidrógeno como en otras tecnologías relacionadas con el hidrógeno y las pilas de combustible⁽¹⁵⁾.

En el esquema presentado a continuación se puede apreciar más claramente como es almacenado el hidrógeno según su tipología y el modelo de almacenamiento.

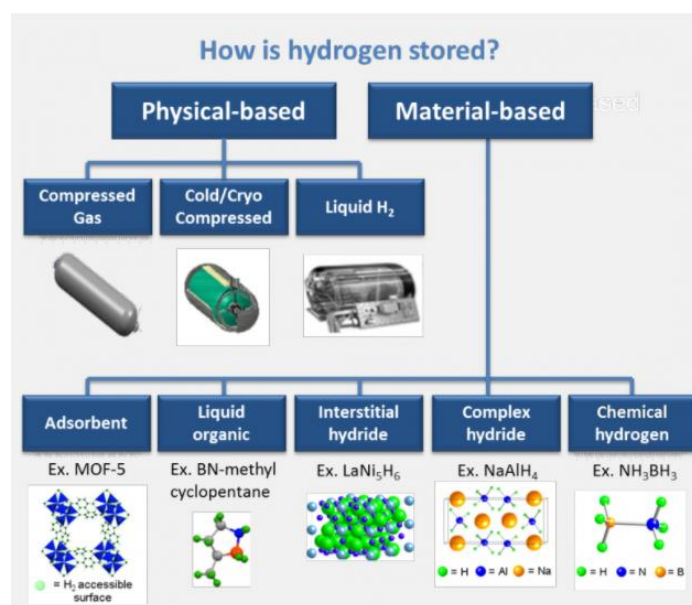


Figura 2. Métodos de almacenaje de hidrógeno ⁽⁹⁾

Cabe señalar que las características del hidrógeno (gas combustible altamente inflamable, no tóxico, incoloro, inodoro e insípido) hacen que la seguridad sea uno de los factores principales a la hora de seleccionar un sistema de almacenamiento ^(4-6,14).

Existen diferentes formas de almacenar hidrógeno que cumplen, en mayor o menor medida, los requisitos para poder trabajar en diferentes situaciones. Se pueden clasificar de la siguiente forma:

- en gas a presión
- en forma líquida (almacenamiento criogénico)
- en hidruros metálicos
- en carbón, ya sea carbón activado, grafito, lechos de carbón molecular, etc.



- en zeolitas
- en microesferas de vidrio
- en forma de compuestos químicos (NH_3 , tolueno, etc.)

Dentro de estas opciones, en este momento tan solo las tres primeras cuentan con la fiabilidad suficiente como para estar disponibles en el mercado y poder ser empleadas con suficientes garantías. El resto de las posibilidades están actualmente en fase de estudio e investigación⁽⁶⁾.

- **Almacenamiento de gas a presión.**

Es la forma más común de almacenamiento y la que lleva más tiempo en el mercado. El hidrógeno se puede almacenar en estado gaseoso en depósitos de tipología muy diferente: depósitos de superficie móviles o estacionarios y cavernas subterráneas.

En las plantas de producción de H_2 , el gas es comprimido en torno a los 200-300 bares y se envasa en recipientes aislados o plataformas. Estos recipientes o plataformas se trasladan posteriormente a los centros de consumo. Con el objetivo de disminuir el peso de estos sistemas de almacenamiento, hace varios años se están llevando a cabo estudios y ensayos en los envases con la utilización de materiales tipo «*composite*» poliméricos en sustitución del acero, con los mismos niveles de seguridad, pero mejores propiedades tanto termodinámicas como en cuanto a su peso⁽⁸⁾.

En la actualidad existen depósitos de materiales compuestos que tienen una capacidad de almacenamiento por encima de 350 bar y son utilizados actualmente en muchos prototipos como en numerosos vehículos de demostración. Más recientemente se están utilizando depósitos que permiten alcanzar presiones superiores a los 700 bar, ensayados y certificados para cumplir todos los requisitos exigidos en cuanto a seguridad⁽¹⁰⁾. También es preciso tener en cuenta el coste energético de la compresión de hidrógeno, dependiendo del estado final e inicial^(4-6,9).

Se puede pensar en el efecto que produce el hidrógeno sobre el material del depósito. En el caso de que el depósito fuera de acero este no se ve muy afectado por el hidrógeno interno, aunque produce pequeñas grietas sobre su superficie, tiene un comportamiento dúctil. El hidrógeno ambiente no es tampoco nocivo sobre la superficie del acero y apenas produce grietas ni oquedades en su superficie⁽³⁴⁾.

- **Almacenamiento de hidrógeno líquido.**

Las principales aplicaciones para el almacenamiento del hidrógeno en estado líquido son el transporte a gran escala y la industria espacial. La temperatura de ebullición del hidrógeno a 1 atm. (101325 bar) es de -252.76°C (20.39K). En dichas condiciones la cantidad de energía almacenada puede llegar hasta los 8.4 MJ/l. El hidrógeno sólo se puede encontrar en forma líquida entre 14 y 20 K; siendo después del helio la sustancia más volátil. Esto significa que para poder almacenar hidrógeno líquido a presión atmosférica se tiene que alcanzar y mantener estas bajas temperaturas.

Almacenar y manipular el gas licuado en estas condiciones tan extremas es uno de los principales inconvenientes de esta tecnología. Según el ciclo de Carnot el consumo energético teórico del proceso de licuefacción es de 3.3 kWh/kg de H_2 . En la práctica, para

grandes instalaciones, este consumo ronda los 10 kWh/kg, lo que supone casi un 30 % del contenido energético del hidrógeno ^(5,6).

- **Almacenamiento en hidruros metálicos.**

Desde el siglo pasado, diversos laboratorios y centros de investigación empezaron a llevar a cabo estudios y comenzaron a trabajar en ciertos compuestos metálicos que presentaban la propiedad de combinarse con el hidrógeno en una reacción más o menos reversible.

A partir de los resultados obtenidos con estos estudios se comprobó que las reacciones químicas involucradas en los procesos de formación y descomposición de numerosos hidruros metálicos son lo suficientemente rápidas como para considerar su uso en sistemas de almacenamiento de hidrógeno. El campo de aplicación de dichos sistemas de almacenamiento de hidrógeno a través de los hidruros metálicos ofrece un abanico de posibilidades, partiendo de pequeños contenedores con bajos volúmenes hasta complejos sistemas de calefacción y refrigeración ⁽⁵⁾.

Sin embargo, el problema de acumular grandes cantidades de hidrógeno de una forma segura y económicamente viable no ha sido resuelta por el momento. Es por ello por lo que el almacenamiento mediante hidruros abre un enorme campo de posibilidades y diferentes aplicaciones, pero por el momento solo se ha implementado algunos prototipos e investigaciones. Actualmente existe compuestos capaces de acumular hasta $150 \text{ kg } \frac{\text{H}_2}{\text{m}^3}$ y hasta un 20% en peso. La mayoría de estos hidruros se han desarrollado en acumuladores comerciales, pero es necesaria todavía una mayor investigación para poder aumentar la capacidad y que sea viable su desarrollo ⁽³⁵⁾. Un grave inconveniente de estos sistemas que por el momento ha descartado su uso en automoción es su elevado peso.

Un ejemplo de depósito y la propia instalación de hidrógeno se muestra en la siguiente imagen que proviene del Centro Nacional de Hidrógeno.



Figura 3: Depósito del Centro Nacional de Hidrógeno ⁽¹⁰⁾

3.3 Ventajas e inconvenientes de los distintos métodos de almacenamiento de hidrógeno

En la tabla que se muestra a continuación se observan las principales ventajas e inconvenientes de los métodos de compresión de hidrógeno anteriormente mencionados ⁽²⁹⁾.

Método	Ventajas	Inconvenientes
Almacenamiento de gas a presión	<p>Es la tecnología con más experiencia y capacidad de almacenamiento de hasta 800 bar.</p> <p>Se puede transportar de esta forma por ferrocarril, tren.</p> <p>El almacenamiento subterráneo resulta el más económico</p>	<p>A bajas presiones la cantidad de hidrógeno almacenado es pequeña.</p> <p>La compresión del hidrógeno hasta 350 bar consume el 20% de su energía interna.</p> <p>A altas presiones la tecnología está aún en desarrollo.</p> <p>Los depósitos y contenedores son pesados.</p>
Almacenamiento de hidrógeno líquido	<p>Tecnología conocida por su utilización en cohetes espacial.</p> <p>Puede almacenar seis veces más hidrógeno que el método de gas a presión cuando se encuentra a 700 bar.</p> <p>Es el método más económico para el almacenamiento a largo plazo.</p>	<p>La licuación del hidrógeno consume entre el 30-40% de su energía interna.</p> <p>Elevadas exigencias de seguridad para almacenamiento y transporte.</p> <p>La energía almacenada por unidad de volumen es menor que en algunos combustibles fósiles.</p>
Almacenamiento en hidruros metálicos	<p>Seguridad mayor que en el hidrógeno comprimido o líquido.</p>	<p>Pesado.</p> <p>Baja densidad de almacenamiento.</p> <p>Se puede degradar con el tiempo.</p> <p>Tecnología con un coste elevado.</p>

Tabla 1: *Ventajas e inconvenientes de los distintos métodos de almacenamiento del hidrógeno*
Fuente: *Elaboración propia*

3.4 Repostaje del hidrógeno

Uno de los retos más difíciles cuando se diseña una hidrogenera es el sistema de repostaje. Existen varios métodos de repostaje en función de las condiciones en las que haya sido almacenado el hidrógeno en el depósito. En primer lugar, partiendo de hidrógeno comprimido, actualmente están disponibles tres tipos de sistemas de repostaje ⁽¹²⁾:

- **Sistema en cascada.** Para empezar, el vehículo se conecta a la estación, tras lo cual el sistema de monitorización de la planta registra la presión y el tamaño del depósito del vehículo, ya sea mandando un caudal al tanque y a continuación midiendo el aumento de presión, o bien, a través de comunicación por infrarrojos entre el vehículo y la estación. Este sistema activa la señal para que la válvula del tanque de menor presión se abra y se genere un caudal de hidrógeno hacia el tanque del vehículo. Al mismo tiempo, el compresor se enciende e impulsa un cierto caudal de hidrógeno que se une con el flujo que sale del tanque hasta llegar al mezclador. En el caso de que el flujo másico del compresor sea mayor que el necesario para el repostaje, el excedente de hidrógeno será almacenado en el tanque. Cuando la presión a través de la válvula de reducción alcanza un cierto límite, el repostaje del tanque de menor presión se detiene y comienza a proporcionar hidrógeno el tanque que está a mayor presión que el primer tanque utilizado. Previamente, el compresor llena el tanque de menor presión hasta la presión de inicio antes de empezar a surtir hidrógeno hacia el mezclador que le corresponde al tanque de presión intermedia. El proceso será de la misma forma cuando se pase del tanque de presión intermedia al último tanque, el cual corresponde al tanque de mayor presión ^(12,16).

En el esquema presentado a continuación se puede ver de forma más clara y detallada el proceso.

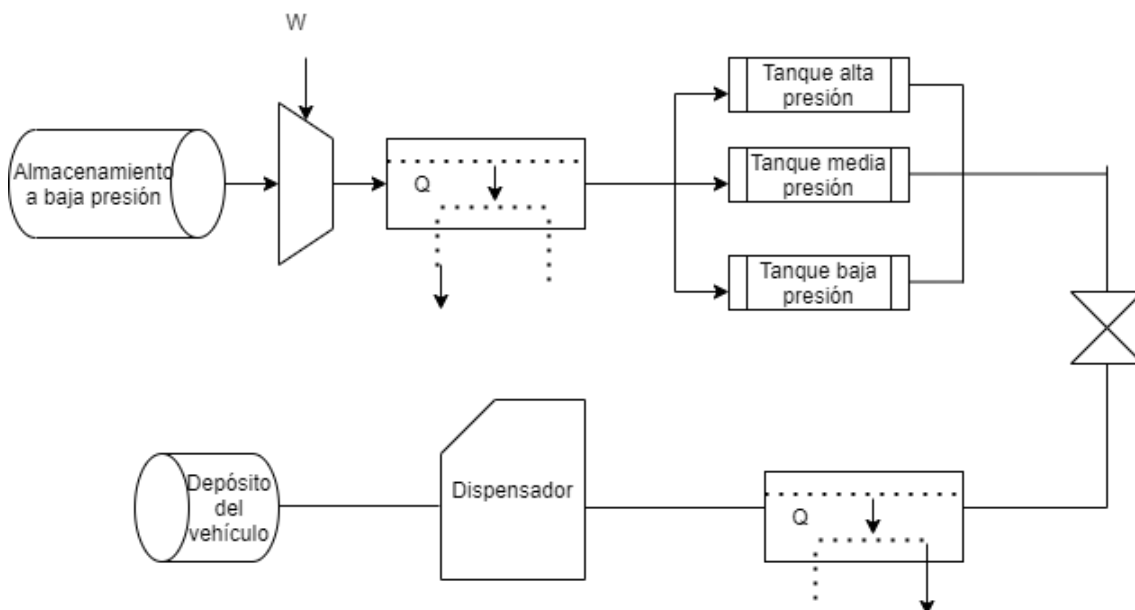


Figura 4: Sistema en cascada

Fuente: Elaboración propia

- **Sistema de compresión directa.** En este proceso la principal diferencia con el anterior es que se utiliza un solo tanque en todo el ciclo. En el llenado, una vez determinadas las propiedades del tanque, se empieza surtiendo el hidrógeno del tanque de almacenamiento inicial a través de una válvula hasta llegar al tanque del vehículo. Dicho proceso es mucho menos utilizado debido a los bajos rendimientos de compresión que se dan al utilizar un solo compresor, y por tanto a la pérdida de energía derivada y fundamentalmente al excesivo coste de fabricación de un compresor de dichas características ^(12,16).

En la figura mostrada a continuación se detalla un esquema del circuito.

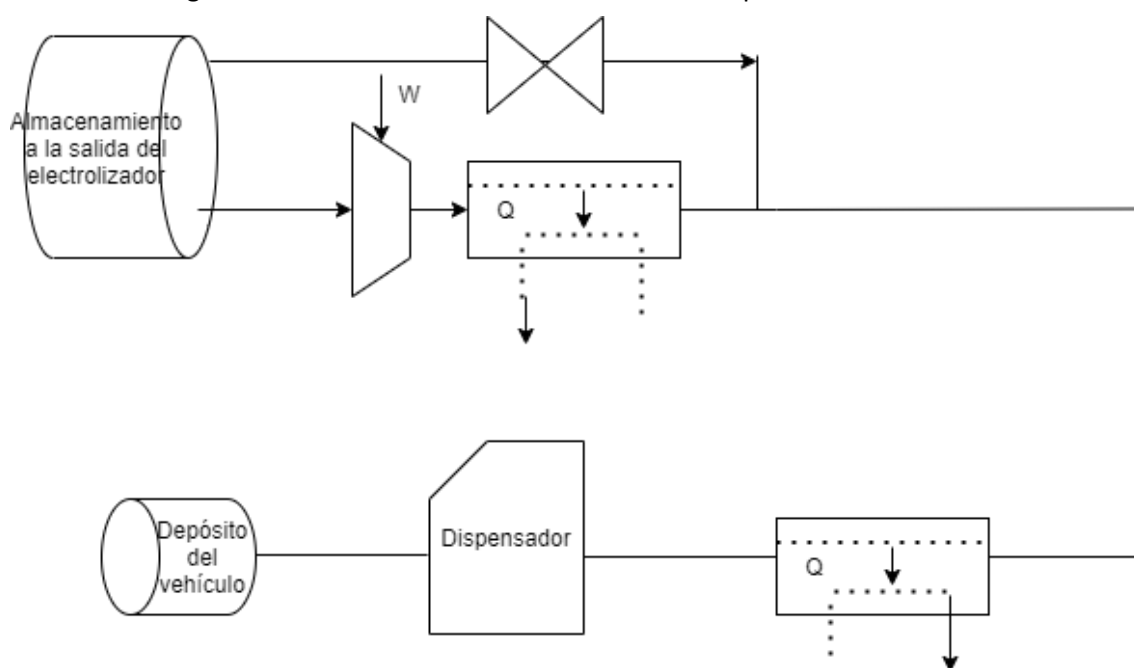


Figura 5: Sistema de compresión directa

Fuente: Elaboración propia

- **Sistemas de compresión directa con refrigeración intermedia.** Esta tecnología consiste en una variante basada en los principios de la compresión directa. Después del paso por el compresor del caudal de hidrógeno, se coloca un pequeño acumulador (antes de pasar por el intercambiador de calor). Es muy similar al método de compresión directa, también con intercambiadores de calor, la única diferencia es que añade un acumulador donde se almacena el hidrógeno comprimido. En primer lugar, el repostaje del vehículo se inicia abriendo el caudal del depósito de menor presión (del dispensador, explicado con detalle en el capítulo 7) hasta que la presión no sea suficiente para seguir abasteciendo de hidrógeno al vehículo y el proceso se detiene. A continuación, empieza a suministrar hidrógeno del acumulador, el cual se encuentra a una presión elevada, por lo que, cuando hay un requerimiento de mayor presión, el compresor se activa y comienza a rellenar al acumulador. No obstante, este método tiene el mismo

inconveniente que en la compresión directa, que es conseguir un compresor con las características adecuadas ^(12,16).

Para caracterizar el repostaje es importante determinar su duración y las variaciones de la presión y la temperatura que puedan darse en dicho intervalo. Uno de los factores más importantes a considerar durante el proceso de expansión es el aumento de la temperatura. Esto se detalla más a fondo en el capítulo cuatro. La normativa actual prohíbe que la temperatura del depósito supere los 80°C.

En el periodo de duración del repostaje se debe lograr un llenado óptimo del tanque a una densidad concreta lo que hace necesaria una compensación del efecto de la temperatura debido al inevitable calentamiento del gas. Este efecto de la compensación de la temperatura se representa más claramente en la figura 6.

La comparación con los vehículos de GNC revela que la omisión de esta compensación conduce a un nivel de llenado reducido de alrededor del 20%, que sería aún mayor a una presión de trabajo nominal de 70 MPa. La utilización de densímetros permite poder medir la densidad del hidrógeno durante el repostaje y poder anticipar su posible variación durante el proceso aplicando variaciones de temperatura a la salida del dispensador (mediante los intercambiadores de calor como se ha visto en la figura 5).

En la figura siguiente se representa el uso de densímetros para medir la densidad según la presión y aplicando la compensación de temperatura.



Figura 6: *Efecto de la compensación de la temperatura* ⁽³⁰⁾.

A excepción de Japón, donde las regulaciones legales todavía prohíben su uso, los procedimientos de repostaje con hidrógeno gaseoso se realizan actualmente casi exclusivamente con compensación de temperatura ^(13,16). Es muy importante conocer el rango de presiones durante el repostaje, y su variación a lo largo del proceso. En la figura se muestra un esquema con la variación temporal del rango de presiones durante el repostaje.

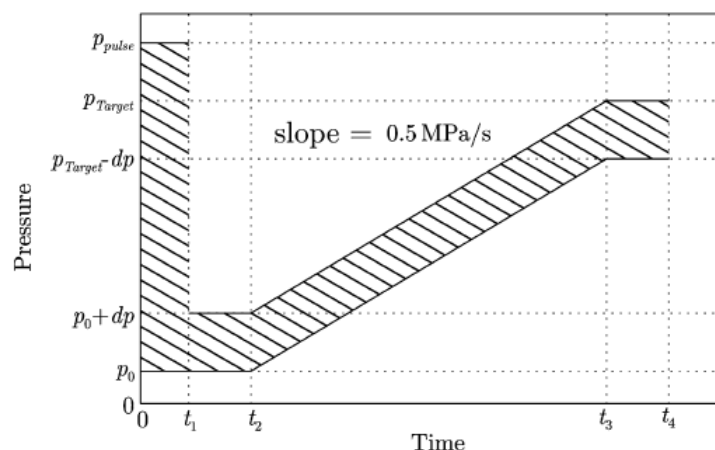


Figura 7: Presión durante el proceso de repostaje ⁽¹³⁾

Es importante incluir un proceso de preenfriamiento del gas antes del repostaje, evitando posibles fugas y temperaturas demasiado elevadas que pudieran dañar el depósito. En las siguientes gráficas se muestra, en función de la temperatura ambiente, a que temperatura sería necesario preenfriar el gas antes del proceso de repostaje, así como la presión en cada caso ⁽¹³⁾.

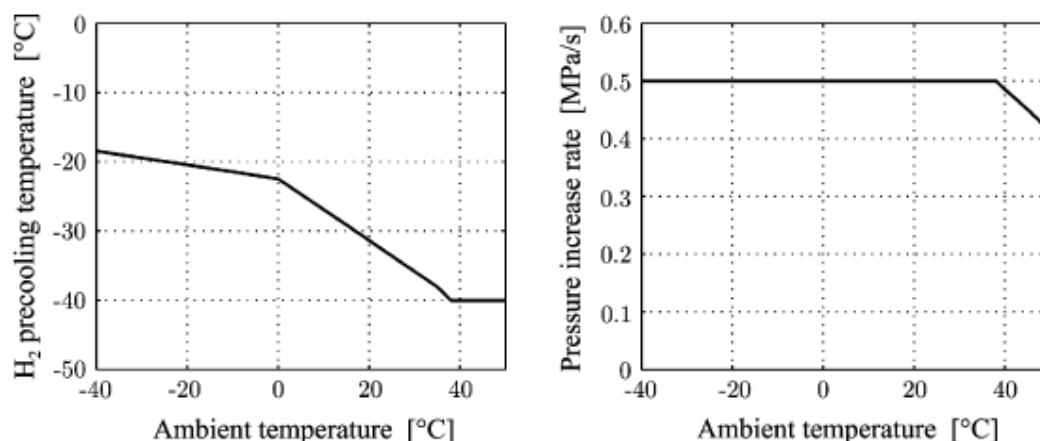


Figura 8: Características de la curva de preenfriamiento y tasa de aumento de presión ⁽¹³⁾

Si se inicia el proceso a partir del hidrógeno en estado líquido a temperaturas muy bajas habría que llevar a cabo un proceso algo diferente para realizar el repostaje. El hidrógeno líquido se almacena en tanques a baja presión y además requiere muy bajas temperaturas para permanecer en ese estado físico, por lo que cualquier transferencia de calor desde el ambiente produce evaporaciones parciales en el interior del tanque, lo que afecta el mantenimiento del estado líquido ⁽¹⁷⁾.

Si se producen cambios de fase, sería necesario expulsar del tanque el hidrógeno en estado gaseoso, debido a que produce sobrepresiones indeseadas. Una opción disponible en estos casos es la instalación de una válvula que en función de la presión interna del depósito se regule y cuando se exceda la presión de seguridad, se abra y descargue parte del hidrógeno al exterior. La otra opción sería utilizar un intercambiador de calor y después comprimir el

hidrógeno hasta la presión deseada. La segunda opción es la más eficiente desde el punto de vista del aprovechamiento del combustible.

Por otra parte, el hidrógeno líquido es impulsado por una bomba y posteriormente, se calienta mediante un evaporador hasta que se produce el cambio de estado y se alcanza la temperatura requerida. Por lo tanto, ambos caudales, el que proviene del hidrógeno que parcialmente se ha evaporado en el interior del depósito y éste último descrito, se juntan y acaban en el sistema de almacenamiento a alta presión, a partir del cual se emplea normalmente el sistema en cascada. A continuación, se encuentra la válvula de control seguida del sistema de refrigeración y del dispensador de hidrógeno ^(12,13).

4. Estudio del efecto Joule-Thomson

4.1 Definición

El efecto de Joule-Thomson o efecto Joule-Kelvin es conocido como el proceso en el cual la temperatura de un sistema disminuye o aumenta al permitir que se expanda libremente manteniendo la entalpía constante.

Gracias a las leyes de los gases se puede definir fácilmente la relación entre la temperatura, la presión y el volumen de un gas. Cuando se produce un aumento de volumen durante un proceso irreversible, las leyes de los gases no pueden determinar por sí solas qué ocurre con la temperatura y la presión del gas. En la mayoría de los casos, cuando se expande un gas adiabáticamente, la temperatura puede disminuir o aumentar, en función de la presión y temperatura inicial. Para una presión, un gas tendrá una temperatura de inversión de Joule-Thomson (Kelvin), hasta la cual al comprimirse el gas causa un aumento de temperatura y, por otro lado, la expansión del gas causa un enfriamiento. En general para la mayor parte de los gases, a presión atmosférica esta temperatura es bastante alta, mucho mayor que la temperatura ambiente, y por ello la mayoría de los gases se enfrían al expandirse. El incremento de temperatura (ΔT) con respecto al incremento de presión (ΔP) en un proceso isoentálpico es el coeficiente de Joule-Thomson ^(19,20).

El coeficiente Joule-Thomson se define como:

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (1)$$

Con esta definición se pueden formular las ecuaciones para poder obtener las gráficas correspondientes al efecto Joule-Thomson de diferentes gases representando en un diagrama P-T las líneas de entalpía constante.

4.2 Características y cálculo de la curva de inversión

Aplicando al hidrógeno las ecuaciones desarrolladas en el Anexo 1 mediante un programa elaborado en el software EES se obtiene la siguiente gráfica:

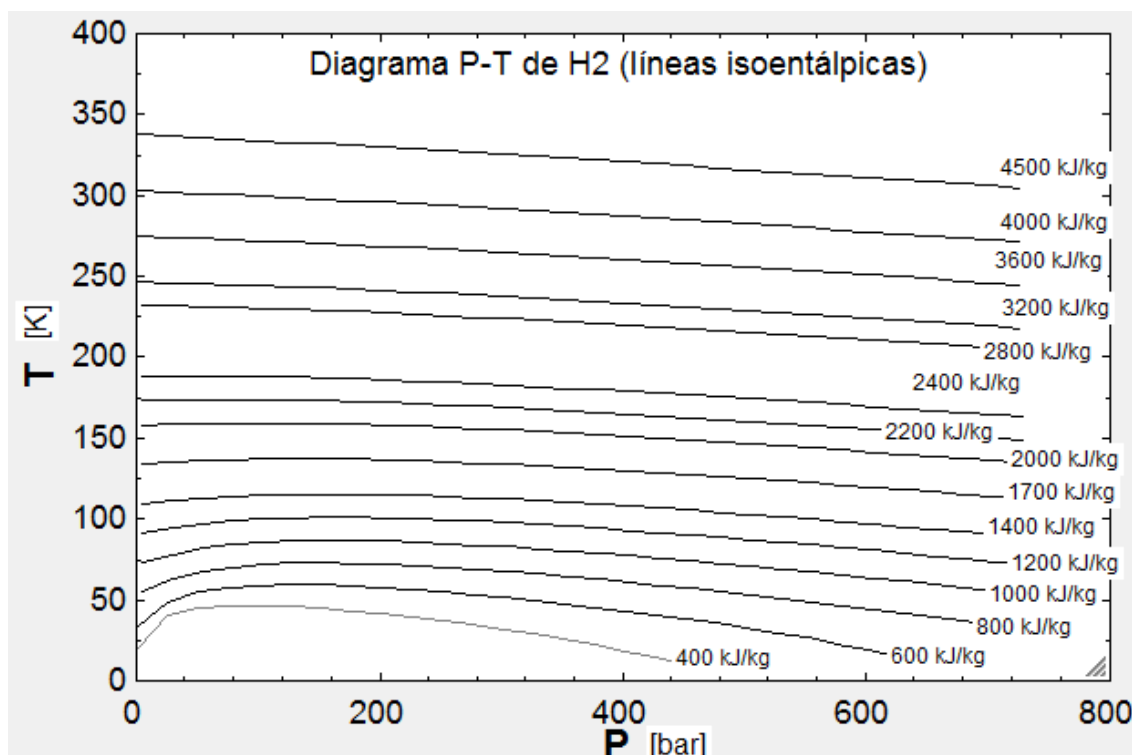


Figura 9: *Diagrama P-T del hidrógeno* Fuente: *Elaboración propia*

Se puede apreciar que, para diferentes valores de entalpía, tal y como se había adelantado debido al efecto Joule-Thomson, existen puntos de inversión en los cuales a partir de cierta presión la temperatura aumenta o disminuye, dependiendo de si el gas se expande o se comprime.

En la figura 9 se representan en un diagrama P-T las líneas de entalpía constante para el hidrógeno, observándose que algunas de ellas presentan un máximo. La línea que une estos puntos máximos se denomina línea de inversión, y el valor de la temperatura para este estado se denomina temperatura de inversión.

La línea de inversión tiene un significado físico importante, ya que el gas se comporta de diferente forma según el signo del coeficiente y el lado de la curva en que esté. En la parte derecha de la curva de inversión en un diagrama P-T el coeficiente de Joule-Kelvin es negativo. Es decir, en esta región particular la temperatura se incrementará cuando se produzca una expansión y por tanto la presión decrezca. Sin embargo, a la izquierda de la curva de inversión el coeficiente es positivo, lo que indica que tendrá lugar un enfriamiento por expansión en esta región⁽²¹⁾. Si se desarrolla la ecuación y se evalúa para diferentes volúmenes según el estado de

compresión se obtienen los puntos de inversión que permiten trazar la curva de inversión del hidrógeno. A continuación, se presenta un desarrollo teórico para entender mejor este fenómeno.

La expansión de un gas pasando por una válvula o un estrangulamiento puede considerarse idealmente como un proceso isoentálpico. En la práctica, el proceso puede no ocurrir a entalpía constante, aunque la entalpía inicial y final sean iguales

De acuerdo la definición de la ecuación 1, un gas se enfriará al expandirse si $\mu_{JK} > 0$ o se calentará si $\mu_{JK} < 0$. Para facilitar el cálculo

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = - \frac{\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P} \quad (2)$$

Para un gas de Van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2 a_0}{V^2} \right) (V - nb_0) = nRT \quad (3)$$

Donde $\mathcal{R} = 8,3145 \frac{J}{mol \cdot K}$ es la constante universal de los gases. En función del volumen específico

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (4)$$

Con

$$a = \frac{n^2 a_0}{M^2} \quad (5)$$

$$b = \frac{nb_0}{M} \quad (6)$$

Donde n es el número de moles, M es la masa molar del gas y $R = \mathcal{R}/M$

Utilizando la siguiente relación de Maxwell:

$$dh = Tds + v dP \quad (7)$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P \quad (9)$$

Y se obtiene

$$\mu_{JK} = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right] \quad (10)$$

El coeficiente de expansión térmica α se define como

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (11)$$

(En alguna bibliografía se le denomina coeficiente de expansión volumétrica)

con lo que

$$\mu_{JK} = \frac{v}{c_P} (T\alpha - 1) \quad (12)$$

Utilizando la ley de los gases ideales, $Pv = RT$, se puede obtener el coeficiente de expansión térmica y de Joule – Thomson para estos gases

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial RT/P}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v} \frac{R}{P} \quad (13)$$

$$\mu_{JK} = \frac{v}{c_P} \left(\frac{RT}{Pv} - 1\right) = 0 \quad (14)$$

Por tanto, se observa que un gas ideal ni se calienta ni se enfría durante una compresión o expansión isoentálpica. Esta variación de temperatura se debe a que los gases reales no se comportan exactamente como gases ideales. Si realizamos unos cálculos similares considerando un gas de Van der Waals,

sustituyendo y operando:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P} = \frac{1}{v} \frac{R}{\left[\left(\frac{-2a}{v^3} \right) (v-b) + \left(P + \frac{a}{v^2} \right) \right]}$$

$$= \frac{R(v-b)}{RTv - \frac{2a(v-b)^2}{v^2}} \quad (15)$$

$$\mu_{JK} = -\frac{v}{c_P} \left(1 - \frac{RT(v-b)}{RTv - \frac{2a(v-b)^2}{v^2}} \right) = -\frac{v}{c_P} \left[\frac{RTb - \frac{2a(v-b)^2}{v^2}}{RTv - \frac{2a(v-b)^2}{v^2}} \right] =$$

$$= -\frac{v}{c_P} \left[\frac{\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v-b)b - \frac{2a(v-b)^2}{v^2}}{\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v-b)v - \frac{2a(v-b)^2}{v^2}} \right] = -\frac{v}{c_P} \left[\frac{(v^2P + a)b - 2a(v-b)}{(v^2P + a)v - 2a(v-b)} \right] =$$

$$= -\frac{v}{c_P} \left(\frac{v^2Pb - 2av + 3ab}{v^3P - av + 2ab} \right) = -\frac{b}{c_P} \left(\frac{P - \frac{2a}{vb} + \frac{3a}{v^2}}{P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right) \quad (16)$$

Un gas de Van Der Waals se calentará al expandirse si

$$-\frac{b}{c_P} \left(\frac{P - \frac{2a}{vb} + \frac{3a}{v^2}}{P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right) < 0 \quad (17)$$

Y esto ocurrirá si

$$P - \frac{2a}{vb} + \frac{3a}{v^2} > 0 \text{ y } P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} > 0 \quad (18)$$

O

$$P - \frac{2a}{vb} + \frac{3a}{v^2} < 0 \text{ y } P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} < 0 \quad (19)$$

Es decir

$$P > \frac{a}{v} \left(\frac{2}{b} - \frac{3}{v} \right) \text{ y } P > \frac{a}{v} \left(\frac{1}{v} - \frac{2b}{v^2} \right) \quad (20)$$

O

$$P < \frac{a}{v} \left(\frac{2}{b} - \frac{3}{v} \right) \text{ y } P < \frac{a}{v} \left(\frac{1}{v} - \frac{2b}{v^2} \right) \quad (21)$$

Y en función de la temperatura

$$T > \frac{2a(v-b)^2}{Rv^2b} \text{ y } T > \frac{2a(v-b)^2}{Rv^3} \quad (22)$$

$$T < \frac{2a(v-b)^2}{Rv^2b} \text{ y } T < \frac{2a(v-b)^2}{Rv^3} \quad (23)$$

Por el contrario, el gas se enfriará al expandirse si

$$\frac{a}{v} \left(\frac{2}{b} - \frac{3}{v} \right) < P < \frac{a}{v} \left(\frac{1}{v} - \frac{2b}{v^2} \right) \quad (24)$$

o

$$\frac{a}{v} \left(\frac{1}{v} - \frac{2b}{v^2} \right) < P < \frac{a}{v} \left(\frac{2}{b} - \frac{3}{v} \right) \quad (25)$$

O en función de la temperatura

$$\frac{2a(v-b)^2}{Rv^2b} < T < \frac{2a(v-b)^2}{Rv^3} \quad (26)$$

o

$$\frac{2a(v-b)^2}{Rv^3} < T < \frac{2a(v-b)^2}{Rv^2b} \quad (27)$$

A partir de las ecuaciones 27 y 29 es posible calcular los valores de P y T que van a permitir obtener las gráficas de la curva de inversión para el hidrógeno.

Para el hidrógeno

$$a_0 = 0,02476 \text{ J} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}^2$$

$$b_0 = 0,02661 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$\text{Por lo tanto } a = \frac{0,02476 \frac{J}{m^3 \cdot mol^2}}{\left(2 \frac{kg}{kmol}\right)^2 \cdot 10^{-6}} = 6190 \frac{J}{m^3 \cdot kg^2}$$

$$\text{Y } b = \frac{0,02661 \times 10^{-3} \frac{m^3}{mol}}{2 \frac{kg}{kmol}} = 0,013305 \frac{m^3}{kg}$$

Que son nuestras constantes de Van der Waals.

El valor de las constantes a y b se puede obtener a partir de los parámetros críticos, que para el hidrógeno son $T_{cr}=33,3K$, $P_{cr}=1,3 \cdot 10^6$ Pa, obteniéndose que.

$$a = \frac{27R_H^2 T_{cr}^2}{64P_{cr}} = 6190 \frac{J}{m^3 \cdot kg^2}$$

$$b = \frac{R_H T_{cr}}{8P_{cr}} = 0,0133 \frac{m^3}{kg}$$

Se puede, por tanto, obtener la temperatura de inversión en función de la presión resolviendo el sistema

$$P = \frac{a}{v} \left(\frac{1}{v} - \frac{2b}{v^2} \right) \quad (28)$$

$$T = \frac{2a(v-b)^2}{Rv^3}$$

Dando valores a v , se pueden obtener pares $(P, T)_{inv}$. Por ejemplo, para $v=24,45$ l/mol (en condiciones de 1 atm y 25 °C) $= 0,02445 \frac{m^3}{mol} = \frac{0,02445 \frac{m^3}{mol}}{2,015 kg/kmol} = 12,25 \frac{m^3}{kg}$

se obtiene que $P = 75,06$ kPa, $T = 22,049$ K.

Variando los valores de v se puede generar la curva de inversión.

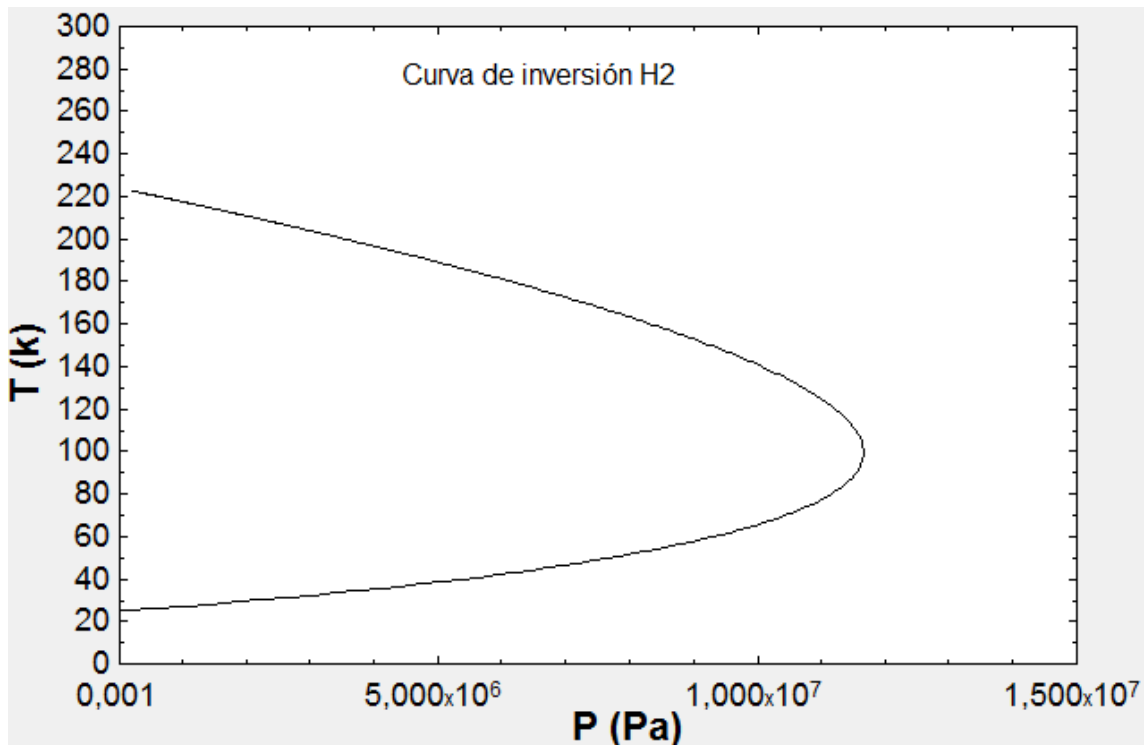


Figura 10: Curva de inversión del hidrógeno Fuente: Elaboración propia

Tal y como se menciona anteriormente se distinguen dos regiones donde el gas tendrá un comportamiento diferente en función de en cuál de ellas se encuentre. Si se traza una línea de presión constante en este diagrama, cortará a la curva de inversión en un máximo de dos puntos tal y como se representa en la figura 10. Es por eso por lo que en la literatura se menciona la temperatura de inversión superior e inferior para una presión dada, siempre que la presión se encuentre en la zona de existencia de la curva de inversión ⁽²¹⁾.

4.3 Significado del signo del coeficiente Joule-Thompson

Con el programa EES, resolviendo

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P} \quad (29)$$

para las diferentes líneas isoentálpicas, (Anexo 1) podemos obtener el signo del coeficiente de Joule-Thompson en función de la presión, (ver figura 8).

En la figura mostrada a continuación se puede apreciar el valor que toma el coeficiente a través de distintas líneas isoentálpicas.

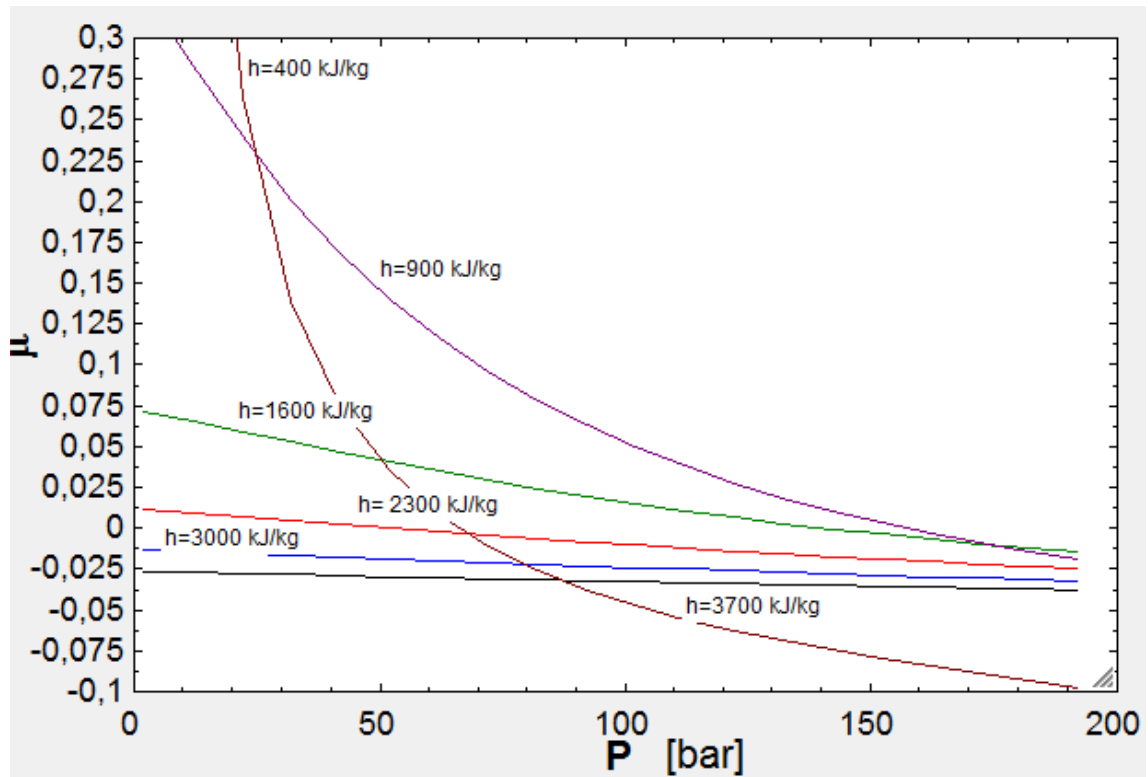


Figura 11: Signo del coeficiente Joule-Thompson

Fuente: Elaboración propia

En las siguientes tablas se puede apreciar, tomando algunos valores ejemplos, el cambio de signo del coeficiente conforme se varía la presión a través de una línea de entalpía constante:

h(cte=900kJ/kg)			h(cte=1800kJ/kg)		
μ	P (bar)	T (K)	μ	P (bar)	T (K)
0,3292	2	62,86	0,04679	2	141,9
0,283	12	65,92	0,04282	12	142,4
0,2398	22	68,53	0,03853	22	142,8
0,2014	32	70,73	0,03408	32	143,2
0,1684	42	72,57	0,02961	42	143,5
0,1402	52	74,11	0,02521	52	143,8
0,1163	62	75,39	0,02096	62	144
0,09587	72	76,45	0,01688	72	144,2
0,07827	82	77,32	0,01301	82	144,3
0,06302	92	78,02	0,009337	92	144,4
0,04973	102	78,59	0,005876	102	144,5
0,03808	112	79,02	0,002617	112	144,5
0,02782	122	79,35	-0,0004494	122	144,6
0,01874	132	79,58	-0,003333	132	144,5
0,01068	142	79,73	-0,006048	142	144,5
0,003485	152	79,8	-0,008604	152	144,4
-0,002954	162	79,8	-0,01102	162	144,3
-0,00874	172	79,74	-0,01329	172	144,2
-0,01396	182	79,63	-0,01544	182	144,1
-0,01869	192	79,46	-0,01748	192	143,9

Tabla 2: *Tabla signos coeficiente Joule-Thompson* Fuente: *Elaboración propia*

Una realizados los análisis sobre el efecto Joule-Thompson se llega a la conclusión de que habrá que tener en cuenta el aumento de temperatura que puede producirse en un proceso de expansión.

5. Proceso de compresión del hidrógeno

Para el estudio de la compresión del hidrógeno se pueden evaluar diferentes procesos en función de los requisitos tanto termodinámicos como económicos. Por lo tanto, se ha de tener en cuenta las limitaciones de seguridad que requiere el hidrógeno desde un punto de vista físico, y la limitación de los elementos de la instalación.

Se van a diferenciar y evaluar los siguientes procesos:

5.1 Compresión en una sola etapa

El primer proceso y el más sencillo que cabría pensar sería comprimir el hidrógeno en una sola etapa para su posterior almacenamiento. Las condiciones del hidrógeno a la salida del electrolizador son a 30 bar (3MPa) de presión y se quieren alcanzar los 800 bar de presión (80MPa). Hay que tener en cuenta que no se trata de un proceso ideal ya que el compresor tiene pérdidas por irreversibilidad del proceso.

La presión P y la temperatura T son conocidas, por lo que calculando con el EES (Anexo 1) se obtiene la entalpía específica h (kJ/kg) y la entropía específica s (kJ/kg*K) para las condiciones iniciales. Conocida la presión final que se quiere alcanzar y la entropía del sistema se pueden conocer el resto de las propiedades. Sin embargo, como se ha mencionado con anterioridad, el proceso no es ideal por tanto es necesario aplicar un rendimiento para conocer los valores reales.

Y aplicando

$$\eta_s = \frac{h_o - h_{fs}}{h_o - h_f} \quad (30)$$

se obtienen los valores reales, con un rendimiento estimado del compresor de 0,75.

Etapa	P(MPa)	T(K)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg*K)
1.Estado inicial	3	298	3942	39,37
2(s). Compresión ideal	80	754,6	11234	39,37
2.Compresión real	80	918,5	13664	42,48

Tabla 3: *Proceso de compresión en una sola etapa* Fuente: *Elaboración propia*

Como conclusión cabe señalar que hay varios inconvenientes en un proceso de una sola etapa. Los resultados dan una temperatura final notablemente elevada lo que derivaría en muchos problemas de cara a la seguridad de almacenaje ya que a estas temperaturas es muy probable las ignición y detonación del hidrógeno. Por otro lado, en el mercado no existe ningún compresor que permita realizar un salto de presión tan elevado, y si lo hubiera su coste sería demasiado alto para que fuera viable económicamente.

5.2 Compresión en dos etapas con intercambiador intermedio

El proceso de compresión en dos etapas con intercambiador intermedio podría suponer una mejora en el calentamiento que se produce durante la compresión del gas, y además utiliza dos

compresores, lo que facilita encontrar en el mercado compresores que cumplan las exigencias. En la siguiente figura se muestra un esquema simplificado de la instalación.

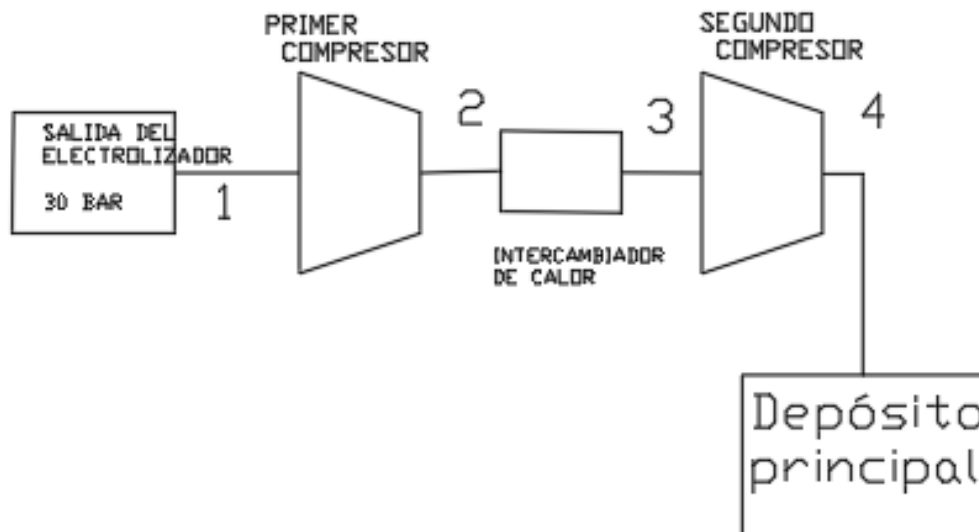


Figura 12: Esquema del sistema de compresión

Fuente: Elaboración propia

Con el intercambiador de calor se disminuye la temperatura del gas que sale del primer compresor reduciendo riesgos del sistema. Se considera que al utilizar un intercambiador con flujo a contracorriente se puede aumentar la eficiencia del proceso de transferencia de calor. Como líquido refrigerante para el circuito de temperatura fría se propone el nitrógeno líquido que cuenta con unas propiedades excelentes para este fin (Anexo 2).

Conforme se ha procedido en el apartado anterior se parte de los valores de salida del electrolizador. Una vez realizados los cálculos de compresión y del intercambiador de calor (Anexo 1) con el programa EES se genera la siguiente tabla de resultados:

Etapas	P(MPa)	T(K)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg*K)
1.Estado inicial	3	298	3942	39,37
2(s). Compresión ideal	40	622,2	8951	39,37
2.Compresión real	40	735,8	10621	41,87
3.Enfriamiento en intercambiador en calor	40	250	3446	25,86
4(s). Compresión ideal	80	304,3	4550	25,86
4.Compresión real	80	328,7	4918	27,02

Tabla 4: Compresión en dos etapas con intercambiador de calor propia

Fuente: Elaboración propia

El nitrógeno líquido, tiene una temperatura de 77 K en la entrada del intercambiador. El calor disipado en el intercambiador es de 16,29 kW, siendo la temperatura final de salida del nitrógeno de 274,3 K. Los caudales que se utilizan son 0,04 kg/s en el circuito frío(nitrógeno) y 0,002277 kg/s en el circuito caliente (hidrógeno), tal y como se refleja con más precisión en el Anexo 1.

Se puede concluir que los resultados obtenidos son mucho más adecuados que en un único proceso de compresión, teniendo la temperatura valores ligeramente elevados, pero fuera del riesgo de explosión. No obstante, se podría optimizar el proceso para no tener que sobredimensionar el intercambiador y obtener mejores valores finales para su posterior almacenamiento.

5.3 Compresión en tres etapas con intercambiadores de calor intermedios

El objetivo de la compresión en tres etapas es mejorar las condiciones de salida del hidrógeno del último compresor y conseguir mayores rendimientos energéticos al utilizar tres compresores. Esto permite llegar a la presión final del hidrógeno en varias etapas y a una temperatura mucho más adecuada para su almacenaje y manipulación desde el punto de vista de la seguridad. A través del siguiente esquema se puede entender el proceso con cada una en sus etapas.

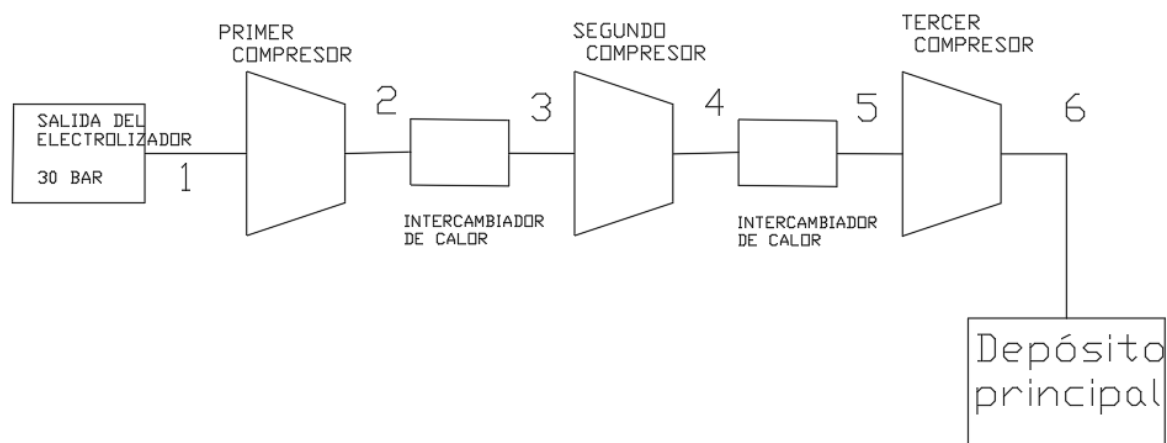


Figura 13: *Compresión en tres etapas con intercambiadores intermedios*

Fuente: Elaboración propia

Del mismo modo que se ha procedido en los apartados anteriores, utilizando el programa EES (Anexo 1) se calculan los valores más reseñables en cada una de las etapas del proceso. En la siguiente tabla se ven reflejados dichos valores, los cuales son útiles de contrastar con el esquema de la figura 12 para comprender por completo el funcionamiento del circuito.

Etapa	P(MPa)	T(K)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg*K)
1.Estado inicial	3	298	3942	39.37
2(s). Compresión ideal	20	511.9	7173	41.33
2.Compresión real	20	535.5	8249	41.33
3.Enfriamiento en intercambiador en calor	20	250	3327	28.84
4(s). Compresión ideal	40	305.4	4271	29.84
4.Compresión real	40	326.5	4585	29.84
5.Enfriamiento en el segundo intercambiador de calor	40	250	3446	25.38
6(s). Compresión ideal	80	294.7	4405	25.38
6.Compresión real	80	318.5	4764	26.55

Tabla 5: *Compresión en tres etapas con intercambiadores intermedios*

Fuente: Elaboración propia

5.4 Dimensionamiento de los equipos

Una vez conocidos los resultados teóricos es necesario saber la potencia requerida en cada etapa y buscar en el mercado que compresores e intercambiadores de calor se adaptan mejor al sistema para poder concluir que método es el más adecuado.

En la primera etapa se contaría solo de un compresor con un solo salto de entalpías, por lo tanto:

$$P = \Delta h * \dot{m} = 9722 \frac{kJ}{kg} * 0,002277 \frac{kg}{s} = 22,07 kW \quad (31)$$

Así mismo en la compresión en dos etapas

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \Delta h * \dot{m} = 6679 \frac{kJ}{kg} * 0,002277 \frac{kg}{s} = 15,2 kW \\
 P_2 &= \Delta h * \dot{m} = 1476 \frac{kJ}{kg} * 0,002277 \frac{kg}{s} = 3,35 kW \\
 P_{tot} &= 18,55 kW
 \end{aligned} \quad (32)$$

Y del mismo modo con tres etapas diferenciadas

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \Delta h * \dot{m} = 4307 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} * 0,002277 \frac{\text{kg}}{\text{s}} = 9,8 \text{ kW} \\
 P_2 &= \Delta h * \dot{m} = 1258 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} * 0,002277 \frac{\text{kg}}{\text{s}} = 2,86 \text{ kW} \\
 P_3 &= \Delta h * \dot{m} = 1318 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} * 0,002277 \frac{\text{kg}}{\text{s}} = 3 \text{ kW} \\
 P_{tot} &= 15,66 \text{ kW}
 \end{aligned} \tag{33}$$

Observando los resultados obtenidos resulta evidente que es más sencillo separar el proceso en varias etapas de compresión ya que el trabajo necesario es menor que en una sola compresión. Desde el punto de vista económico es más factible colocar dos compresores a diferentes saltos de presión que uno solo, ya que resultaría muy caro un compresor con un salto de presión tan elevado.

Por lo tanto, viendo los resultados obtenidos podría ser más viable instalar un sistema en tres etapas ya que la potencia requerida es menor, pero implica instalar un compresor más y una etapa refrigeradora adicional respecto al proceso de dos etapas.

Por otra parte, es necesario conocer también las características y dimensiones necesarias para el intercambiador de calor.

Se va a utilizar un intercambiador de calor con las siguientes características:

Flujo cruzado, un paso por carcasa y ocho por tubos.

$$m_{H_2} = 0,00227 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

El caudal de hidrógeno que se introduce en el ciclo viene dado por la capacidad de producción de hidrógeno, como se ha calculado y está explicado en el Anexo 2 utilizando un electrolizador.

Para dimensionar el intercambiador es necesario conocer el número de tubos y el área de intercambio de calor.

En una compresión en dos etapas se dispondrá de un solo intercambiador de calor, que va a realizar un intercambio de calor de acuerdo con los valores obtenidos en la tabla 4:

$$\begin{aligned}
 Q &= \dot{m} * \Delta h = 0,002277 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * (10621 - 3327) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\
 Q_{intercambiado} &= 16,33 \text{ kW}
 \end{aligned} \tag{34}$$

Una vez conocido el calor intercambiado es posible definir la superficie de intercambio a través de la siguiente ecuación, para un intercambiador de flujo cruzado:

$$A_{TFC} = \frac{Q}{U * \Delta T_{lm}} \tag{35}$$

$$\text{Donde } \Delta T_{lm} = \frac{(T_{c,sal} - T_{f,ent}) - (T_{c,ent} - T_{f,sal})}{\ln \frac{(T_{c,sal} - T_{f,ent})}{(T_{c,ent} - T_{f,sal})}}$$

$$Y \ U = 5 \frac{W}{m^2 \ K}$$

Coeficiente global de transferencia de calor para el hidrógeno, que se considera constante para todo el proceso. En el apartado 12.4 del Anexo 1 se encuentran una tabla con diferentes valores de U, donde para este caso el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso y el nitrógeno en estado líquido.

$$T_{cs} = 250 \ K; T_{ce} = 735,8 \ K; T_{fe} = 77 \ K; T_{fs} = 274,3 \ K$$

En el Anexo1, punto 12.5 se reflejan los cálculos para obtener las temperaturas en el intercambiador de calor mediante el código de EES.

Y por lo tanto sustituyendo los valores de la tabla 4 y el programa EES desarrollado en el Anexo 1:

$$A = 11,11 \ m^2$$

Conociendo el nº tubos y sus diámetros según fabricante (se ha tomado un valor promedio de modelos de catálogo) se obtiene la longitud de los tubos. Aplicando la siguiente ecuación es posible conocer el caudal que circula por cada tubo:

Nº tubos= 30

$$n^{\circ} \text{ tubos} = \frac{m_{N2}}{m. \text{ tubo}} \quad (36)$$

$$m. \text{ tubo} = 0,00133 \frac{kg}{s}$$

Una vez conocido el número de tubos y el área de intercambiador es posible conocer la longitud de los tubos.

$$A_{intercambio} = n^{\circ} \text{ tubos} * L. \text{ tubo} * \pi * \phi_{med} * n^{\circ} \text{ pasos} \quad (37)$$

Siendo la longitud de los tubos

$$L = 0,73 \ m$$

Para el caso de compresión en tres etapas será necesario colocar dos intercambiadores de calor intermedios. Tomando los valores de la tabla 5 se obtiene:

$$Q_1 = \dot{m} * \Delta h = 0,002277 \frac{kg}{s} * (8249 - 3327) \frac{kJ}{kg} \quad (38)$$

$$Q_{intercambiado} = 11,21 \text{ kW}$$

Y en este caso, aplicando la ecuación 37 se obtiene un área

$$A = 8,476 \text{ m}^2$$

Siendo:

$$T_{cs} = 250 \text{ K}; T_{ce} = 535,5 \text{ K}; T_{fe} = 77 \text{ K}; T_{fs} = 151,8 \text{ K}$$

Al igual que antes de calcula

Nº tubos= 20

$$n^{\circ} \text{ tubos} = \frac{m_{H2}}{m. \text{ tubo}} \quad (39)$$

$$m. \text{ tubo} = 0,002 \frac{kg}{s}$$

Una vez conocido el número de tubos y el área de intercambiador es posible conocer la longitud de los tubos.

$$A_{intercambio} = n^{\circ} \text{ tubos} * L. \text{ tubos} * \pi * \phi_{med} * n^{\circ} \text{ pasos} \quad (40)$$

Siendo la longitud de los tubos

$$L = 0,8431 \text{ m}$$

Y en el caso del siguiente intercambiador se repite el proceso para su dimensionamiento

$$Q_2 = \dot{m} * \Delta h = 0,002277 \frac{kg}{s} * (4585 - 3446) \frac{kJ}{kg} \quad (41)$$

$$Q_{intercambiado} = 1,139 \text{ kW}$$

Y sustituyendo en la ecuación 37 se obtiene un área

$$A = 1,092 \text{ m}^2$$

Donde para este intercambiador

$$T_{cs} = 250 \text{ K}; T_{ce} = 326,5 \text{ K}; T_{fe} = 77 \text{ K}; T_{fs} = 77,5 \text{ K}$$

Nº tubos= 5

$$n^{\circ} \text{ tubos} = \frac{m_{H_2}}{m. \text{ tubo}} \quad (42)$$

$$m. \text{ tubo} = 0,008 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Una vez conocido el número de tubos y el área de intercambiador es posible conocer la longitud de los tubos.

$$A_{\text{intercambio}} = n^{\circ} \text{ tubos} * L. \text{ tubos} * \pi * \phi_{med} * n^{\circ} \text{ pasos} \quad (43)$$

Siendo la longitud de los tubos

$$L = 0,43 \text{ m}$$

Tal y como se puede apreciar al realizar una compresión en dos etapas se reduce el tamaño de los intercambiadores utilizados y también el área de intercambio de calor. Esto puede ser una ventaja a la hora de realizar la transferencia de calor y mejorar el rendimiento del sistema.

Contrastados los valores anteriores se llega a la conclusión de que es mejor comprimir en dos o tres etapas que en una. Evaluando las dimensiones y potencias de cada uno de los equipos y viendo los resultados obtenidos en las tablas 4 y 5 lo más razonable parece ser utilizar dos compresores con intercambiador intermedio. Este proceso es el óptimo para comprimir el hidrógeno de los tres planteamientos posibles, permite obtener mayores rendimientos en los compresores y obtener un mayor rendimiento por tanto también en los intercambiadores de calor. Todo esto permite abaratar los costes y aprovechar de mejor forma la energía de cada uno de los componentes del sistema.

6. Variación temporal de parámetros en el tanque de almacenamiento y en el depósito del vehículo

Sabiendo ya el método de compresión que se va a utilizar y los tipos de almacenamiento disponibles para el hidrógeno es importante conocer el proceso transitorio de transferencia de calor durante el proceso de repostaje. Es por ello por lo que antes de evaluar el proceso de expansión y repostaje del hidrógeno es necesario conocer cómo se comportan distintos materiales frente a saltos de temperatura durante este periodo de tiempo. Lo que más interesa

conocer es el comportamiento del depósito del vehículo y el efecto que tiene el preenfriamiento del hidrógeno para el posterior llenado de este.

Para evaluar los diferentes sistemas se van a utilizar dos modelos diferentes.

- Modelo de parámetros agrupados
- Modelo de aproximación de un solo término

6.1 Transferencia de calor con el entorno (tanque de almacenamiento)

En primer lugar, se debe calcular el calor que absorbe el sistema del ambiente que está a una temperatura superior.

Para ello se utiliza la fórmula de la resistencia térmica equivalente de transferencia de calor.

$$Q = \frac{\Delta T}{R_{eq}} \quad (44)$$

Por un lado, se encuentra la resistencia de convección del hidrógeno y por otro la de conducción de la pared del depósito⁽²⁸⁾, en este caso fibra de vidrio, la del aire exterior.

$$R_{H_2} = \frac{1}{h_{H_2} * A_{dep}} \quad R_{pared} = \frac{\ln(\frac{d_e}{d_i})}{2 * \pi K * L} \quad R_{aire} = \frac{1}{h_{aire} * A_{dep}} \quad (45)$$

Donde los coeficientes de convección para el hidrógeno, el aire y el de conducción de la fibra de vidrio toman los siguientes valores considerados constantes a lo largo del proceso:

$$h = 5-25 \frac{W}{m^2 * K} \text{ (hidrógeno)} \quad y \quad K = 0,04 \frac{W}{m * K} \text{ (fibra de vidrio)}$$

$$h = 35 \frac{W}{m^2 * K} \text{ (aire)}$$

El sistema transitorio se puede representar como un circuito de resistencias en serie tal y como se detalla en la figura 17.

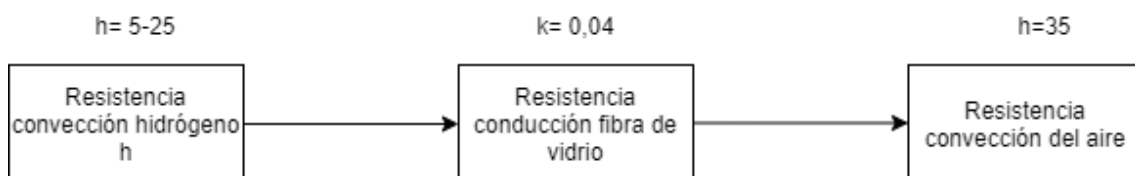


Figura 17: Esquema de resistencias del depósito

Fuente: Elaboración propia

Se supone un tanque cilíndrico con las siguientes dimensiones:

$h = 8\text{m}$ (altura) $De = 4,5$ (diámetro externo) $Di = 4,35$ (diámetro interno)

$$A_{dep} = (\pi * 2 * Re) * h + 2 * \pi * Re^2 = 240,3 \text{ m}^2 \quad (\text{superficie del depósito})$$

Por lo tanto, sustituyendo en las fórmulas de la resistencia antes mencionadas:

$$R_{H_2} = 2,77 * 10^{-4} \frac{K}{W} \quad R_{pared} = 8,915 \frac{K}{W} \quad R_{aire} = 1,188 * 10^{-4}$$

Y se obtiene que:

$$Q = \frac{\Delta T}{R_{eq}} \quad (46)$$

$$= \frac{95}{8,915395} = 10,6557 \text{ W}$$

Como el objetivo de este apartado es calcular el calor transferido por unidad de tiempo se van a elegir valores de temperaturas algo superiores a las que se dan en la realidad para asegurar la calidad de los materiales y contar con cierto margen. Es por ello que cuando se realiza el preenfriamiento se llega a valores por encima de -40°C , pero para hacer más notable el intercambio de calor se van a utilizar los siguientes valores, donde la temperatura ambiente será $= 25^\circ\text{C}$ y la temperatura interna del tanque $= -70^\circ\text{C}$. De esta manera se puede ver de forma más clara y acentuada el efecto de la temperatura según el tipo de depósito.

Si se evalúa el sistema transitorio se puede calcular el tiempo que tardaría el depósito en alcanzar la temperatura ambiente.

Primero se calcula el nº de Biot para saber que método utilizar:

$$\text{Siendo } h_{aire} = 35 \frac{W}{m^2 * K}$$

Y $L_c = 0,15 \text{ m}$ que corresponde al espesor de la pared del depósito

$$Bi = \frac{h * L_c}{K} \quad (47)$$

$$= \frac{35 * 0,15}{0,04} = 131,25 > 0,1$$

Por tanto, no es válido el modelo de parámetros agrupados, así que se va a comprobar si la aproximación de un término es la adecuada.

En las tablas de transitorios que se encuentran en el Anexo 1 se obtienen los valores para un cilindro del caso que se está tratando en particular:

$$Bi=100 \quad \lambda_{a1}=3,11 \quad \lambda_{a2}=9,67 \quad C1=1,99 \quad f=0,0101 \quad F=0,3131$$

Sustituyendo en la ecuación (50)

$$O_o = \frac{T_o - T_f}{T_i - T_f} \quad (48)$$

$$= \frac{23 - 25}{-70 - 25} = 0,021$$

Y con los valores de la tabla de transitorios (Anexo 1) se obtiene el valor de t_b .

Operando

$$C_1 * \exp(-\lambda_1^2 * t_b) = 0,021 \quad t_b = 0,47561 > 0,2 \quad (49)$$

Para que pueda darse como válida la aproximación de un solo término t_b debe ser mayor que 0,2. Por lo tanto en este caso es perfectamente válida.

Con $\alpha = 3.313 * 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (coeficiente de difusividad térmica) se obtiene el tiempo que tardaría en alcanzar dicha temperatura

$$t_b = \frac{r^2 * \tau_b}{\alpha} \quad (50)$$

$$= \frac{0,15^2 * 0,47561}{3,13 * 10^{-7}} = 32300\text{s} = 8,97 \text{ horas}$$

Y sabiendo el tiempo total que es necesario para llegar a dicha temperatura y sabido el salto de temperatura es posible conocer el ritmo de aumento de temperatura.

Lo que significa un ritmo de calentamiento de $10,58 \frac{^\circ\text{C}}{\text{hora}} = 2,9 * 10^{-3} \frac{^\circ\text{C}}{\text{seg}}$

6.2 Transferencia de calor desde el depósito del vehículo

En este caso se va a evaluar la transferencia de calor con dos materiales diferentes: acero y fibra de vidrio.

Primero se calcula el valor de Biot para cada uno, tomando un espesor de pared del depósito de 3cm.

Sabiendo que $h_{\text{aire}} = 35 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 * \text{K}}$ $K_{\text{fibra}} = 0,04 \frac{\text{W}}{\text{m} * \text{K}}$ $K_{\text{acero}} = 47 - 58 \frac{\text{W}}{\text{m} * \text{K}} \cong 52,5$

Y sustituyendo en la ecuación (53) de Biot: (51)

$$Bi_{\text{fibra}} = \frac{h * L_c}{K} =$$

$$\frac{35 * 0,03}{0,04} = 26,25 > 0,1$$

$$Bi_{acero} = \frac{h * L_c}{K} \quad (52)$$

$$= \frac{35 * 0,03}{52,5} = 0,02 < 0,1$$

El método de parámetros agrupados es válido si el nº de Biot es menor de 0,1.

Para un depósito de fibra de vidrio no es acertado el modelo de parámetros agrupados en cambio para el depósito de acero sí que es adecuado dicho modelo.

Se procede a evaluar en primer lugar el depósito de acero el cual se estudiará bajo las siguientes condiciones:

Temperatura inicial=-70°C

Temperatura esperable=23°C

Temperatura ambiente=25°C

C=460 J/kg K (calor específico)

ρ=7850kg/m³ (densidad)

Dimensiones depósito (Hyunday Nexco):

V=156,6l=0,1566m³ A=3,28m²

$$\tau = \frac{\rho * c * V}{h * A} \quad (53)$$

$$= \frac{7850 * 460 * 0,1566}{35 * 3,28} = 4925,8s$$

$$O_o = \frac{T_0 - T_f}{T_i - T_f} = \frac{23 - 25}{-70 - 25} = 0,021 = e^{\frac{-t_a}{\tau}}$$

$$T_a = 19029 s = 5,28 h$$

Lo que implica un ritmo de calentamiento de **17,99** $\frac{^{\circ}C}{h}$

Este es el tiempo que tardaría el interior del depósito (su cara interna) en alcanzar la temperatura ambiente.

A continuación, se estudia la fibra de vidrio. Se va a utilizar la aproximación de un solo término.

Bi=26,25 (mirando en las tablas de transitorio del Anexo 1, cilindro)

Landa1=2,29

landa1^2=5,24

c1=1,6

f=0,061

F=0,47

Operando $C_1 * \exp(-\lambda_1^2 * t_b) = 0,02$

$t_b = 0,83 > 0,2$ es válida la aproximación de un término.

Siendo $\alpha = 3.313 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para la fibra de vidrio

$$t_b = \frac{r^2 * \tau_b}{\alpha} \quad (54)$$

$$\frac{0,2 * 0,83}{3.313 * 10^{-7}} = 100211 \text{ s} = 27,83 \text{ horas}$$

Lo que implica un ritmo de calentamiento de $3,41 \frac{^\circ\text{C}}{\text{h}} = 0,057 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$

Por lo que una vez se obtienen los valores es posible asegurar la importancia que tiene el material del depósito a la hora de interactuar con el medio y sufrir cambios de temperatura que puedan afectar a la densidad durante el tiempo que dura el repostaje. Si se utiliza un depósito de fibra de vidrio apenas afecta la transferencia de calor durante el repostaje, en cambio si se tratase de acero habría que estudiar cómo afecta a la densidad en ese periodo.

7. Cálculos de la expansión del hidrógeno

El siguiente capítulo estudia el proceso de llenado del tanque del vehículo desde los depósitos de la hidrogenera. Las hidrogeneras suelen contar con dos depósitos, de alta y media presión, tal y como representa la figura 18. El de alta presión se sitúa en torno a los 75 MPa y el de media alrededor de 35 MPa.

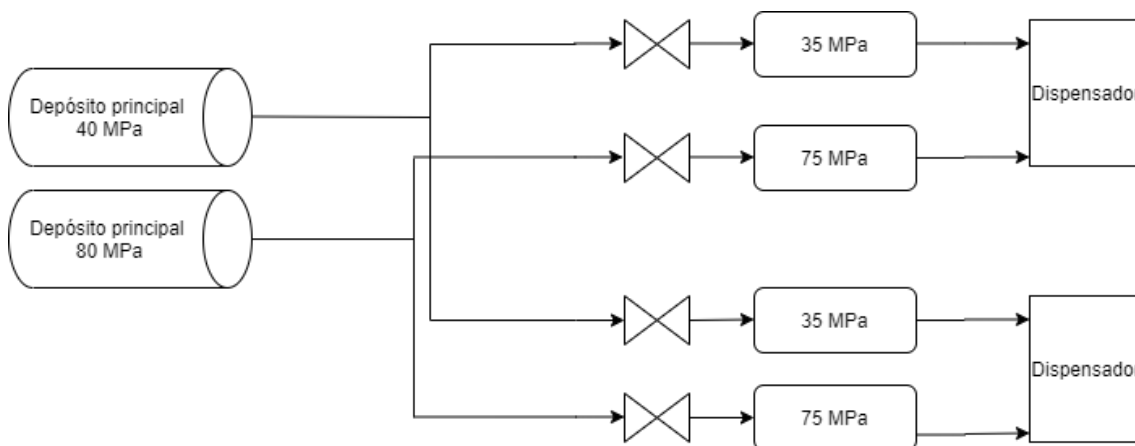


Figura 18: Esquema del sistema de repostaje de una hidrogenera propia

Fuente: Elaboración propia

La mayoría de las estaciones cuentan con dos tipos de mangueras las cuales son algo diferentes entre sí, lo que viene dado por la presión que lleva cada una. Una sólo suministra hidrógeno a un máximo de 35 MPa, mientras que la otra puede alcanzar los 75MPa. El hidrógeno se puede suministrar a las dos presiones porque la mayoría de los vehículos actualmente en el mercado llevan depósitos de 75 MPa, mientras que los prototipos de camiones y motos que se han diseñado hasta ahora llevan depósitos de 35 MPa. En la siguiente figura se aprecia un ejemplo claro de un dispensador característico.



Figura 19: *Dispensador de una hidrogenera* ⁽³¹⁾

La manguera de la izquierda corresponde al depósito de media presión (35MPa) y la de la derecha al de alta presión (75MPa).

En el proceso de repostaje, el tanque del vehículo, inicialmente a presión atmosférica, debe alcanzar unos 75 MPa. Sin embargo, como se ha reseñado, la temperatura no puede exceder de 80°C. Por ello es importante conocer la evolución de la temperatura al variar la presión. Como también se ha indicado, el calentamiento del gas será debido, por un lado, a la expansión del hidrógeno en la válvula del surtidor (efecto Joule-Thomson), y por otro a la compresión al llenarse el tanque. De acuerdo con lo visto hasta ahora, parece conveniente realizar el llenado en dos etapas, una hasta alcanzar los 35 MPa, y la otra hasta llegar a la presión final de 75 MPa, aunque sería posible repostar en una sola etapa. Para justificar esta configuración se va a analizar una expansión en una sola etapa, comparada con una expansión en dos etapas. Nos fijaremos primero en el efecto de la expansión en la válvula.

7.1 Expansión adiabática

Actualmente, la expansión en una válvula es el principal método para disminuir la presión del gas de forma segura, y también resulta el más económico. A continuación, se estudian los parámetros más importantes del hidrogeno durante este proceso.

En primer lugar, se parte de las condiciones dadas por el depósito de almacenaje principal: 80 MPa y 318,5 K. Esta temperatura es la obtenida tras el proceso de compresión para llenar el depósito. En general, la hidrogenera se equilibrará con la temperatura del ambiente, por lo que este sería un caso desfavorable extremo. Mediante el EES (Anexo 1) se obtiene la entalpía, valor importante ya que no va a variar durante el proceso de expansión.

Como se observa en la figura, únicamente por efecto de la expansión adiabática, la temperatura del hidrógeno podría llegar a exceder los límites admisibles.

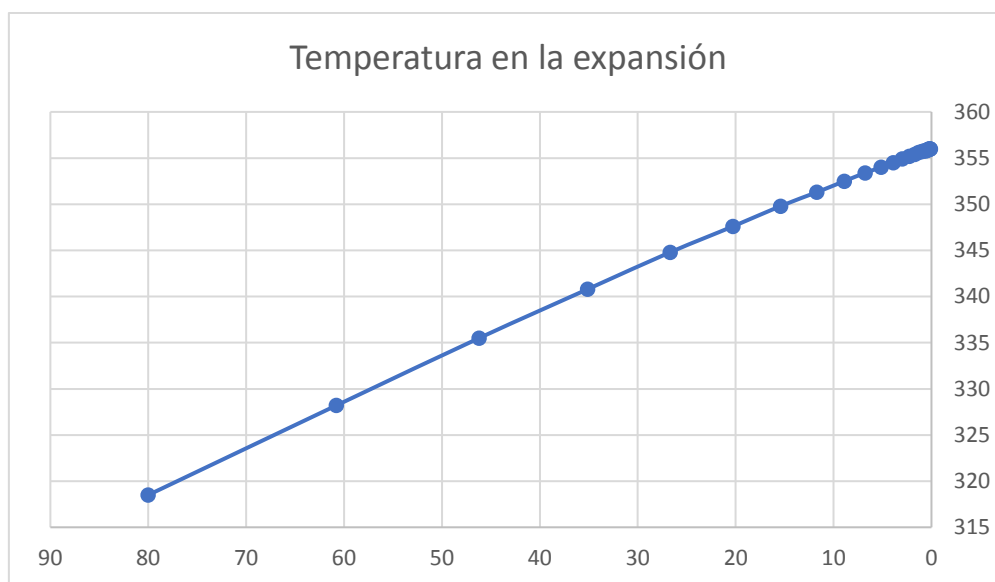


Figura 20: Variación de la temperatura en la expansión

Fuente: Elaboración propia

Para disminuir la temperatura, una opción es preenfriar el gas. Aplicando un preenfriamiento de hasta unos -35°C tal y como se suele hacer en este tipo de procesos se consigue rebajar la temperatura final que alcanza el depósito tras el proceso de expansión.

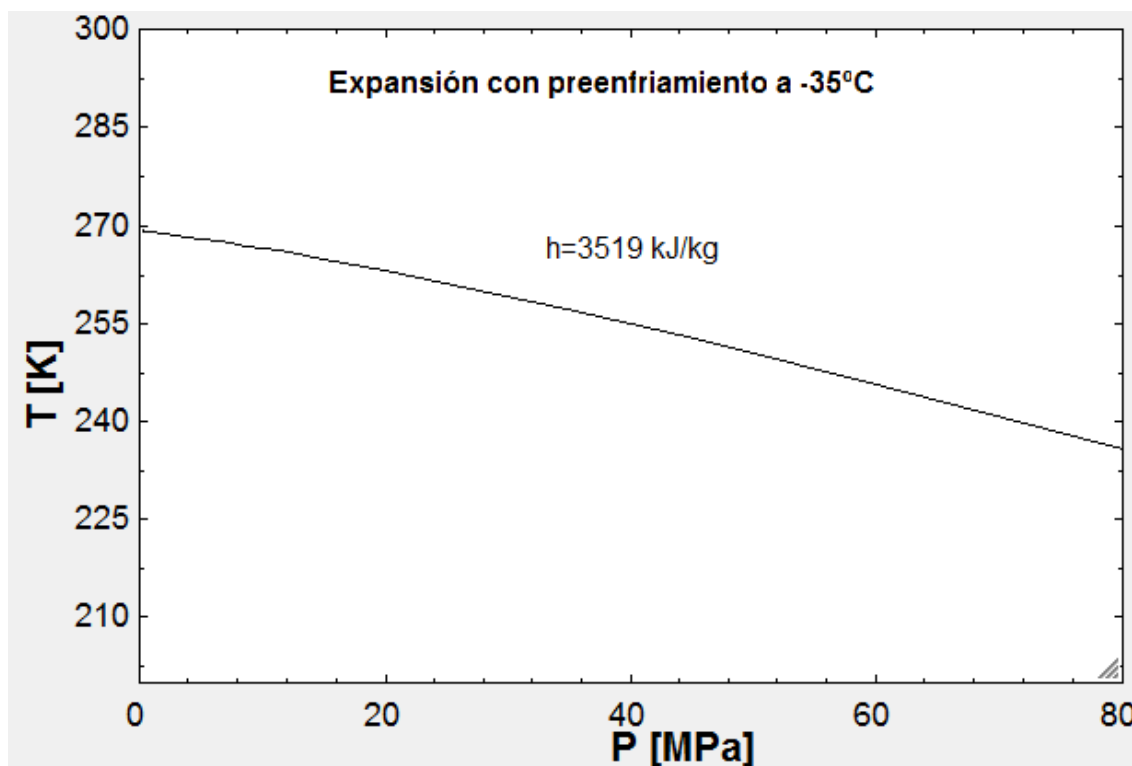


Figura 21: Expansión a depósito con preenfriamiento

Fuente: Elaboración propia

En las tablas del Anexo 1 se puede apreciar cómo afecta la expansión a la temperatura trabajando con varios intervalos de presiones.

El calentamiento debido a la expansión adiabática puede mitigarse disminuyendo la entalpía del gas de entrada. Además de enfriando, esto podría hacerse, por ejemplo, expandiendo en una turbina. Para ilustrar esta posibilidad, se muestra el proceso de expansión del H₂ con valores reales de una instalación preparada para este uso. Se realiza una expansión en varias etapas hasta alcanzar los 35 MPa del depósito de media presión. Para poder obtener los valores con mayor precisión se utiliza el programa EES con el H₂ como gas real (Anexo 1).

Partiendo de las condiciones que se encuentra el H₂ en el depósito principal:
80 MPa y 298 K

Conocidas P₂= 55 MPa y s₁ calculando con el EES:

T_{2s}= 268,2 K h_{2s}=3821 KJ/Kg

Y aplicando

$$\eta_s = \frac{h_o - h_f}{h_o - h_{fs}} \quad (55)$$

$$0,75 = \frac{4455 - h_2}{4455 - 3821} \quad h_2 = 3980 \text{ [KJ/Kg]}$$

Los resultados obtenidos en cada etapa se recogen en la siguiente tabla:

Etapa	P (MPa)	T (K)	h (KJ/Kg)	s (KJ/Kg K)
1 valores del depósito	80	298	4455	25,55
2s	55	268,2	3821	25,55
2 primera etapa de expansión	55	278,8	3980	26,13
3 intercambiador de calor	55	250	3549	24.5
4s	35	219.3	2960	24.5
4 segunda etapa de expansión	35	229.3	3017	25.15

Tabla 6: Expansión con turbinas e intercambiador intermedio

Fuente: Elaboración propia

Para entender mejor el proceso en la figura siguiente se representa un esquema del proceso.

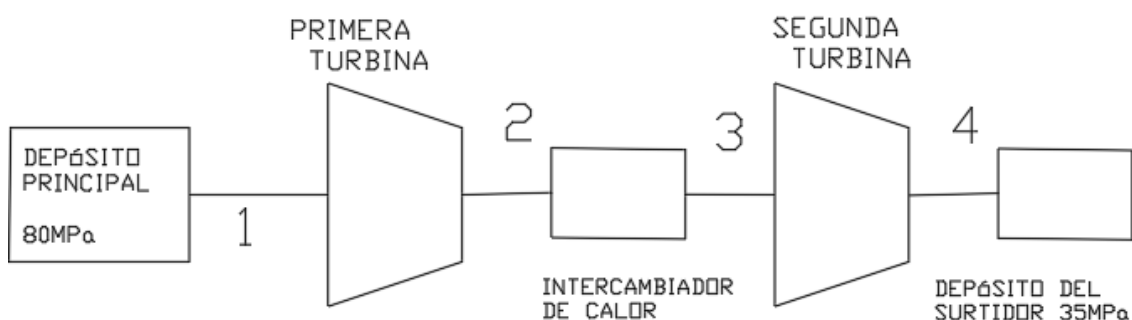


Figura 22: Esquema de expansión mediante turbinas

Fuente: Elaboración propia

A su vez el repostaje del depósito va a presentar un calentamiento debido a la compresión en el proceso de llenado. El depósito del vehículo se encuentra a presión atmosférica por lo tanto al irse llenando a partir de un depósito de mayor presión se produce la compresión del hidrógeno a volumen constante hasta la presión requerida.

A continuación, se han desarrollado una serie de ecuaciones para describir este proceso de forma aproximada.

Condiciones iniciales

Para el depósito de hidrógeno

$$P_d = 8 \times 10^7 \text{ Pa (constante)}$$

$$T_d = 298 \text{ K (constante)}$$

$$V_d = 5 \text{ m}^3$$

Para el tanque del vehículo

$$P_i = 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_i = 298 \text{ K}$$

$$V = 0.150 \text{ m}^3$$

$$n_i = 6.05 \text{ (para gas ideal } n = 6.256)$$

Condiciones finales

$$P_f = 8 \times 10^7 \text{ Pa}$$

Durante todo el proceso se considera que la entalpía del depósito de hidrógeno h se mantiene constante.

$$H(-35^\circ\text{C}) = 3519 \text{ kJ/kg}$$

$$h(25^\circ\text{C}) = 4417 \text{ kJ/kg}$$

Con la ecuación de estado se puede calcular la densidad inicial

Para gas ideal:

$$Pv = RT \quad (56)$$

$$PV = nRT \quad (57)$$

Para gas de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$
$$\left(P + \frac{n^2 a_0}{V^2}\right)(V - nb_0) = nRT \quad (58)$$

$$a = \frac{n^2 a_0}{M^2}$$
$$b = \frac{nb_0}{M} \quad (59)$$

Y con cualquiera de estas ecuaciones

$$\rho = \frac{1}{v} = \frac{M}{V} \quad (60)$$

Para el hidrógeno

$$a_0 = 0.02476 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$$

$$b_0 = 0.02661 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$C_p = 14267 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

$$C_v = 10130 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

Con estas condiciones iniciales, se calcula el flujo másico inicial a través de una contracción o un orificio

$$\dot{m} = \rho_d \left(\frac{P}{P_d} \right)^{1/\gamma} A \sqrt{2 \frac{\gamma}{(\gamma-1)} \frac{P_d}{\rho_d} \left(1 - \left(\frac{P}{P_d} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \right)} \quad (61)$$

Donde A es el área del orificio, a la que se ha asignado un valor de $(0,0000785 \text{ m}^2)$ que corresponde a un diámetro de 1 cm).

Observar que esta ecuación asume flujo isentrópico y gas ideal.

Una vez conocido el flujo másico, se aplican las ecuaciones para llenado de tanque (suponiendo proceso adiabático y gas ideal) donde se desprecia la energía cinética

$$\dot{m} h_d t = \Delta U$$

$$\dot{m} t = M - M_i$$

$$\Delta U = M u - M_i u_i \quad (62)$$

$$\dot{m} h_d t = (M_i + \dot{m} t) u - M_0 u_0$$

$$\dot{m} h_d t = (M_i + \dot{m} t) c_v T - M_i c_v T_i$$

Observar que h_d es constante

Fijando un intervalo temporal Δt se obtiene el flujo de hidrógeno. Para $t=0$, $M = M_i$.

$$\dot{m}_t = \rho_d \left(\frac{P_{t-1}}{P_d} \right)^{1/\gamma} A \sqrt{2 \frac{\gamma}{(\gamma-1)} \frac{P_d}{\rho_d} \left(1 - \left(\frac{P_{t-1}}{P_d} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \right)} \quad (63)$$

$$M_t = M_{t-1} + \dot{m}_t \Delta t \quad (64)$$

$$T_t = \frac{\dot{m}_t h_d \Delta t + M_{t-1} c_v T_{t-1}}{M_t c_v} \quad (65)$$

$$\rho_t = \frac{M_t}{V} \quad (66)$$

Y con la ecuación de estado, se obtiene la nueva presión P_t

$$P_t = \rho_t R T_t \quad (67)$$

Se va repitiendo el proceso hasta que se alcance la presión final establecida, en este caso $P_f = 7,58 \times 10^7$ Pa. Es importante notar que, si la presión del depósito se mantiene constante, el flujo en la válvula de expansión se bloqueará cuando la diferencia de presiones entre el depósito y el tanque sea tal que la velocidad del gas sea la del sonido. A partir de este valor, el flujo másico permanecerá constante hasta que la válvula se desbloquee. El bloqueo se produce cuando

$$\frac{P}{P_d} < \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (68)$$

Introduciendo este valor crítico en la ecuación 54 se obtiene el valor de flujo másico máximo, que en este caso es 0,705539065 kg/s. Si el cálculo de la ecuación 65 da un valor mayor, habrá que reemplazarlo por este límite.

Una vez aplicadas estas ecuaciones y obtenidos los valores, los cuales están recogidos en el Anexo 1, se generan las siguientes gráficas.

En el caso de que no se hubiera trabajado con un preenfriamiento del hidrógeno y se encontraran los depósitos a temperatura ambiente las curvas tendrían la siguiente forma, siendo el valor de $h=4417$ kJ/kg.

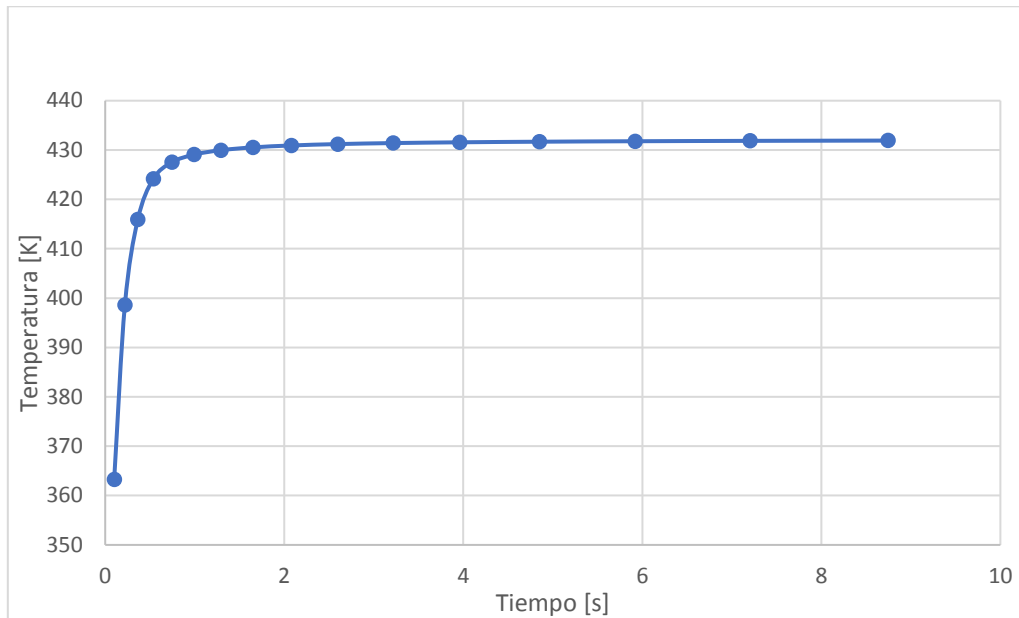


Figura 23: Efecto de la temperatura en el llenado sin preenfriar
propia

Fuente: Elaboración

Haciendo el proceso de repostaje en dos etapas, obtenemos las siguientes gráficas

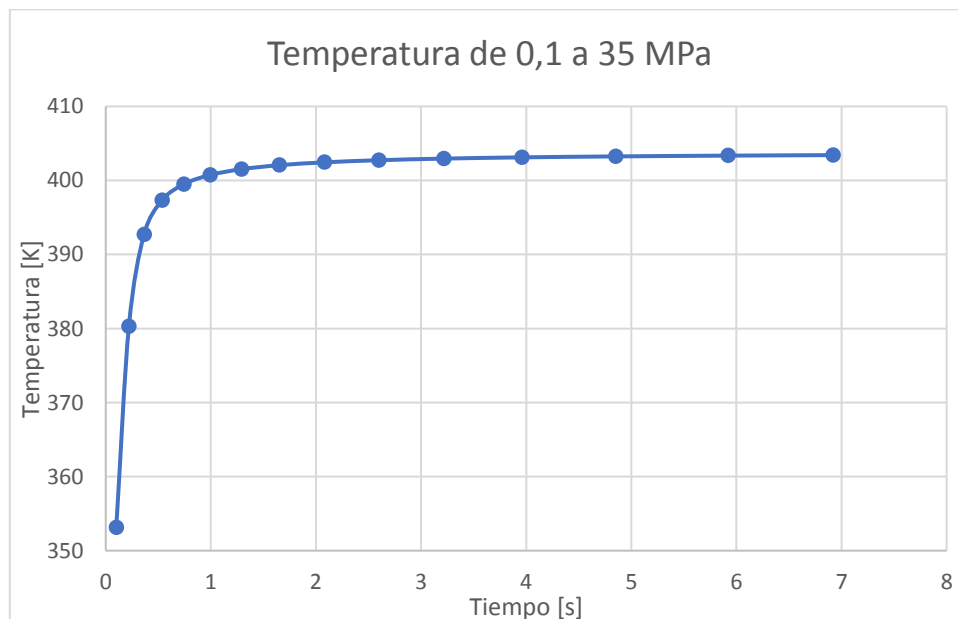


Figura 24: Efecto de la temperatura a 35 MPa sin preenfriar

Fuente: Elaboración propia

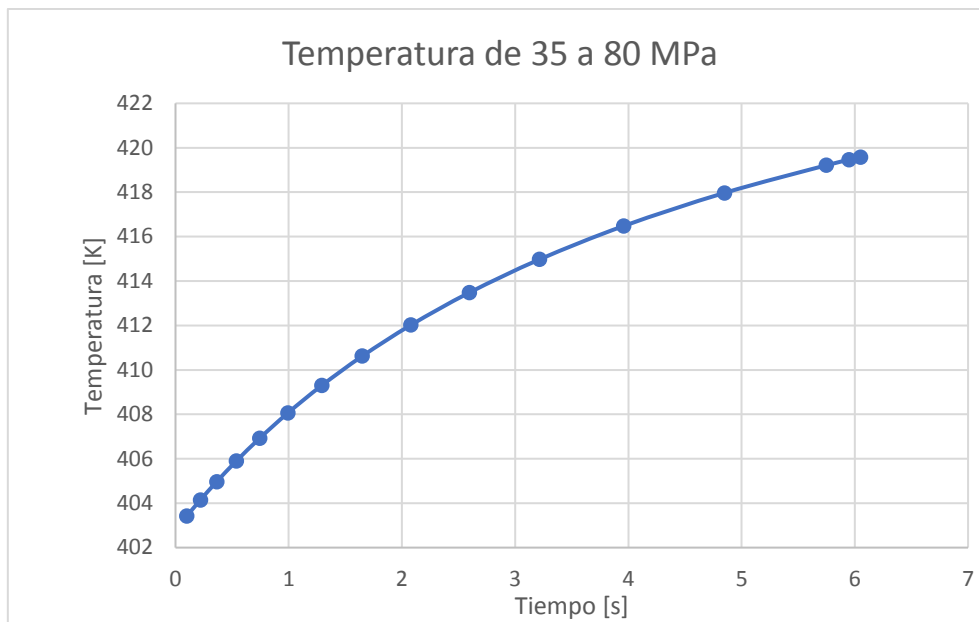


Figura 25: Efecto de la temperatura a 80MPa sin preenfriar Fuente: Elaboración propia

En el caso de aplicar un preenfriamiento se varía ligeramente el perfil de las curvas y los valores alcanzados.

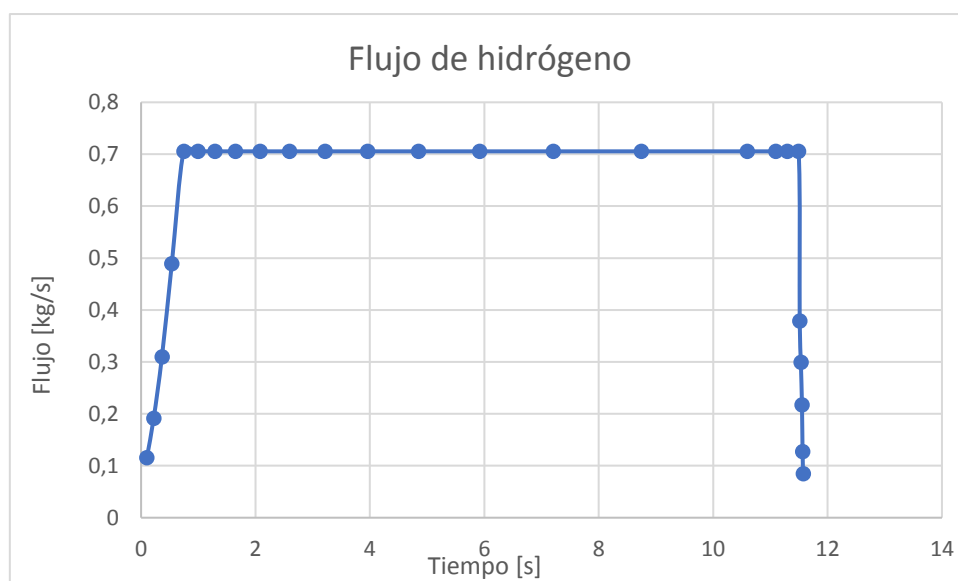


Figura 26: Flujo máximo de hidrógeno Fuente: Elaboración propia

En las gráficas mostradas se expresa la variación temporal de la temperatura y de la presión durante el tiempo que ocupa el proceso de repostaje. Hay que mencionar que el gas ha sufrido un preenfriamiento hasta los -35°C para que la temperatura final no sea excesivamente elevada.

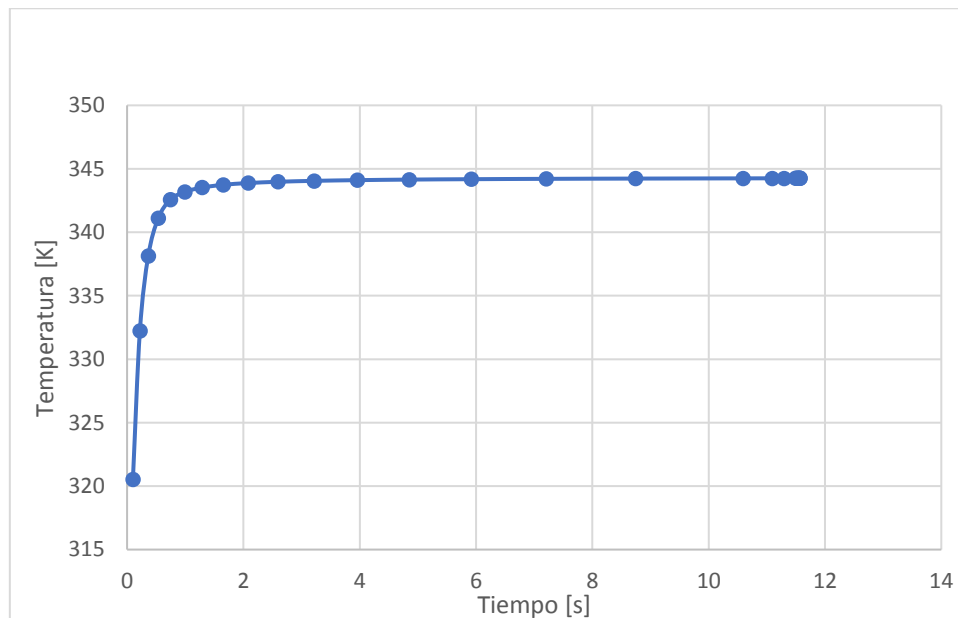


Figura 27: Efecto de la temperatura en el llenado

Fuente: Elaboración propia

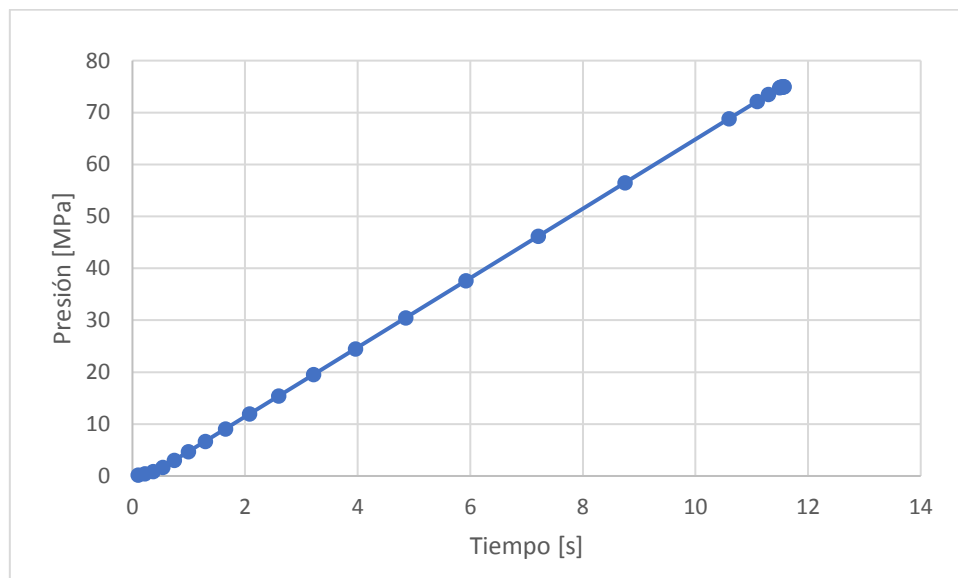


Figura 28: Incremento de presión durante el llenado

Fuente: Elaboración propia

De nuevo, realizando el llenado del depósito en dos saltos de presión con preenfriamiento, se obtienen los siguientes resultados.

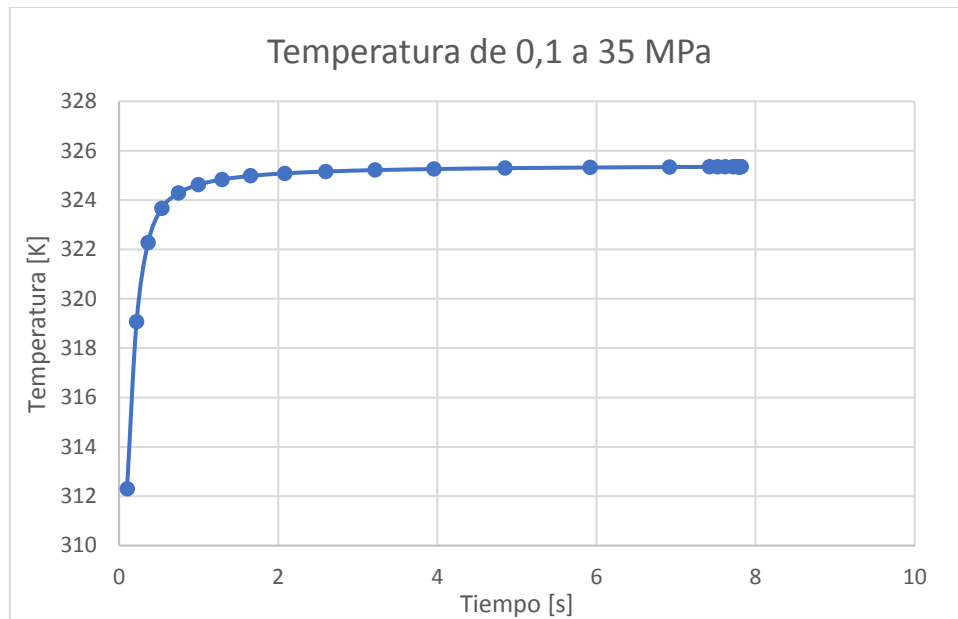


Figura 29: Efecto de la temperatura a 35MPa

Fuente: Elaboración propia

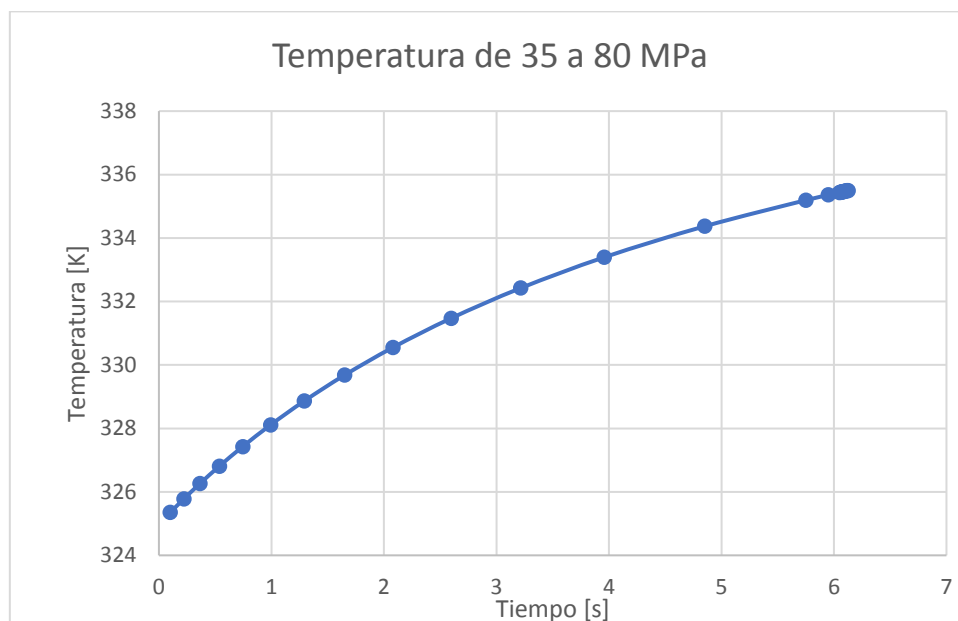


Figura 30: Efecto de la temperatura a 80MPa

Fuente: Elaboración propia

Es bastante evidente el efecto del preenfriamiento, cuando sin él se alcanzan valores de 432 K (159°C) que son muy superiores a los 80°C de máxima establecidos por la norma. Además, se observa que tanto comprimiendo en dos etapas como en una sola el valor final de temperatura es similar.



El efecto de la expansión en la válvula y la compresión puede combinarse haciendo que la temperatura de entrada en las ecuaciones para calcular la compresión sea la correspondiente a la obtenida tras la expansión. Esto puede hacerse calculando una entalpía que corresponda a esa temperatura y la presión del depósito.

Un cálculo aproximado es considerar que la temperatura final es la temperatura inicial multiplicada por $k=c_p/c_v$

$$T_f = \frac{c_p}{c_v} * T_o \quad (69)$$

Sin efecto de expansión la temperatura inicial es la del depósito y con expansión es la suma de la inicial del depósito más el incremento que se ha representado en la figura 20 y las tablas del Anexo 1 que se calculan con EES.

$$T_f = 1,4 * (298 + 40) = 473,2 \text{ K}$$

Por otra parte, si se realiza la misma operación teniendo en cuenta el efecto del preenfriamiento:

$$T_f = 1,4 * (238 + 40) = 389,2 \text{ K}$$

A pesar de que en la expansión se sigue produciendo un calentamiento del orden de 40 K (figura 21), gracias al efecto del preenfriamiento se consigue que la temperatura final no alcance valores muy elevados.

8. Conclusiones y recomendaciones

Una vez desarrollados los puntos principales del proyecto se llega a una serie de conclusiones.

El hidrógeno resulta muy atractivo para su uso como combustible y fuente de energía, en este caso para la automoción, pero con multitud de aplicaciones en la industria. Sin embargo, se trata de un gas muy ligero y es necesario comprimirlo para conseguir los volúmenes requeridos. Es aquí donde surgen la mayoría de los inconvenientes que se han tratado de explicar y resolver en este proyecto.

El uso como fuente de energía en automóviles requiere de la presencia de estaciones de suministro en la que se almacene el hidrógeno, sistemas de almacenamiento en los propios vehículos y métodos eficientes y seguros para realizar el repostaje.

Se han analizado diferentes métodos para almacenar el hidrógeno y el abanico de posibilidades que ofrece el mercado para su almacenamiento. Se han considerado principalmente tres alternativas: gas a presión, hidrógeno líquido e hidruros metálicos, pero el estudio se ha centrado en el de depósitos presurizados, que es el más utilizado actualmente. Las aplicaciones más recientes de automoción contemplan una presión de depósito de 80 MPa. Se han estudiado distintos procesos de compresión para alcanzar estos valores tan elevados: compresión en una, y en dos o tres etapas con intercambio de calor intermedio.

Se ha llegado a la conclusión de que la compresión en una etapa es complicada, y es preferible efectuar este proceso en dos e incluso mejor en tres etapas. Desde el punto de vista de la seguridad se concluye que la compresión en tres etapas es lo más adecuado, ya que la temperatura final del gas no es demasiado elevada (318,5 K). No obstante, no hay gran diferencia al hacerse en dos etapas (328,7 K) y es más atractivo desde el punto de vista económico ya que requiere de un menor número de equipos.

Para el proceso de compresión se han evaluado las potencias necesarias de los equipos de compresión donde se requieren 22KW, 18,55 KW y 15,66KW para una, dos y tres etapas respectivamente. Además, se han dimensionado también la superficie de intercambio de calor de los intercambiadores de calor con un valor conjunto de 11,11m² para el caso en dos etapas y 9,5 m² en tres etapas. Esto refleja que para dos etapas se requiere un menor dimensionamiento de los equipos lo que implica mayor eficiencia del sistema, siendo incluso mejorable con un proceso en tres etapas.

Para el proceso de rellenado de un tanque de un vehículo a partir de los depósitos de una estación de servicio, hay que tener en cuenta que la actual normativa prohíbe que la temperatura supere un valor de 80°C. Por este motivo, se ha analizado el efecto Joule-Thompson sobre la expansión y compresión del hidrógeno. Se han realizado una serie de cálculos para comprobar cómo, al contrario que la mayoría de los gases, el hidrógeno se calienta al expandirse en un proceso isoentálpico. En el repostaje en una sola etapa se obtiene una temperatura final de 432 tras haber sido este valor de 419K al hacerlo en dos etapas, partiendo de temperatura ambiente. Sin embargo, este valor no cumple la normativa, por lo que enfriando a -35°C consigue rebajar esta temperatura de salida a 335K (62°C), lo que satisface la norma vigente.

Otro de los aspectos importantes a tener en cuenta es la interacción del depósito con el medio ambiente y el efecto de la temperatura a lo largo del tiempo. Esto se necesita para



conocer cómo afecta la temperatura al depósito durante el proceso de repostaje y la aplicación de efectos como la compensación de temperatura o el preenfriamiento del gas antes del repostaje. Se han estudiado los principales métodos de repostaje del hidrógeno, confeccionando gráficos explicativos del efecto de la compensación de la temperatura y del preenfriamiento.

Se ha estudiado mediante el método de parámetros agrupados o en su defecto la aproximación de un término, la variación temporal de la temperatura en el depósito con dos materiales distintos: acero y fibra de vidrio. Se ha llegado a la conclusión de que el acero es un material no deseado con un calentamiento de 18°C/h , por lo que ofrece poco aislamiento con el ambiente y generaría problemas en el proceso de repostaje ya que sería complicado mantener una densidad constante. Sin embargo, la fibra de vidrio ofrece unas características mucho mejores con un valor de $3,41^{\circ}\text{C/h}$ y apenas se produce transferencia de calor en el periodo de tiempo que transcurre durante el repostaje, que es lo que se busca.

Por último, se ha estudiado la expansión del hidrógeno del depósito principal al tanque del vehículo. Se evalúan dos procesos: expansión mediante turbinas y válvulas adiabáticas. El caso de las turbinas es muy práctico ya que permite obtener energía de dicha expansión y se consigue un valor de 229,3K a la salida de la segunda turbina con un intercambiador de calor intermedio, pero por el momento no existe una tecnología adecuada que permita utilizar turbinas para obtener energía mediante la expansión del hidrógeno. Por lo tanto, lo que se utiliza actualmente son válvulas de expansión adiabáticas, lo que lleva al problema mencionado antes: se produce un calentamiento del gas. En las gráficas de expansión se aprecia claramente este incremento de temperatura, por lo que son tan importantes el efecto de compensación de la temperatura y el preenfriamiento antes del repostaje. Este efecto produce un calentamiento de unos 40°C , tanto partiendo de temperatura ambiente como de un preenfriamiento previo.

Además del calentamiento por expansión debido al efecto Joule-Thompson hay que tener en cuenta que el hidrógeno se va a comprimir hasta una presión en el depósito del vehículo, lo que produce un calentamiento. En el capítulo 7 se han planteado las ecuaciones para conocer la variación de la temperatura durante el proceso, y se ha aplicado un preenfriamiento para conseguir rebajar la temperatura al final del llenado. Tal y como se muestra partiendo de temperatura ambiente se llega a 430K cuando realizando un preenfriamiento se consiguen 335K que es un valor incluido dentro de la limitación de seguridad actual.

9. Índice de figuras

Figura 1: *Compresor alternativo industrial* Fuente: CALORYFRIO, I. and CALORYFRIO, I., n.d. *Compresores alternativos industriales. Estudio de ahorros con compresores de velocidad variable (variadores de frecuencia) - Caloryfrio.Com.* [online] Caloryfrio.com. Available at: <<https://www.caloryfrio.com/refrigeracion-frio/gea-compresores-alternativos-industriales-estudio-de-ahorros-velocidad-variable-variadores-de-frecuencia.html>> [Accessed 4 January 2021].

Figura 2: *Métodos de almacenaje de hidrógeno* Fuente: Santiago, O., 2017. *Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanques apilados.*

Figura 3: *Depósito del centro nacional de hidrógeno* Fuente: Centro Nacional de Hidrógeno. 2019. *Almacenamiento de hidrógeno - centro nacional de hidrógeno.* Available at: <<https://www.cnh2.es/investigacion/almacenamiento-de-hidrogeno/>> [Accessed 11 January 2021].

Figura 4: *Sistema en cascada* Fuente: *Elaboración propia*

Figura 5: *Sistema de compresión directa* Fuente: *Elaboración propia*

Figura 6: *Efecto de la compensación de la temperatura* Fuente: Blog de WIKA. 2017. *Instrumentación para aplicaciones con Gas SF6 - Blog de WIKA.* Available at: <<https://www.bloginstrumentacion.com/aplicaciones/instrumentacion-para-aplicaciones-con-gas-sf6/>> [Accessed 16 February 2021].

Figura 7: *Presión durante el proceso de repostaje* Fuente: Maus, S., 2008. *Procedimiento de llenado para vehículos con tanques de hidrógeno comprimido.* Universidad de Hamburgo.

Figura 8: *Características de la curva de preenfriamiento y tasa de aumento de presión* Fuente: Maus, S., 2008. *Procedimiento de llenado para vehículos con tanques de hidrógeno comprimido.* Universidad de Hamburgo.

Figura 9: *Diagrama P-T del hidrógeno* Fuente: *Elaboración propia*

Figura 10: *Curva de inversión del hidrógeno* Fuente: *Elaboración propia*

Figura 11: *Signo del coeficiente Joule-Thompson* Fuente: *Elaboración propia*

Figura 12: *Esquema del sistema de compresión* Fuente: *Elaboración propia*

Figura 13: *Compresión en tres etapas con intercambiadores intermedios*
Fuente: *Elaboración propia*

Figura 14 Compresor de 35 MPa de presión ⁽³²⁾

Figura 15 *Compresor de 80 MPa⁽³²⁾*

Figura 16 *Intercambiador de calor con nitrógeno líquido³³*

Figura 17: *Esquema de resistencias del depósito* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 18: *Esquema del sistema de repostaje de una hidrogenera* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 19: Dispensador de una hidrogenera *Fuente: San Diego Union-Tribune en español. n.d. Hidrógeno, ¿llénelo, por favor! [online] Available at: <<https://www.sandiegouniontribune.com/en-espanol/sdhoy-hidrogeno-llenelo-por-favor-2016feb01-story.html>> [Accessed 24 February 2021].*

Figura 20: *Variación de la temperatura en la expansión* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 21: *Expansión a depósito con preenfriamiento* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 22: *Esquema de expansión mediante turbinas* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 23: *Efecto de la temperatura en el llenado sin preenfriar* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 24: *Efecto de la temperatura a 30MPa sin preenfriar* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 25: *Efecto de la temperatura a 80MPa sin preenfriar* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 26: *Flujo máximo de hidrógeno* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 27: *Efecto de la temperatura en el llenado* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 28: *Incremento de presión durante el llenado* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 29: *Efecto de la temperatura a 35MPa* *Fuente: Elaboración propia*

Figura 30: *Efecto de la temperatura a 80MPa* *Fuente: Elaboración propia*



10. Índice de tablas

Tabla 1: *Ventajas e inconvenientes de los distintos métodos de almacenamiento del hidrógeno*

Fuente: Elaboración propia

Tabla 2: *Tabla signos coeficiente Joule-Thompson*

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3: *Proceso de compresión en una sola etapa*

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4: *Compresión en dos etapas con intercambiador de calor*

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5: *Compresión en tres etapas con intercambiadores intermedios*

Fuente: Elaboración propia

Tabla 6: *Expansión con turbinas e intercambiador intermedio*

Fuente: Elaboración propia

11. Bibliografía

1. Energy.gov. 2020. *Gaseous Hydrogen Compression*. [online] Available at: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/gaseous-hydrogen-compression>> [Accessed 11 January 2021].
2. León, J., 2020. *Situación actual y perspectivas del hidrógeno | Energía y minería | Junta de Castilla y León*. [online] Energia.jcyl.es. Available at: <<https://energia.jcyl.es/web/es/biblioteca/situacion-actual-perspectivas-hidrogeno.html>> [Accessed 11 January 2021].
3. Cordis.europa.eu. 2017. *CORDIS | European Commission*. [online] Available at: <<https://cordis.europa.eu/project/id/774512/reporting>> [Accessed 11 January 2021].
4. Maillo Garcia, E. *Estado del arte de sistemas de compresión de hidrógeno a alta presión*. Sevilla, 2015.
5. Thovar Puebla, J. *Modelo de una hidrogenera sostenible para el abastecimiento de una flota de autobuses en la isla de el hierro*. Julio 2018, Madrid.
6. Baquero, P. *Almacenamiento De Hidrógeno*. ARIEMA. Julio 23, 2019.
7. C. Merino. "Necesidad del H₂ en el sector transporte". *Ecomotion* 1, 62. Abril, 2015.
8. E. Amores, N. Rojas, M. Sánchez-Molina y G. Sevilla. "Electrólisis PEM para la producción de hidrógeno renovable: Proyecto ENHIGMA". *Energética XXI*. 117, 83-84. junio 2018.
9. Santiago, O., 2017. *Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanques apilados*.
10. Centro Nacional de Hidrógeno. 2019. *Almacenamiento de hidrógeno - centro nacional de hidrógeno*. [online] Available at: <<https://www.cnh2.es/investigacion/almacenamiento-de-hidrogeno/>> [Accessed 11 January 2021].
11. Rozas Romero, A., 2019. *Estado del arte de las estaciones de servicio de hidrógeno*. 1st ed. Sevilla.
12. Redacción, D., 11 diciembre 2020. *Daimler Truck AG Y Linde trabajan en la tecnología de tanques de hidrógeno líquido*. [online] Diario de Transporte. Available at: <<https://diariodetransporte.com/2020/12/daimler-truck-ag-y-linde-trabajan-en-la-tecnologia-de-tanques-de-hidrogeno-liquido/>> [Accessed 11 January 2021].
13. Maus, S., 2008. *Procedimiento de llenado para vehículos con tanques de hidrógeno comprimido*. Universidad de Hamburgo.



14. Zúñiga Saiz, P., 2019. *Design Of A Refueling Hydrogen Station*. Universitat Politècnica de València.
15. Energiasostenible.net. 2020. *Confinamiento Del Hidrógeno*. [online] Available at: <http://www.energiasostenible.net/almacenamiento_y_transporte_de_hidrog.htm> [Accessed 7 January 2021].
16. Parks, G., Boyd, R. and Remick, R., 2014. *Compresión de la estación de hidrógeno, almacenamiento y dispensación estado técnico y costos*. Estados Unidos.
17. Junyent Guinart, E., 2014. *Hidrógeno. Estudio de sus propiedades y diseño de una planta de licuado*. Ingeniería Naval Barcelona.
18. CALORYFRIO, I. and CALORYFRIO, I., n.d. *Compresores alternativos industriales. Estudio de ahorros con compresores de velocidad variable (variadores de frecuencia) - Caloryfrio.Com*. [online] Caloryfrio.com. Available at: <<https://www.caloryfrio.com/refrigeracion-frio/gea-compresores-alternativos-industriales-estudio-de-ahorros-velocidad-variable-variadores-de-frecuencia.html>> [Accessed 4 January 2021].
19. Schroeder, D., 2008. *An Introduction To Thermal Physics*. San Francisco, Calif.: Addison Wesley Longman, p.142.
20. Zemansky, M. and Dittman, R., 1997. *Heat And Thermodynamics*. New York: The McGraw-Hill Companies.
21. García Pérez, J., 2017. *Coeficiente de Joule-Thomson o Joule-Kelvin — Termodinámica 0.1.0 Documentation*. [online] Termodinamica.readthedocs.io. Available at: <https://termodinamica.readthedocs.io/en/latest/rtg_JT_JK.html> [Accessed 13 January 2021].
22. Es.wikipedia.org. 2005. *Constantes de Van Der Waals*. [online] Available at: <https://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Constantes_de_Van_der_Waals> [Accessed 13 January 2021].
23. Mohr, P., Mohr, P. and Taylor, B., 1998. *CODATA Recommended Values Of The Fundamental Physical Constants*. Rev. Mod. Phys., Vol 72, No. 2, April 2000.
24. NASA, 1997. *SAFETY STANDARD FOR HYDDROGEN AND HYDROGEN SYSTEMS*. Washington DC: US gov.
25. Lenntech.es. n.d. *Hidrogeno (H) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. [online] Available at: <<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/h.htm#:~:text=Primer%20elemento%>>

- 20de%20la%20tabla,y%20peso%20at%C3%B3mico%20de%201.00797.> [Accessed 20 January 2021].
26. Scott Davies, J., 2017. *Poderes Calóricos De Algunos Combustibles - RECOPE*. [online] RECOPE. Available at: <<https://www.recope.go.cr/productos/sistema-de-calidad/poderes-caloricos-de-algunos-combustibles/>> [Accessed 20 January 2021].
27. Web.archive.org. n.d. *Liquid Nitrogen*. [online] Available at: <<https://web.archive.org/web/20070709105627/http://www-safety.deas.harvard.edu/services/nitrogen.html>> [Accessed 22 January 2021].
28. Construmatica.com. *Coeficiente de conductividad térmica | Construpedia, enciclopedia construcción*. [online] Available at: <https://www.construmatica.com/construpedia/Coeficiente_de_Conductividad_T%C3%A9rmica> [Accessed 27 January 2021].
29. Fernández-Bolaños Badia, C., 2019. *Energética del hidrógeno. Contexto, estado actual y perspectivas de futuro*.
30. Blog de WIKI. 2017. *Instrumentación para aplicaciones con Gas SF6 - Blog de WIKI*. [online] Available at: <<https://www.bloginstrumentacion.com/aplicaciones/instrumentacion-para-aplicaciones-con-gas-sf6/>> [Accessed 16 February 2021].
31. San Diego Union-Tribune en español. n.d. *Hidrógeno, ¡llénalo, por favor!* [online] Available at: <<https://www.sandiegouniontribune.com/en-espanol/sdhoy-hidrogeno-llenelo-por-favor-2016feb01-story.html>> [Accessed 24 February 2021].
32. Spanish.alibaba.com. 2021. *Hydrogen Compressors-Hydrogen Compressors Manufacturers, Suppliers and Exporters on Alibaba.com General Industrial Equipment*. [online] Available at: <https://spanish.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=compresores+hidrogeno> [Accessed 17 March 2021].
33. Spanish.alibaba.com. 2021. *Catálogo de fabricantes de nitrógeno líquido intercambiador de calor de alta calidad y nitrógeno líquido Intercambiador de calor en Alibaba.com*. [online] Available at: <<https://spanish.alibaba.com/g/liquid-nitrogen-heat-exchanger.html>> [Accessed 21 March 2021].
34. 2021. [online] Available at: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642011000600014> [Accessed 30 March 2021].
35. NORVENTO. 2021. *Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos*. [online] Available at: <<https://www.norvento.com/almacenamiento-hidrogeno/>> [Accessed 30 March 2021].

12. Anexo 1. Operaciones con el programa EES

12.1 Compresión en una sola etapa

"COMPRESIÓN DEL HIDRÓGENO"

P_0=3000[kPa]

T_0=298[k]

h_0=Enthalpy(Hydrogen;T=T_0;P=P_0) " condiciones a la salida del electrolizador en kPa y K"

s_0=Entropy(Hydrogen;h=h_0;P=P_0)

h_1=h_0

" en condiciones estandar T= 298 K y P= 101,3 KPa s=53,47 KJ/Kg K)"

P=80000[kPa]

"presión final en la primera etapa de compresión kPa"

s_1=s_0

h_2s=Enthalpy(Hydrogen;s=s_1;P=P)

"calculamos temperatura y entalpía ideales (si fuera isoentrópica) a presión y entropía conocidas"

T_2s=Temperature(Hydrogen;P=P;s=s_1)

0,75=(h_1-h_2s)/(h_1-h_2)

"aplicamos el rendimiento para saber la entalpía real después de la compresión"

T_2=Temperature(Hydrogen;P=P;h=h_2)

"y obtenemos los valores reales de T y S tras la primera compresión"

s_2=Entropy(Hydrogen;h=h_2;P=P)

h_0=3942 [kJ/kg]

h_1=3942 [kJ/kg]

h_2=13664 [kJ/kg]

h_2s=11234 [kJ/kg]

P=80000 [kPa]

P_0=3000 [kPa]

s_0=39,37 [kJ/kg-K]

s_1=39,37 [kJ/kg-K]

s_2=42,28 [kJ/kg-K]

T_0=298 [K]

T_2=918,5 [K]

T_2s=754,6 [K]



12.2 Compresión en dos etapas con intercambiador intermedio

"COMPRESIÓN DEL HIDRÓGENO"

$P_0=3000[\text{kPa}]$

$T_0=298[\text{K}]$

$h_0=\text{Enthalpy}(\text{Hydrogen}; T=T_0; P=P_0)$ " condiciones a la salida del electrolizador en kPa y K"

$s_0=\text{Entropy}(\text{Hydrogen}; h=h_0; P=P_0)$

$h_1=h_0$

" en condiciones estándar $T= 298 \text{ K}$ y $P= 101,3 \text{ KPa}$ $s=53,47 \text{ KJ/Kg K}$ "

$P=40000[\text{kPa}]$

"presión final en la primera etapa de compresión kPa"

$s_1=s_0$

$h_{2s}=\text{Enthalpy}(\text{Hydrogen}; s=s_1; P=P)$

"calculamos temperatura y entalpía ideales (si fuera isoentrópica) a presión y entropía conocidas"

$T_{2s}=\text{Temperature}(\text{Hydrogen}; P=P; s=s_1)$

$0,75=(h_1-h_{2s})/(h_1-h_2)$

"aplicamos el rendimiento para saber la entalpía real después de la compresión"

$T_2=\text{Temperature}(\text{Hydrogen}; P=P; h=h_2)$

"y obtenemos los valores reales de T y S tras la primera compresión"

$s_2=\text{Entropy}(\text{Hydrogen}; h=h_2; P=P)$

"INTERCAMBIADOR CONTRACORRIENTE"

$T_{ce}=T_2$

"primero dimensionamos nuestro intercambiador de tubos a contracorriente"

$T_{cs}=250[\text{K}]$

$T_{fe}=77[\text{K}]$

$d_{int}=0,01[\text{m}]$

$d_{ext}=0,035[\text{m}]$

$m_c=0,00227[\text{kg/s}]$

$m_f=0,04[\text{kg/s}]$

$h_{ce}=\text{Enthalpy}(\text{Hydrogen}; T=T_{ce}; P=P)$

"calculamos las entalpías en las condiciones dadas"

$h_{cs}=\text{Enthalpy}(\text{Hydrogen}; T=T_{cs}; P=P)$

"Calor Intercambiado"

$q=m_c*(h_{ce}-h_{cs})$

" y calculamos el calor intercambiado usando nitrógeno líquido como refrigerante"

$P_{N2}=101,3[\text{kPa}]$

$q=m_f*(h_{fs}-h_{fe})$

$T_{fs}=\text{Temperature}(\text{Nitrogen}; P=P_{N2}; h=h_{fs})$

$h_{fe}=\text{Enthalpy}(\text{Nitrogen}; T=T_{fe}; P=P_{N2})$



"SEGUNDA ETAPA DE COMPRESIÓN"

$s_3 = \text{Entropy}(\text{Hydrogen}; h = h_{cs}; P = P)$

"partimos de los valores a la salida del intercambiador de calor"
 $P_4 = 80000 [\text{kPa}]$

$h_{4s} = \text{Enthalpy}(\text{Hydrogen}; s = s_3; P = P_4)$

"calculamos temperatura y entalpía ideales (si fuera isoentrópica) a presión y entropía conocidas"

$T_{4s} = \text{Temperature}(\text{Hydrogen}; P = P_4; s = s_3)$
 $0,75 = (h_{cs} - h_{4s}) / (h_{cs} - h_4)$

$T_4 = \text{Temperature}(\text{Hydrogen}; P = P_4; h = h_4)$

"y obtenemos los valores reales de T y S tras la segunda compresión"
 $s_4 = \text{Entropy}(\text{Hydrogen}; h = h_4; P = P_4)$

$h_{ce} = 10621 [\text{kJ/kg}]$	$h_{cs} = 3446 [\text{kJ/kg}]$	$h_{fe} = -122,7 [\text{kJ/kg}]$	$h_{fs} = 284,4 [\text{kJ/kg}]$
$h_0 = 3942 [\text{kJ/kg}]$	$h_1 = 3942 [\text{kJ/kg}]$	$h_2 = 10621 [\text{kJ/kg}]$	$h_{2s} = 8951 [\text{kJ/kg}]$
$h_4 = 4918 [\text{kJ/kg}]$	$h_{4s} = 4550 [\text{kJ/kg}]$		
$m_c = 0,00227 [\text{kg/s}]$	$m_f = 0,04 [\text{kg/s}]$		
$P = 40000 [\text{kPa}]$	$P_0 = 3000 [\text{kPa}]$	$P_4 = 80000 [\text{kPa}]$	$P_{N2} = 101,3 [\text{kPa}]$
$q = 16,29 [\text{kJ/s}]$			
$s_0 = 39,37 [\text{kJ/kg-K}]$	$s_1 = 39,37 [\text{kJ/kg-K}]$	$s_2 = 41,83 [\text{kJ/kg-K}]$	$s_3 = 25,86 [\text{kJ/kg-K}]$
$s_4 = 27,02 [\text{kJ/kg-K}]$			
$T_{ce} = 735,8 [\text{K}]$	$T_{cs} = 250 [\text{K}]$	$T_{fe} = 77 [\text{K}]$	$T_{fs} = 274,3 [\text{K}]$
$T_0 = 298 [\text{K}]$	$T_2 = 735,8 [\text{K}]$	$T_{2s} = 622,2 [\text{K}]$	$T_4 = 328,7 [\text{K}]$
$T_{4s} = 304,3 [\text{K}]$			



12.3 Compresión en tres etapas con dos intercambiadores

```
P_0=3000[kPa]
T_0=298[k]
h_0=Enthalpy(Hydrogen;T=T_0;P=P_0) " condiciones a la salida del electrolizador en kPa y K"
s_0=Entropy(Hydrogen;h=h_0;P=P_0)

h_1=h_0 " en condiciones estandar T= 298 K y P= 101,3 KPa s=53,47 KJ/Kg K)"

P=20000[kPa]
"presión final en la primera etapa de compresión kPa"
s_1=s_0

h_2s=Enthalpy(Hydrogen;s=s_1;P=P)
"calculamos temperatura y entalpía ideales (si fuera isoentrópica) a presión y entropía conocidas"
T_2s=Temperature(Hydrogen;P=P;s=s_1)
0,75=(h_1-h_2s)/(h_1-h_2)
"aplicamos el rendimiento para saber la entalpía real después de la compresión"

T_2=Temperature(Hydrogen;P=P;h=h_2)
"y obtenemos los valores reales de T y S tras la primera compresión"
s_2=Entropy(Hydrogen;h=h_2;P=P)

"INTERCAMBIADOR CONTRACORRIENTE"

Tce=T_2
"primero dimensionamos nuestro intercambiador de tubos a contracorriente"
Tcs=250[k]
Tfe=77[k]
dint=0,01[m]
dext=0,035[m]
mc=0,00227[kg/s]
mf=0,04[kg/s]
hce=Enthalpy(Hydrogen;T=Tce;P=P)
"calculamos las entalpías en las condiciones dadas"
hcs=Enthalpy(Hydrogen;T=Tcs;P=P)

"Calor Intercambiado"

q=mc*(hce-hcs)
" y calculamos el calor intercambiado usando nitrógeno líquido como refrigerante"

P_N2=101,3[kPa]
q=mf*(hfs-hfe)
Tfs=Temperature(Nitrogen;P=P_N2;h=hfs)
hfe=Enthalpy(Nitrogen;T=Tfe;P=P_N2)

"SEGUNDA ETAPA DE COMPRESIÓN"

s_3=Entropy(Hydrogen;h=hcs;P=P)
"partimos de los valores a la salida del primer intercambiador de calor"
P_4=40000[kPa]

h_4s=Enthalpy(Hydrogen;s=s_3;P=P_4)
"calculamos temperatura y entalpía ideales (si fuera isoentrópica) a presión y entropía conocidas"
T_4s=Temperature(Hydrogen;P=P_4;s=s_3)
0,75=(hcs-h_4s)/(hcs-h_4)
```




T_4=Temperature(Hydrogen;P=P_4;h=h_4)
"y obtenemos los valores reales de T y S tras la segunda compresión"
s_4=Entropy(Hydrogen;h=h_4;P=P_4)

"Segundo INTERCAMBIADOR CONTRACORRIENTE"

Tce_5=T_4
"primero dimensionamos nuestro intercambiador de tubos a contracorriente"
"Tcs=250[K]
Tfe=77[K]
dint=0,01[m]
dext=0,035[m]
mc=0,00227[kg/s]
mf=0,04[kg/s]"
hce_5=Enthalpy(Hydrogen;T=Tce_5;P=P_4)
"calculamos las entalpías en las condiciones dadas"
hcs_5=Enthalpy(Hydrogen;T=Tcs;P=P_4)

"Calor Intercambiado"

q_5=mc*(hce_5-hcs_5)
" y calculamos el calor intercambiado usando nitrógeno líquido como refrigerante"

"P_N2=101,3[kPa]"
q_5=mf*(hfs_5-hfe_5)
Tfs_5=Temperature(Nitrogen;P=P_N2;h=hfs_5)
hfe_5=Enthalpy(Nitrogen;T=Tfe;P=P_N2)

"TERCERA ETAPA DE COMPRESIÓN"

s_5=Entropy(Hydrogen;h=hcs;P=P_4)
"partimos de los valores a la salida del segundo intercambiador de calor"
P_6=80000[kPa]
h_6s=Enthalpy(Hydrogen;s=s_5;P=P_6)
"calculamos temperatura y entalpía ideales (si fuera isoentrópica) a presión y entropía conocidas"
T_6s=Temperature(Hydrogen;P=P_6;s=s_5)
0,75=(hcs-h_6s)/(hcs-h_6)
T_6=Temperature(Hydrogen;P=P_6;h=h_6)
"y obtenemos los valores reales de T y S tras la segunda compresión"
s_6=Entropy(Hydrogen;h=h_6;P=P_6)

dext = 0,035 [m]	dint = 0,01 [m]	hce = 8249 [kJ/kg]	hce ₅ = 4585 [kJ/kg]
hfs ₅ = -58,11 [kJ/kg]	h ₀ = 3942 [kJ/kg]	h ₁ = 3942 [kJ/kg]	h ₂ = 8249 [kJ/kg]
mc = 0,00227 [kg/s]	mf = 0,04 [kg/s]	P = 20000 [kPa]	P ₀ = 3000 [kPa]
s ₀ = 39,37 [kJ/kg-K]	s ₁ = 39,37 [kJ/kg-K]	s ₂ = 41,33 [kJ/kg-K]	s ₃ = 28,84 [kJ/kg-K]
Tcs = 250 [K]	Tfe = 77 [K]	Tfs = 151,8 [K]	Tfs ₅ = 77,35 [K]
T ₆ = 318,5 [K]	T _{6s} = 294,7 [K]		



$h_{cs} = 3327 \text{ [kJ/kg]}$	$h_{cs5} = 3446 \text{ [kJ/kg]}$	$h_{fe} = -122,7 \text{ [kJ/kg]}$	$h_{fe5} = -122,7 \text{ [kJ/kg]}$	$h_{fs} = 156,6 \text{ [kJ/kg]}$
$h_{2s} = 7173 \text{ [kJ/kg]}$	$h_4 = 4585 \text{ [kJ/kg]}$	$h_{4s} = 4271 \text{ [kJ/kg]}$	$h_6 = 4764 \text{ [kJ/kg]}$	$h_{6s} = 4405 \text{ [kJ/kg]}$
$P_4 = 40000 \text{ [kPa]}$	$P_6 = 80000 \text{ [kPa]}$	$P_{N2} = 101,3 \text{ [kPa]}$	$q = 11,17 \text{ [kJ/s]}$	$q_5 = 2,585 \text{ [kJ/s]}$
$s_4 = 29,84 \text{ [kJ/kg-K]}$	$s_5 = 25,38 \text{ [kJ/kg-K]}$	$s_6 = 26,55 \text{ [kJ/kg-K]}$	$T_{ce} = 585,5 \text{ [K]}$	$T_{ce5} = 326,5 \text{ [K]}$
$T_0 = 298 \text{ [K]}$	$T_2 = 585,5 \text{ [K]}$	$T_{2s} = 511,9 \text{ [K]}$	$T_4 = 326,5 \text{ [K]}$	$T_{4s} = 305,4 \text{ [K]}$

12.4 Tablas de transitorios

Constantes de cálculo. Cilindro infinito. Aprox. de 1 término					
Bi	λ_1	λ_1^2	C_1	$f(\lambda_1)$	$F(\lambda_1)$
0	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.01	0.1412	0.0200	1.0025	0.9950	0.9975
0.02	0.1995	0.0398	1.0050	0.9901	0.9950
0.03	0.2440	0.0596	1.0075	0.9852	0.9926
0.04	0.2814	0.0792	1.0099	0.9803	0.9901
0.05	0.3143	0.0988	1.0124	0.9755	0.9877
0.06	0.3438	0.1182	1.0148	0.9707	0.9853
0.07	0.3709	0.1376	1.0173	0.9659	0.9829
0.08	0.3960	0.1568	1.0197	0.9612	0.9805
0.09	0.4195	0.1760	1.0222	0.9565	0.9782
0.10	0.4417	0.1951	1.0246	0.9518	0.9758
0.20	0.6170	0.3807	1.0483	0.9071	0.9532
0.30	0.7465	0.5572	1.0712	0.8655	0.9319
0.40	0.8516	0.7252	1.0931	0.8268	0.9120
0.50	0.9408	0.8850	1.1143	0.7907	0.8934
0.60	1.0184	1.0372	1.1345	0.7570	0.8758
0.70	1.0873	1.1821	1.1539	0.7256	0.8593
0.80	1.1490	1.3201	1.1724	0.6962	0.8438
0.90	1.2048	1.4516	1.1902	0.6687	0.8292
1.00	1.2558	1.5770	1.2071	0.6429	0.8154
2.00	1.5994	2.5582	1.3384	0.4557	0.7125
3.00	1.7887	3.1993	1.4191	0.3466	0.6500
4.00	1.9081	3.6408	1.4698	0.2771	0.6089
5.00	1.9898	3.9594	1.5029	0.2298	0.5803
6.00	2.0490	4.1984	1.5253	0.1957	0.5594
7.00	2.0937	4.3837	1.5411	0.1702	0.5435
8.00	2.1286	4.5311	1.5526	0.1504	0.5310
9.00	2.1566	4.6510	1.5611	0.1346	0.5210
10.00	2.1795	4.7502	1.5677	0.1218	0.5128
20.00	2.2880	5.2352	1.5919	0.0620	0.4738
30.00	2.3261	5.4109	1.5973	0.0415	0.4600
40.00	2.3455	5.5015	1.5993	0.0312	0.4531
50.00	2.3572	5.5566	1.6002	0.0249	0.4489
60.00	2.3651	5.5937	1.6007	0.0208	0.4460
70.00	2.3707	5.6204	1.6011	0.0178	0.4440
80.00	2.3750	5.6404	1.6013	0.0156	0.4425
90.00	2.3783	5.6561	1.6014	0.0139	0.4413
100.00	2.3809	5.6687	1.6015	0.0125	0.4403
∞	2.4048	5.7832	1.6020	0.0000	0.4318



Constantes de cálculo. Esfera. Aprox. de 1 término

Bi	λ_1	λ_1^2	C_1	$f(\lambda_1)$	$F(\lambda_1)$
0	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.01	0.1730	0.0299	1.0030	0.9950	0.9970
0.02	0.2445	0.0598	1.0060	0.9901	0.9940
0.03	0.2991	0.0895	1.0090	0.9852	0.9911
0.04	0.3450	0.1190	1.0120	0.9803	0.9881
0.05	0.3854	0.1485	1.0150	0.9754	0.9852
0.06	0.4217	0.1779	1.0179	0.9706	0.9823
0.07	0.4551	0.2071	1.0209	0.9658	0.9794
0.08	0.4860	0.2362	1.0239	0.9611	0.9766
0.09	0.5150	0.2652	1.0268	0.9564	0.9737
0.10	0.5423	0.2941	1.0298	0.9517	0.9709
0.20	0.7593	0.5765	1.0592	0.9066	0.9435
0.30	0.9208	0.8478	1.0880	0.8646	0.9177
0.40	1.0528	1.1084	1.1164	0.8252	0.8935
0.50	1.1656	1.3585	1.1441	0.7885	0.8706
0.60	1.2644	1.5987	1.1713	0.7541	0.8490
0.70	1.3525	1.8293	1.1978	0.7218	0.8286
0.80	1.4320	2.0507	1.2236	0.6916	0.8094
0.90	1.5044	2.2633	1.2488	0.6632	0.7912
1.00	1.5708	2.4674	1.2732	0.6366	0.7740
2.00	2.0288	4.1159	1.4793	0.4421	0.6445
3.00	2.2889	5.2392	1.6227	0.3290	0.5651
4.00	2.4556	6.0302	1.7202	0.2579	0.5133
5.00	2.5704	6.6071	1.7870	0.2103	0.4775
6.00	2.6537	7.0419	1.8338	0.1767	0.4516
7.00	2.7165	7.3792	1.8673	0.1518	0.4321
8.00	2.7654	7.6472	1.8920	0.1329	0.4170
9.00	2.8044	7.8648	1.9106	0.1180	0.4050
10.00	2.8363	8.0446	1.9249	0.1060	0.3952
20.00	2.9857	8.9145	1.9781	0.0520	0.3499
30.00	3.0372	9.2248	1.9898	0.0343	0.3346
40.00	3.0632	9.3833	1.9942	0.0256	0.3269
50.00	3.0788	9.4793	1.9962	0.0204	0.3223
60.00	3.0893	9.5436	1.9974	0.0169	0.3192
70.00	3.0967	9.5898	1.9980	0.0145	0.3170
80.00	3.1023	9.6245	1.9985	0.0126	0.3154
90.00	3.1067	9.6516	1.9988	0.0112	0.3141
100.00	3.1102	9.6733	1.9990	0.0101	0.3131
∞	3.1416	9.8696	2.0000	0.0000	0.3040



Valores aproximados de U (Transferencia de calor, A.F.Mills)

Tipo de intercambiador de calor	U (W/m ² K)
Gas a gas	10 - 30
Agua a gas (enfriador de gas, caldera de gas)	10 - 50
Vapor en condensación - aire (radiador de vapor)	5 - 50
Vapor a aceite combustible pesado	50 - 180
Agua a agua	800 - 2500
Agua a otros líquidos	200 - 1000
Condensadores enfriados por aire	50 - 200
Condensadores de vapor enfriados por agua	1000 - 4000
Calderas de vapor	10 - 40 + radiación
Evaporadores de refrigerador	300 - 1000
Evaporadores de vapor-agua	1500 - 6000

12.5 Expansión con turbina e intercambiador

"Expansión del gas"

P_0=80 [MPa]

T_0=318,5 [K]

h_1=Enthalpy(Hydrogen;T=T_0;P=P_0)

s_1=Entropy(Hydrogen;T=T_0;P=P_0)

"Primera expansión 80 a 55 MPa en turbina "

P2=55 [MPa]

h_2s=Enthalpy(Hydrogen;s=s_1;P=P2)

T_2s=Temperature(Hydrogen;P=P2;h=h_2s)

0,75=(h_1-h_2)/(h_1-h_2s)

T_2=Temperature(Hydrogen;P=P2;h=h_2)

s_2=Entropy(Hydrogen;T=T_2;P=P2)

"intercambiador de calor"

Tce=T_2

"primero dimensionamos nuestro intercambiador de tubos a contracorriente"

Tcs=250[k]

Tfe=77[k]

dint=0,01[m]

dext=0,035[m]

mc=0,00227[kg/s]

mf=0,04[kg/s]

hce=Enthalpy(Hydrogen;T=Tce;P=P2)

"calculamos las entalpías en las condiciones dadas"

hcs=Enthalpy(Hydrogen;T=Tcs;P=P2)

"Calor Intercambiado"

q=mc*(hce-hcs)

" y calculamos el calor intercambiado usando nitrógeno líquido como refrigerante"

P_N2=0,1013[MPa]

q=mf*(hfs-hfe)

Tfs=Temperature(Nitrogen;P=P_N2;h=hfs)

hfe=Enthalpy(Nitrogen;T=Tfe;P=P_N2)

"Segunda expansión 55 a 35 MPa en turbina "

h_3=hcs

s_3=Entropy(Hydrogen;h=h_3;P=P2)

P3=35 [MPa]

h_4s=Enthalpy(Hydrogen;s=s_3;P=P3)

T_4s=Temperature(Hydrogen;P=P3;h=h_4s)



$$0,75=(h_3-h_4)/(h_3-h_{4s})$$

T_4=Temperature(Hydrogen;P=P3;h=h_4)
s_4=Entropy(Hydrogen;T=T_4;P=P3)

dext = 0,035 [m]	dint = 0,01 [m]	hce = 4265 [kJ/kg]	hcs = 3549 [kJ/kg]
hfe = -122,7 [kJ/kg]	hfs = -82,12 [kJ/kg]	h ₁ = 4764 [kJ/kg]	h ₂ = 4265 [kJ/kg]
h _{2s} = 4099 [kJ/kg]	h ₃ = 3549 [kJ/kg]	h ₄ = 3107 [kJ/kg]	h _{4s} = 2960 [kJ/kg]
mc = 0,00227 [kg/s]	mf = 0,04 [kg/s]	P2 = 55 [MPa]	P3 = 35 [MPa]
P ₀ = 80 [MPa]	P _{N2} = 0,1013 [MPa]	q = 1,625 [kJ/s]	s ₁ = 26,55 [kJ/kg-K]
s ₂ = 27,12 [kJ/kg-K]	s ₃ = 24,5 [kJ/kg-K]	s ₄ = 25,15 [kJ/kg-K]	Tce = 297,8 [K]
Tcs = 250 [K]	Tfe = 77 [K]	Tfs = 77,35 [K]	T ₀ = 318,5 [K]
T ₂ = 297,8 [K]	T _{2s} = 286,7 [K]	T ₄ = 229,3 [K]	T _{4s} = 219,3 [K]

12.6 Expansión mediante válvula adiabática/turbinas

80 MPa → 1 MPa

h= 4764 (KJ/Kg)	P (MPa)	T (K)
Run 1	80	318,5
Run 2	77	320
Run 3	74	321,6
Run 4	71	323,1
Run 5	68	324,6
Run 6	65	326,1
Run 7	62	327,6
Run 8	59	329,1
Run 9	56	330,6
Run 10	53	332,1
Run 11	50	333,6
Run 12	47	335,1
Run 13	44	336,5
Run 14	41	338
Run 15	38	339,4
Run 16	35	340,9
Run 17	32	342,3
Run 18	29	343,7
Run 19	26	345,1
Run 20	23	346,4
Run 21	20	347,8
Run 22	17	349,1
Run 23	14	350,4
Run 24	11	351,6
Run 25	8	352,9
Run 26	5	354,1
Run 27	2	355,3

80 MPa → 35 MPa

h= 4764 (KJ/Kg)	P (MPa)	T (K)
Run 1	80	318,5
Run 2	78	319,5
Run 3	76	320,5
Run 4	74	321,6
Run 5	72	322,6
Run 6	70	323,6
Run 7	68	324,6
Run 8	66	325,6
Run 9	64	326,6
Run 10	62	327,6
Run 11	60	328,6
Run 12	58	329,6
Run 13	56	330,6
Run 14	54	331,6
Run 15	52	332,6
Run 16	50	333,6
Run 17	48	334,6
Run 18	46	335,6
Run 19	44	336,5
Run 20	42	337,5
Run 21	40	338,5
Run 22	38	339,4
Run 23	36	340,4
Run 24	34	341,3
Run 25	32	342,3

35 MPa → 1 MPa

h= 4764 (KJ/Kg)	P (MPa)	T (K)
Run 1	35	340,9
Run 2	33	341,8
Run 3	31	342,8
Run 4	29	343,7
Run 5	27	344,6
Run 6	25	345,5
Run 7	23	346,4
Run 8	21	347,3
Run 9	19	348,2
Run 10	17	349,1
Run 11	15	349,9
Run 12	13	350,8
Run 13	11	351,6
Run 14	9	352,5
Run 15	7	353,3
Run 16	5	354,1
Run 17	3	354,9
Run 18	1	355,7

80 MPa → 75 MPa

h= 4764 (KJ/Kg)	P (MPa)	T (K)
Run 1	80	318,5
Run 2	79,5	318,8
Run 3	79	319
Run 4	78,5	319,3
Run 5	78	319,5
Run 6	77,5	319,8
Run 7	77	320
Run 8	76,5	320,3
Run 9	76	320,5
Run 10	75,5	320,8
Run 11	75	321,1
Run 12	74,5	321,3
Run 13	74	321,6
Run 14	73,5	321,8
Run 15	73	322,1
Run 16	72,5	322,3
Run 17	72	322,6
Run 18	71,5	322,8

Partiendo del depósito a temperatura ambiente.

h= 4764 (KJ/Kg)	P (MPa)	T (K)
Run 1	80	298
Run 2	77	299,5
Run 3	74	301
Run 4	71	302,5
Run 5	68	304
Run 6	65	305,5
Run 7	62	307
Run 8	59	308,5
Run 9	56	310
Run 10	53	311,5
Run 11	50	312,9
Run 12	47	314,4
Run 13	44	315,8
Run 14	41	317,3
Run 15	38	318,7
Run 16	35	320,1
Run 17	32	321,5
Run 18	29	322,8
Run 19	26	324,2
Run 20	23	325,5
Run 21	20	326,8
Run 22	17	328
Run 23	14	329,3
Run 24	11	330,5
Run 25	8	331,7
Run 26	5	332,8
Run 27	2	333,9

12.7 Producción del hidrógeno mediante electrólisis

Partiendo de la primera Ley de Faraday de la electrólisis:

$$m = \frac{M_a}{Z * F} * Q$$

Donde:

Z = número de electrones intercambiados por mol

F = constante de Faraday, 96485 C/mol e-

Q = Carga en Culombios

m = masa depositada de la sustancia en gramos

M_a = masa atómica del elemento en gramos por mol

Y si sustituyendo las siguientes relaciones en los términos anteriores:

- $W_{el}(J) = V * i * t$
- $n(n^{\circ} \text{ de moles}) = \frac{m}{M_a}$
- $Q(\text{culombios}) = i * t$
- $n_e(\text{moles } e^-) = n * Z$

Por lo que se llega a la expresión que da la energía necesaria para separar las moléculas en el proceso de electrólisis.

$$W_{el}(J) = n_e * F * E$$

Siendo E el potencial de activación para la redacción de oxidación-reducción. Por tanto, cada molécula de agua dará 2 electrones y el potencial de activación de la reacción será de 1.7V.

$$W_{el} = 2 \frac{\text{mol } e^-}{\text{mol } H_2} * 96485 \frac{C}{\text{mol } e^-} * 1.7V = 328049 \frac{\text{Julios}}{\text{mol } H_2}$$

Y para saber los KWh por Kg de hidrógeno:

$$328049 \frac{\text{Julios}}{\text{mol } H_2} * \frac{1h}{3600 s} * \frac{1 \text{mol } H_2}{2 \text{gr } H_2} * \frac{1000 \text{gr } H_2}{1 \text{Kg } H_2} = 45,56 \frac{\text{Kwh}}{\text{Kg } H_2}$$

HySTAT® type V



Technical specifications					
MODEL	HySTAT®-10-10	HySTAT®-15-10	HySTAT®-30-10	HySTAT®-45-10	HySTAT®-60-10
Operating Pressure	10 barg				
Nominal hydrogen Flow	10 Nm³/h	15 Nm³/h	30 Nm³/h	45 Nm³/h	60 Nm³/h
Nr. of cell stacks	1	1	2	3	4
Hydrogen flow range	40 - 100% (25 - 100% as an option)				
Hydrogen Purity (before HPS)*	99,9%; H2O saturated, O2 < 1,000 ppm				
Hydrogen Purity (after HPS)	99,998% (99,999% as an option); O2 < 2ppm; N2 < 12ppm; Atm. Dew point: -60°C or -76°F (-75°C or -103°F as an option)				
Estimated AC power consumption (all included)	5,4 kWh/Nm³ at full capacity		5,2 kWh/Nm³ at full capacity		
Voltage	3 x 400 VAC ± 3% (3 x 480 or 575 VAC ± 3% as an option)				
Frequency	50 Hz ± 3 % / 60 Hz ± 3 % (option)				
Installed power	100 + 35KVA	120 + 35KVA	240 + 35KVA	120 + 240 + 35KVA	2 x 240 + 35KVA
Max. cooling water temperature (electrolyte)	Closed loop cooling circuit installed				
Design flow cooling water (electrolyte)					
Max. cooling water temperature (gas cooling)	Chiller gas cooling circuit installed				
Design flow cooling water (gas cooling)					
Demineralized water consumption	Feed water purification system installed				
Tap water consumption	1,5 - 2 liters/Nm³ H2				
Electrolyte	H2O + 30% wt. KOH				
Electrolyte Quantity	220 L	240 L	360 L	480 L	610 L
Installation area	Outdoor, general purpose area (optional indoor)				
Ambient Temperature Range	-20°C to +40°C (-40°C or +50°C as an option)				
Dimensions (L X W X H)	6,10m x 2,44m x 2,90m (+1,60m with dry cooler)				
Empty weight	Approx. 16 Tons				

Para ello estudiando los catálogos que hay en el mercado de electrolizadores y se puede estimar una capacidad de generación de unos $100 \frac{N \cdot M^3}{hora} H_2$ lo que supone un caudal que entra al compresor de:

$$100 \frac{N \cdot M^3}{hora} H_2 * \frac{1 \text{ mol}}{24,45} * \frac{2 \text{ gr } H_2}{1 \text{ mol } H_2} * \frac{1000l}{1 m^3} * \frac{1 \text{ Kg } H_2}{1000 \text{ gr } H_2} =$$

$$8,179 \text{ Kg } H_2 * \frac{1}{3600 s} = 0.00227 \frac{kg}{s} H_2$$

Sabiendo que

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \text{ mol} * 0,083 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} * 298K}{1 atm} = 24,45 \frac{L}{mol}$$

12.8 Tablas cálculos llenado de depósito

Se parte de los siguientes valores:

Condiciones iniciales		Compresión con preenfriamiento	
Depósito dispensador	Depósito del vehículo		
P ₁ [MPa]	75	P ₂ [MPa]	0,1
V ₁ [m ³]	5	V ₂ [m ³]	0,15
T ₁ [K]	298	T ₂ [K]	298
Valores obtenidos con EES			
rho	61,02 [kg/m ³]	Condiciones a P ₁ y T ₁ con EES	
rho _{is}	0,54505421 [kg/m ³]		
gamma	1,40313112		Flujo máximo admisible
cp	14,34 [kJ/kg K]		0,70553907
cv	10,22 [kJ/kg K]		
rho _{in}	0,08137 [kg/m ³]	Condiciones a P ₂ y T ₂ con EES	
m _{inicial}	0,0122055 [kg]		
Área boca	0,0000785 [m ²]	1 cm diametro	
h _e (-35°C)	3519 [kJ/kg]	4417 valor a Tamb.	
R	4,123 [KJ/Kg K]		

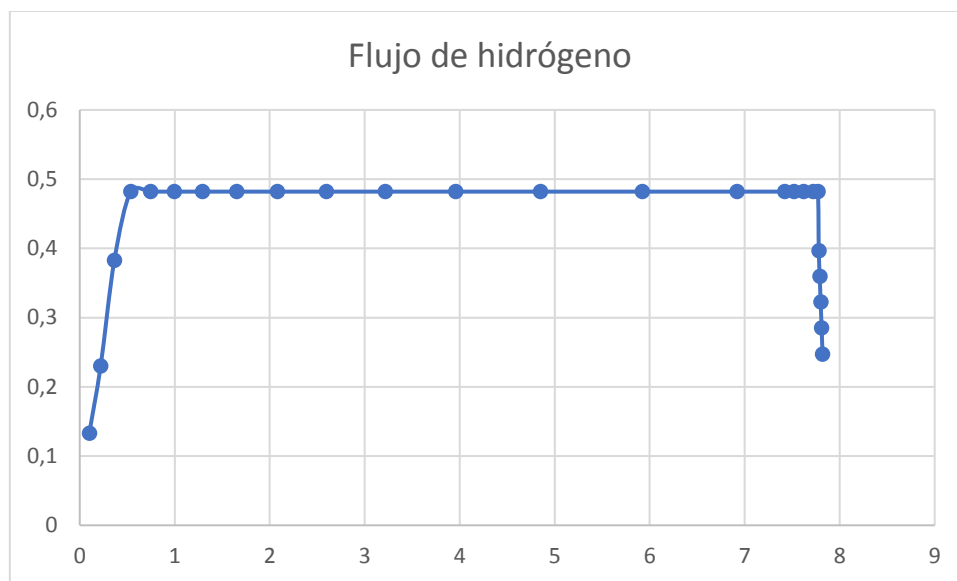
Y aplicando las ecuaciones mencionadas en el capítulo 7 se consiguen los siguientes valores

Cálculos con cada diferencia de tiempo							
tiempo	delta_t[s]	P[MPa]	T[K]	m _g [kg/s]	m _{acum} [kg]	rho _{new}	P(VdWals)
0,1	0,10	0,20928372	320,5227612	0,11549471	0,02375497	0,15836647	0,20928398
0,22	0,12	0,42666451	332,2234572	0,19140332	0,04672337	0,31148913	0,42666743
0,36	0,14	0,84876573	338,1334093	0,30971602	0,09132248	0,60881651	0,84877886
0,54	0,17	1,64883218	341,109644	0,48920611	0,17585729	1,17238195	1,648883
0,74	0,21	3,03347098	342,5697572	0,70553907	0,32215787	2,14771915	3,03364373
0,99	0,25	4,69503754	343,1888337	0,70553907	0,49771857	3,3181238	4,6954515
1,29	0,30	6,68891741	343,5266815	0,70553907	0,70839141	4,72260937	6,68975748
1,65	0,36	9,08157325	343,7366107	0,70553907	0,96119881	6,40799206	9,08312145
2,08	0,43	11,9527603	343,8777297	0,70553907	1,26456769	8,43045128	11,9554417
2,60	0,52	15,3981847	343,977675	0,70553907	1,62861035	10,8574024	15,4026341
3,22	0,62	19,532694	344,0511042	0,70553907	2,06546155	13,7697436	19,539853
3,96	0,74	24,4941051	344,1065184	0,70553907	2,58968298	17,2645532	24,5053625
4,85	0,89	30,4477985	344,1491893	0,70553907	3,2187487	21,4583246	30,4651937
5,92	1,07	37,5922306	344,1825606	0,70553907	3,97362756	26,4908504	37,6187482
7,20	1,28	46,165549	344,2089766	0,70553907	4,87948219	32,5298813	46,2055449
8,74	1,54	56,4535312	344,2300879	0,70553907	5,96650775	39,7767183	56,5133476
10,59	1,85	68,7991098	344,2470891	0,70553907	7,27093842	48,4729228	68,8879653
11,09	0,50	72,1378415	344,2506875	0,70553907	7,62370796	50,8247197	72,2355355
11,29	0,20	73,4733342	344,2520353	0,70553907	7,76481577	51,7654385	73,5746811
11,49	0,20	74,8088268	344,253335	0,70553907	7,90592358	52,7061572	74,9138938
11,51	0,02	74,8805374	344,2534034	0,37884621	7,91350051	52,75667	74,985806
11,53	0,02	74,9372538	344,2534575	0,29963176	7,91949314	52,7966209	75,042682
11,55	0,02	74,9783746	344,2534966	0,21724083	7,92383796	52,8255864	75,0839186
11,56	0,01	74,9904485	344,2535081	0,12757246	7,92511368	52,8340912	75,0960265
11,57	0,01	74,9984734	344,2535158	0,08479064	7,92596159	52,8397439	75,104074

Para el caso en dos etapas el flujo restringido inicialmente es algo menor: 0,481974938 kg/s. Del mismo modo que antes se generan los valores para cada una de las dos etapas.

Cálculos con cada diferencia de tiempo						
tiempo	delta_t[s]	P[MPa]	T[K]	m_g [kg/s]	m_acum [kg]	rho_new
0,1	0,10	0,22572877	322,1451192	0,13287051	0,02549255	0,16995034
0,22	0,12	0,48708307	333,6781193	0,23012189	0,05310718	0,35404785
0,36	0,14	1,00867168	339,1000525	0,38271472	0,1082181	0,72145398
0,54	0,17	1,79691199	341,3723307	0,48197494	0,19150337	1,27668911
0,74	0,21	2,74280036	342,3848074	0,48197494	0,29144569	1,94297126
0,99	0,25	3,87786641	342,9503993	0,48197494	0,41137648	2,74250985
1,29	0,30	5,23994566	343,3066204	0,48197494	0,55529342	3,70195615
1,65	0,36	6,87444077	343,5481735	0,48197494	0,72799376	4,85329171
2,08	0,43	8,8358349	343,7202795	0,48197494	0,93523416	6,23489439
2,60	0,52	11,1895079	343,847273	0,48197494	1,18392264	7,8928176
3,22	0,62	14,0139154	343,9434194	0,48197494	1,48234882	9,88232545
3,96	0,74	17,4032045	344,0176377	0,48197494	1,84046023	12,2697349
4,85	0,89	21,4703513	344,0757917	0,48197494	2,27019393	15,1346262
5,92	1,07	26,3509276	344,1218943	0,48197494	2,78587436	18,5724957
6,92	1,00	30,9125034	344,1518287	0,48197494	3,2678493	21,785662
7,42	0,50	33,1932914	344,1637121	0,48197494	3,50883677	23,3922451
7,52	0,10	33,649449	344,1658955	0,48197494	3,55703426	23,7135617
7,62	0,10	34,1056065	344,1680206	0,48197494	3,60523176	24,0348784
7,72	0,10	34,5617641	344,1700896	0,48197494	3,65342925	24,356195
7,77	0,05	34,7898429	344,1711038	0,48197494	3,677528	24,5168533
7,78	0,01	34,8273667	344,1712693	0,39647483	3,68149274	24,543285
7,79	0,01	34,8613955	344,1714192	0,35954752	3,68508822	24,5672548
7,80	0,01	34,8919025	344,1715533	0,32233647	3,68831158	24,5887439
7,81	0,01	34,9188564	344,1716716	0,28479455	3,69115953	24,6077302
7,82	0,01	34,942219	344,1717739	0,24684833	3,69362801	24,6241868

Se puede apreciar cómo evoluciona el flujo en esta etapa.



Y a 75 MPa:

Cáculos con cada difrenecia de tiempo						
tiempo	delta_t[s]	P[MPa]	T[K]	m_g [kg/s]	m_acum [kg]	rho_new
0,1	0,10	34,942219	344,1717739	0,70553907	3,69362801	24,6241868
0,22	0,12	35,7435146	344,1752042	0,70553907	3,7782927	25,188618
0,36	0,14	36,7050693	344,1791228	0,70553907	3,87989033	25,8659355
0,54	0,17	37,858935	344,1835626	0,70553907	4,00180748	26,6787165
0,74	0,21	39,2435738	344,1885458	0,70553907	4,14810806	27,6540537
0,99	0,25	40,9051403	344,1940805	0,70553907	4,32366875	28,8244584
1,29	0,30	42,8990202	344,2001564	0,70553907	4,53434159	30,2289439
1,65	0,36	45,2916761	344,2067416	0,70553907	4,78714899	31,9143266
2,08	0,43	48,1628631	344,2137804	0,70553907	5,09051788	33,9367859
2,60	0,52	51,6082875	344,2211935	0,70553907	5,45456054	36,3637369
3,22	0,62	55,7427968	344,22888	0,70553907	5,89141173	39,2760782
3,96	0,74	60,7042079	344,2367219	0,70553907	6,41563316	42,7708878
4,85	0,89	66,6579013	344,2445917	0,70553907	7,04469888	46,9646592
5,75	0,90	72,6676183	344,2512281	0,70553907	7,67968404	51,1978936
5,95	0,20	74,003111	344,2525565	0,70553907	7,82079185	52,1386123
6,05	0,10	74,6708573	344,2532028	0,70553907	7,89134576	52,6089717
6,06	0,01	74,7178579	344,2532479	0,49660711	7,89631183	52,6420789
6,06	0,005	74,7396231	344,2532687	0,45993968	7,89861153	52,6574102
6,07	0,005	74,7605351	344,2532888	0,44191205	7,90082109	52,6721406
6,07	0,005	74,7805928	344,253308	0,42385809	7,90294038	52,6862692
6,08	0,01	74,8189969	344,2533447	0,40577687	7,90699815	52,713321
6,09	0,01	74,853888	344,253378	0,36865833	7,91068473	52,7378982
6,10	0,01	74,8852441	344,2534079	0,33130825	7,91399781	52,7599854
6,11	0,01	74,913039	344,2534344	0,29367973	7,91693461	52,7795641
6,12	0,01	74,9372395	344,2534575	0,2557025	7,91949164	52,7966109



13. Anexo 2

13.1 Propiedades del nitrógeno líquido

El nitrógeno líquido es nitrógeno puro en estado líquido a una temperatura igual o menor a su temperatura de ebullición, que es de $-195,8\text{ °C}$ a una presión de una atmósfera. El nitrógeno líquido es incoloro e inodoro. Su densidad en el punto triple es de $0,807\text{ g/ml}$ ⁽²⁷⁾.

Se produce industrialmente en grandes cantidades por destilación fraccionada del aire líquido.

Propiedades físicas

- Peso Molecular: 28.01
- Punto de ebullición a 1 atm: $-320,5\text{ °F}$ ($-195,8\text{ °C}$, 77 °K)
- Punto de congelación a 1 atm: $-346,0\text{ °F}$ ($-210,0\text{ °C}$, 63 °K)
- Temperatura crítica: $-232,5\text{ °F}$ ($-146,9\text{ °C}$)
- Presión crítica: 492,3 psia (33,5 atm)
- Densidad, líquido 1 atm: 50,45 lb / scf
- Densidad, gas a 68 °F (20 °C), 1 atm: 0.0725 lb / scf
- Gravedad específica, gas (aire = 1) a 68 °F (20 °C), 1 atm: 0,967
- Gravedad específica, líquido (agua = 1) a 68 °F (20 °C), 1 atm: 0,808
- Volumen específico a 68 °F (20 °C), 1 atm: 13.80 scf / lb
- Calor latente de vaporización: 2399 BTU / lb mol
- Relación de expansión, líquido a gas, BP a 68 °F (20 °C): 1 a 694

El nitrógeno líquido es una fuente de fácil transporte y compacta de gas nitrógeno sin presurización. Además, su capacidad para mantener temperaturas muy por debajo del punto de congelación del agua hace que sea muy útil en una amplia gama de aplicaciones, principalmente como un ciclo abierto de refrigerante, incluyendo ⁽²⁷⁾:

- En obra pública se emplea para sellar las vías de agua en la construcción de túneles bajo el agua o nivel freático del terreno, aplicando con lanzas en el interior de las fisuras por donde penetra el agua, el nitrógeno líquido la congela taponando así la vía y dando tiempo a aplicar colas u otros materiales sellantes.
- Es también empleado en la criogenia o conservación de muestras biológicas, para procurar una congelación rápida que evite el daño de estructuras.
- Como refrigerador para prácticas extremas de overclock.
- Como refrigerantes para las cámaras CCD astronomía.
- En laboratorios e industrias, en trampas frías para eliminar disolventes o agua en fase vapor para proteger una o varias bombas de vacío.
- Para almacenar células de muestra en un laboratorio.
- Como fuente de nitrógeno seco.
- Para la congelación y transporte de alimentos.



- Para congelar el agua de las cañerías en ausencia de válvula de paso.
- En la preparación de alimentos, como para hacer helado.
- Para preservar muestras de tejido de extirpaciones quirúrgicas para futuros estudios.