

Energías renovables

Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos

Eva M.^a Llera Sastresa e Ignacio Zabalza Bribián



ENERGÍAS RENOVABLES
HIDRÓGENO: PRODUCCIÓN, ALMACENAMIENTO
Y USOS ENERGÉTICOS

ENERGÍAS RENOVABLES

*HIDRÓGENO: PRODUCCIÓN, ALMACENAMIENTO
Y USOS ENERGÉTICOS*

*Eva M.^a Llera Sastresa
Ignacio Zabalza Bribián*

Prensas Universitarias de Zaragoza

LLERA SASTRESA, Eva M.^a

Hidrógeno : producción, almacenamiento y usos energéticos / Eva M.^a Llera Sastresa e Ignacio Zabalza Bibrián. — Zaragoza : Prensas Universitarias de Zaragoza, 2011
142 p. : il. ; 23 cm. — (Textos docentes ; 204. Energías renovables)

Bibliografía: p. 139. ISBN 978-84-15274-94-0

1. Hidrógeno (Combustible). 2. Pilas de combustible

ZABALZA BRIBIÁN, Ignacio

662.769.2

621.352.6

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra solo puede ser realizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Diríjase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

© Eva María Llera Sastresa e Ignacio Zabalza Bribián

© De la presente edición, Prensas Universitarias de Zaragoza

1.^a edición, 2011

Colabora: CIRCE

Coordinación técnica de la serie: Área de Eficiencia Energética y Área de Socioeconomía de CIRCE

Colección de Textos Docentes, n.º 204. Serie Energías renovables

Prensas Universitarias de Zaragoza. Edificio de Ciencias Geológicas, c/ Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza, España. Tel.: 976 761 330. Fax: 976 761 063
puz@unizar.es <http://puz.unizar.es>



Esta editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional.

Impreso en España

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

D.L.: Z-3231-2011

Presentación: Las energías renovables y tu compromiso con el futuro

La energía solar es la madre de todas las energías renovables. Todos los ciclos naturales se mueven con ella, y ese movimiento da origen a las diferentes energías renovables como la energía hidráulica, la eólica o la biomasa y otras. Aunque multiplicáramos por mil los consumos humanos actuales, la energía solar disponible no se agotaría. Es una cuestión de tecnología, economía y voluntad política. Si la energía solar mantiene la vida en este planeta, ¿por qué no va a poder mantener a los seres humanos también? El problema es que el ser humano ha hecho trampas con la naturaleza en el siglo XX y ha preferido quemar los combustibles fósiles que son energía solar acumulada durante millones de años, en vez de desarrollar tecnológicamente las necesidades crecientes de energía conforme se iban necesitando. Hemos creado un monstruo social que vive de las rentas, en vez de vivir de lo que se produce día a día. Necesitaremos quizás todo el siglo XXI para volver al Sol. Y será esto o no tendremos futuro como especie en la Tierra. En menos de 50 años habremos agotado todas las reservas o estas estarán en franco declive. La demanda de energía, agua y materiales no deja de crecer, a pesar de que hoy hemos quemado la energía fósil que ha sido necesaria para mover todo el siglo XX y la primera década del XXI. A pesar de la certeza de que queda menos, en vez de moderar el consumo, lo estamos acelerando. Como no hay agua suficiente, planteamos desalar consumiendo más energías fósiles, y la extracción de minerales y combustibles fósiles necesita cada vez más energía por unidad de material extraído ya que las mejores minas y pozos se han ido agotando. Y ello solo es una parte del problema; la otra son los cambios climáticos a los que nos estamos viendo sometidos por esos excesos. Solo volviendo al Sol hay esperanza. Un siglo de excesos en el despilfarro y la irresponsabilidad energéticas necesitará quizás más de un siglo de reparaciones. Y no es seguro que las reparaciones puedan surtir efecto. Algunas pérdidas serán irreversibles.

Necesitamos el Sol para reparar el daño y cuanto antes mejor. Es claro que el siglo XX nos ha permitido acelerar el desarrollo tecnológico. Muchas cosas, quizás las más básicas como la electricidad o el transporte motorizado, no habrían sido posibles sin los combustibles fósiles; por ello, un punto de vista conciliador en la visión del hombre sobre el planeta sería que hemos tomado prestadas estas energías para acelerar el desarrollo, porque, contrariamente a lo que se cree, las energías renovables, y por ello tradicionales, requieren una tecnología mucho

más avanzada que las energías convencionales. La oferta energética del Sol es variable, con la latitud, con la estación, con el día y la noche. Lo mismo pasa con el viento, la biomasa y todas las demás. Hay que aprender a almacenarla, ya que nuestra demanda no coincide con la oferta que el Sol directa o indirectamente nos provee. Tenemos que aprender a integrarlas, a hacer sistemas baratos y ubicuos. Hay que aprender a mejorar su eficacia. Ello requiere mucha investigación, toda aquella que en el siglo XX no se ha hecho, y una fabricación masiva que la convierta en económicamente alcanzable para todo el mundo. Cuanto más tarde se den estas condiciones, más difícil será gestionar los peligros medioambientales y sociales a los que el mundo se enfrenta en este siglo. Las guerras por los recursos escasos o las catástrofes medioambientales van a ser comunes en este siglo. Aunque parezca poco evidente hoy, invertir masivamente en energías renovables es la mejor manera de invertir en la paz y en un futuro sostenible de la Humanidad en el largo plazo.

Para ello, es necesario tecnología, economía y liderazgo. Si hay alguna filosofía que subyace más profundamente en el espíritu de las personas que formamos CIRCE, es la creencia de que podemos contribuir a poner nuestro grano de arena en crear un mundo más sostenible. Investigamos para mejorar los sistemas energéticos, enseñamos para que el conocimiento se difunda y se multiplique, y contribuimos a crear líderes justamente aprendiendo a liderar proyectos, empresas e iniciativas sociales.

Así que esta colección de libros que tú, lector, tienes en tus manos es producto de una idea, y es que queremos que seas una pieza clave para cambiar la sociedad que te ha tocado vivir. Te necesitamos como líder social, como empresario y como creador. Y estos libros te pasan el testigo.

Antonio VALERO
Director de CIRCE

Prólogo

En un escenario de demanda energética creciente como el actual, el uso racional de la energía se convierte en un concepto clave para el desarrollo mundial sostenible y en especial en aquellas zonas donde la energía es más necesaria.

Es de esperar que las energías renovables tengan un papel protagonista en este contexto ya que proporcionan energía limpia y sostenible.

Muchas de ellas ya son competitivas frente a las energías convencionales y forman parte de la estructura energética de los territorios. A pesar de su amplia disponibilidad, su penetración se encuentra de alguna forma limitada por sus características variabilidad y estacionalidad. Para avanzar en la expansión de las renovables es necesario diseñar sistemas que en los momentos que no sean consumidas almacenen adecuadamente su contenido energético con el fin de poder aprovechar dicha energía en periodos o situaciones de demanda en los que su aprovechamiento directo no sea factible. Se espera que el desarrollo de dichos sistemas de almacenamiento de energía resuelva los problemas de la integración de las renovables en el sistema eléctrico y, en definitiva, permitan inyectar mayores cantidades de esta energía.

Una solución es producir hidrógeno, principalmente a través de la electrólisis de agua con excedentes de electricidad de origen renovable o bien mediante la conversión de biomasa, y utilizar dicho hidrógeno para producir electricidad en una pila de combustible o en un motor de combustión interna.

Frente a otros portadores de energía, el hidrógeno ofrece una serie de ventajas entre las que se pueden citar las siguientes:

- Presenta un alto contenido energético por unidad de masa.
- Puede obtenerse a cualquier escala a partir de fuentes muy diversas, por lo que es una opción para garantizar el suministro energético con el uso de recursos autóctonos y reducir la inestabilidad de los precios en el mercado de la energía.
- La producción y el consumo de hidrógeno poseen un potencial de muy bajo impacto a lo largo de la cadena de la energía, particularmente si esta se produce a partir de fuentes renovables.
- Ofrece flexibilidad en el consumo ya que proporciona suministro de energía en muy diversas formas (térmica, eléctrica y mecánica) para todos los sectores.

- Los procesos de transformación en energía final son muy eficientes. Por ejemplo, puede utilizarse como combustible en motores de combustión interna obteniéndose altos rendimientos o en pilas de combustible donde se produce electricidad directamente, superando los niveles de eficiencia del ciclo de Carnot que limitan la producción de los sistemas convencionales de generación eléctrica.

No obstante, la idea de utilizar el hidrógeno como un vector energético, es decir, como un portador de energía hasta los puntos donde existe demanda, no es nueva.

En 1874, el visionario escritor Julio Verne, en su libro *La isla misteriosa*, pone en boca de un personaje las siguientes palabras:

Un día el agua se empleará como combustible, y el hidrógeno y oxígeno que la constituyen se utilizarán, conjuntamente o por separado, para proporcionar una fuente inagotable de calor y luz.

Más allá de la ficción, entre 1900 y 1960, ya se plantearon formas de producir y utilizar hidrógeno en numerosas aplicaciones, pero el precio de los combustibles fósiles era tan bajo que no era competitivo. La crisis del petróleo del año 1973 hizo que los países más consumidores se plantearan alternativas a su fuerte dependencia de los combustibles fósiles. Fue en ese momento cuando se introdujo el concepto de la «economía del hidrógeno» para representar el uso del hidrógeno como sustituto de los combustibles fósiles frente a la alternativa propuesta por la industria nuclear de una economía completamente eléctrica que aunque favorecida por los bajos costes de producción de la electricidad conlleva ciertos inconvenientes.

El más objetivo de ellos, el difícil y costoso almacenamiento de la electricidad producida. Las opciones existentes no parecían totalmente adecuadas para ello. Por ejemplo, almacenar electricidad en forma de agua bombeada se encuentra limitado a la disponibilidad de un recurso geográfico. Siendo la opción más viable, las baterías todavía no son capaces de proporcionar electricidad al nivel de centrales eléctricas de tamaño medio y, en el ámbito del transporte, se trabaja intensamente para conseguir que sean capaces de proporcionar a los vehículos eléctricos una autonomía adecuada con tiempos de carga moderados.

La solución más razonable consiste en sumar los beneficios de una economía del hidrógeno y la economía de la electricidad y combinar la generación, transporte y comercialización de ambos vectores energéticos. El objetivo debe ser integrar producción, almacenamiento y uso de forma que se maximicen las eficiencias globales del sistema. Si el hidrógeno se puede producir de forma sostenida y sostenible,

los motores de combustión interna de hidrógeno y las pilas de combustible podrían utilizarse para disponer de electricidad en aplicaciones de energía distribuida. Si además existe demanda de energía térmica, siempre es posible su integración en sistemas de cogeneración.

Este libro presenta las posibilidades del hidrógeno en un escenario energético sostenible en el que su asociación con las energías renovables es incuestionable.

Eva M.^a LLERA SASTRESA
Ignacio ZABALZA BRIBIÁN
Fundación CIRCE

1. Introducción

El hidrógeno no es un compuesto desconocido.

Aunque en el siglo XVI Paracelso ya había obtenido hidrógeno añadiendo limaduras de hierro al ácido sulfúrico, fue el químico británico Henry Cavendish quien descubrió que este «aire inflamable» era un elemento independiente que además se combinaba con el oxígeno para formar agua y así lo publicó en 1766 en un artículo titulado «On Factitious Airs». Años más tarde el químico francés Antoine Laurent de Lavoisier reprodujo el experimento de Cavendish y le dio el nombre de hidrógeno que en griego significa «da origen al agua».

El hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo, constituye las tres cuartas partes de toda la masa del Universo y el 90% en número de átomos.

La presencia de hidrógeno gaseoso en la atmósfera terrestre es escasa debido a su alta difusividad mientras que es abundante en la corteza aunque generalmente enlazado al carbono (formando, p. ej., hidrocarburos como el metano CH_4), al oxígeno (en el agua H_2O) o a ambos (carbohidratos).

El hidrógeno ha sido y es la principal materia prima de numerosos procesos productivos. Puesto que el hidrógeno no se encuentra disponible como tal en la naturaleza, se obtiene industrialmente y esta producción ha sido considerada como tecnología común en el último siglo. No obstante, el 95% de esta producción es «cautiva», es decir, se produce para consumo propio de las industrias que lo demandan.

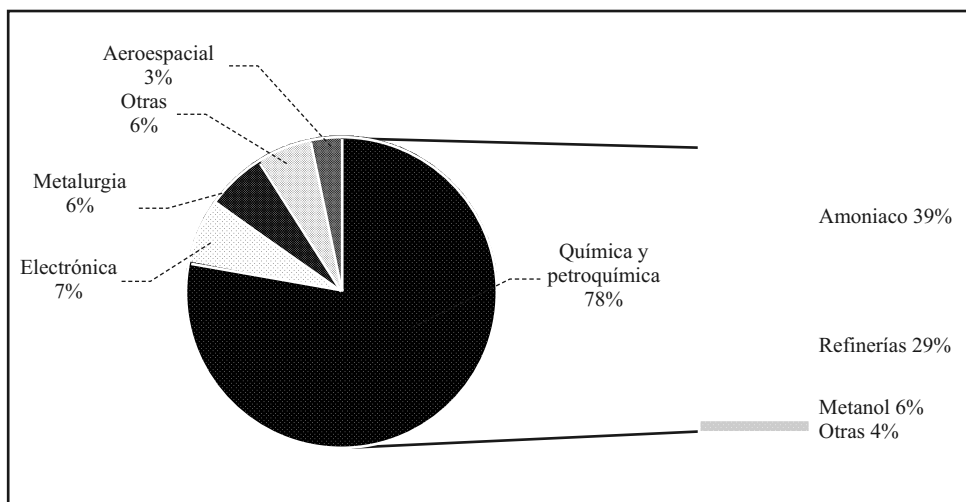


FIGURA 1.1. Usos actuales del hidrógeno. Fuente: Linares et ál, 2007.

Como se representa en la figura 1.1, más de las dos terceras partes del hidrógeno que se produce se consumen en la fabricación de productos químicos y el resto en procesos de metalurgia, electrónica y espaciales. Casi el 40% del hidrógeno que se produce en el mundo sirve como materia prima para la síntesis de amoníaco (son necesarios 2 000 m³ de hidrógeno por tonelada de amoníaco), un producto básico en la fabricación de fertilizantes y explosivos. Otro 30% se produce y utiliza en la industria del petróleo en distintas etapas del proceso de refinado y en la mejora del rendimiento de las gasolinas y, aproximadamente, el 6% se usa en la obtención de metanol (210 m³ por tonelada de metanol).

De los 0,55 billones de Nm³ que se producen anualmente en todo el mundo, solo una fracción de este hidrógeno se utiliza para fines energéticos; el equivalente al 3% del consumo energético, aunque esta cantidad está creciendo un 5-10% anual.

En cuanto a su origen, el 96% de todo el hidrógeno que se produce en la actualidad procede de la transformación termoquímica de combustibles fósiles, casi la mitad del gas natural, siendo tan solo un 4% el que se obtiene por electrólisis del agua.

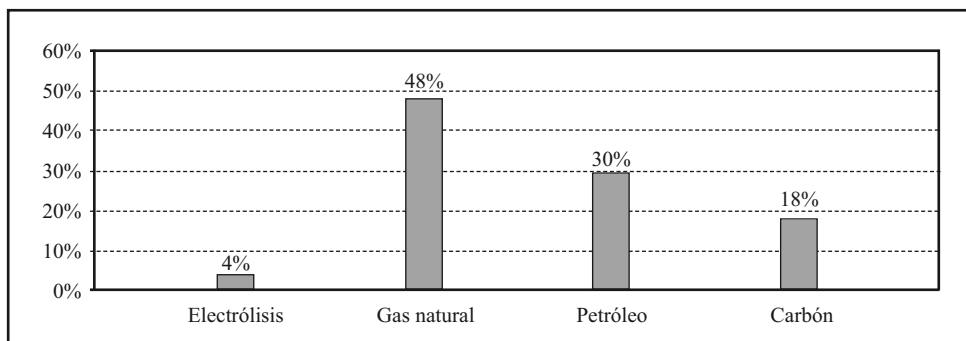


FIGURA 1.2. Origen del hidrógeno producido en la actualidad. Fuente: SRI Consulting, 2010.

Si bien la principal razón por la que en la actualidad la mayoría del hidrógeno se produce a partir del gas natural es que se trata de la opción más económica, el elevado coste energético y, por consiguiente, medioambiental asociado a la producción del hidrógeno mediante los procesos tradicionalmente utilizados no es sostenible a largo plazo.

Afortunadamente, los mismos procesos utilizados para la producción de hidrógeno a partir de gas natural, petróleo y carbón pueden aplicarse a los combustibles obtenidos a partir de la biomasa lo que abre enormes perspectivas para la producción de hidrógeno limpio, de la misma manera que utilizar electricidad de origen renovable para electrolizar el agua.

Además no debe olvidarse que el hidrógeno es un vector energético, esto es, un transportador de energía primaria hasta los potenciales puntos de consumo. Por lo que la cantidad y la calidad de la energía contenida en el hidrógeno están estrechamente vinculadas a las del combustible o la electricidad utilizados en su obtención.

A pesar de que su utilización es una realidad, el hidrógeno presenta actualmente restricciones tecnológicas y económicas como, por ejemplo, sus elevados costes de producción, las dificultades en su almacenamiento o la seguridad en su manipulación, que pueden limitar un uso más extensivo y su participación en un futuro escenario energético.

Todas las posibilidades y los obstáculos en la producción, almacenamiento y uso del hidrógeno tienen su origen en sus propiedades fisicoquímicas, por lo que en el capítulo 1 del libro se comienza con una revisión de las más influyentes.

No obstante, la cuestión fundamental en la utilización del hidrógeno con fines energéticos es: ¿cómo disponer de hidrógeno? En el capítulo 2 se describen los principales procesos de producción de hidrógeno. Para cada uno de ellos, se presentan sus fundamentos y la tecnología utilizada, haciendo referencias inevitables a su uso con combustibles fósiles e identificando su adaptación a las energías renovables.

Si el principal desafío para el amplio uso de hidrógeno es la producción, su almacenamiento es un aspecto clave para su introducción en el mercado. Las opciones existentes, sus ventajas e inconvenientes, son el tema del capítulo 3.

El almacenamiento de hidrógeno está directamente relacionado con su transporte y la distribución, y en el capítulo 4 se plantean las distintas opciones y sus perspectivas.

Por último, en el capítulo 5 se recopilan las principales características de las pilas de combustible existentes, su funcionamiento y sus aplicaciones.

2. Propiedades del hidrógeno

2.1. Introducción

A continuación se exponen las principales propiedades del hidrógeno agrupadas según el aspecto relativo a la producción o uso del hidrógeno sobre el que presentan cierta influencia.

En primer lugar, se abordan las propiedades relacionadas con la estructura atómica del hidrógeno que, entre otros aspectos, explican por qué el hidrógeno no existe en la naturaleza en forma libre. En otro grupo se encuentra un conjunto de propiedades de tipo físico estrechamente relacionadas con las posibilidades para el almacenamiento del hidrógeno. El contenido energético es la característica más interesante desde el punto de vista de su uso energético aunque, como se verá, no puede considerarse separadamente de otras propiedades como, por ejemplo, la densidad. Finalmente, se presenta un grupo de parámetros relacionados con la problemática de seguridad en la manipulación.

2.2. Propiedades químicas

| | |
|------------------------|----------------|
| <i>Símbolo químico</i> | H |
| <i>Z</i> | 1 |
| <i>Peso atómico</i> | 1,0079 kg/kmol |
| <i>Peso molecular</i> | 2,0159 kg/kmol |

TABLA 2.1. Propiedades químicas del hidrógeno.

El hidrógeno (H) es el elemento más simple y ocupa la primera posición en la tabla periódica.

Un átomo de hidrógeno consta de un protón en su núcleo, cuya carga está equilibrada por un electrón que se mueve en una órbita alrededor de dicho núcleo. El radio de la órbita del electrón, que define el tamaño del átomo, es aproximadamente 100 000 veces el radio del núcleo.

El hidrógeno tiene un número atómico de 1, un estado de oxidación¹ + 1, perteneciendo al grupo 1 (o IA) del sistema periódico y posee un peso atómico de 1,00794 uma,² superior a 1 por la coexistencia de varios isótopos.

1 El estado de oxidación o número de oxidación se define como la suma de cargas positivas y negativas de un átomo, lo cual indirectamente indica el número de electrones que tiene el átomo.

2 La unidad de masa atómica es una unidad de masa empleada en física de partículas y bioquímica, especialmente en la medida de masas atómicas y moleculares. Equivale a la doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12.

Desde un punto de vista químico, la disposición de un único electrón orbitando alrededor de un núcleo hace que el elemento sea muy reactivo. Por eso los átomos de H se encuentran combinados en pares formando la molécula de H₂.

Esta molécula es la más ligera y la más pequeña que existe en la naturaleza y se puede difundir a través de muchos materiales considerados herméticos o impermeables a otros gases. No obstante, en caso de fuga, el hidrógeno se dispersaría rápidamente.

El hidrógeno no es tóxico ni contaminante pero es altamente reactivo por lo que su manipulación requiere de cuidados especiales para evitar accidentes. Los escapes de hidrógeno suponen un elevado riesgo de incendio, cuando se mezclan con aire. Puesto que el hidrógeno es incoloro, inodoro y su llama en el aire es casi invisible, se necesita detectar con sensores específicos.

2.3. Propiedades físicas

2.3.1. Densidad y medidas relacionadas

Dado que el hidrógeno es el elemento químico con menor peso atómico, su densidad es muy baja tanto en estado líquido como en estado gaseoso.

Los datos de densidad solo tienen significado a una determinada temperatura y presión, dado que ambos parámetros afectan la compactación de una disposición molecular, especialmente en un gas.

| | |
|--|--------------------------|
| <i>Densidad líquido (a la temperatura de ebullición)</i> | 70,8 kg/m ³ |
| <i>Densidad gas (en CN)*</i> | 0,0899 kg/m ³ |
| <i>Peso específico del gas (aire=1)</i> | 0,0696 |
| <i>Peso específico del líquido (agua=1)</i> | 0,0708 |

* CN son condiciones normales: 0 °C (273,15 K) y 1 atm (101 325 Pa o 1,013 bar)

TABLA 2.2. Valores de densidad del hidrógeno.

El peso específico, una forma muy habitual de expresar la densidad, es la relación entre la densidad de una sustancia y la de una sustancia de referencia a la misma temperatura y presión.

En el caso de gases y vapores, se utiliza el aire (que tiene una densidad de 1,203 kg/m³) como sustancia de referencia de forma que los gases con un peso específico inferior a 1,0 son más ligeros que el aire mientras que los gases con un peso específico superior a 1,0 son más pesados que el aire. El hidrógeno gaseoso tiene un peso específico de 0,0696, es decir, su densidad es aproximadamente el 7% de la densidad del aire, lo que lo hace muy ligero.

La sustancia de referencia para líquidos es el agua (que tiene una densidad $1\,000\text{ kg/m}^3$) de forma que un líquido con un peso específico superior a 1,0 será más pesado que el agua y viceversa. El hidrógeno líquido es bastante más ligero que el agua con un peso específico de 0,0708, casualmente el 7% de la densidad de la sustancia de referencia.

La tabla 2.3 permite comparar la densidad del hidrógeno con la de un gas (el metano) y un líquido (la gasolina) combustible.

| <i>Compuesto</i> | <i>Densidad del gas (20 °C, 1 atm)</i> | <i>Densidad del líquido (-253 °C, 1 atm)</i> |
|------------------|--|--|
| Hidrógeno | 0,0899 kg/m ³ | 70,8 kg/m ³ |
| Metano | 0,65 kg/m ³ | 422,8 kg/m ³ |
| Gasolina | 4,4 kg/m ³ | 700 kg/m ³ |

TABLA 2.3. Comparativa de la densidad del hidrógeno frente a otros combustibles.

Como puede observarse en la tabla 2.3, incluso en estado líquido el hidrógeno no es muy denso.

Sabiendo que el peso molecular del agua (H₂O) es 18 kg/kmol de los que 2 kg/kmol se deben a la presencia de hidrógeno en la molécula, se puede calcular que cada metro cúbico de agua líquida o lo que es lo mismo 1 000 kg, contiene 111 kg de hidrógeno. Sin embargo, utilizando el dato de densidad de la tabla 2.3, un metro cúbico de hidrógeno líquido contiene tan solo 71 kg de hidrógeno. Esta diferencia se debe a que la estructura molecular del agua permite empaquetar más masa de hidrógeno por unidad de volumen que el propio hidrógeno.

Esto es así para la mayoría de los líquidos en cuya composición existe hidrógeno. Así un metro cúbico de metanol contiene 100 kg de hidrógeno y un metro cúbico de heptano contiene 113 kg.

Por esta razón los hidrocarburos son buenos portadores de hidrógeno con la ventaja añadida de que, como se verá a continuación, su densidad energética es superior a la del hidrógeno puro.

Por ejemplo, una de las principales limitaciones del uso del hidrógeno en automoción, el considerable volumen de hidrógeno almacenado que se necesita para que el vehículo tenga la misma autonomía que uno de gasolina o diesel, es consecuencia directa de la baja densidad del hidrógeno.

2.3.2. Temperaturas de cambio de fase

La mayoría de las sustancias pueden cambiar de un estado de agregación a otro en función de la temperatura y la presión de sus alrededores. Así cada sustancia presenta unas temperaturas de ebullición y fusión características a una determinada presión.

Los puntos de ebullición y de fusión del hidrógeno son los más bajos de todas las sustancias, a excepción del helio.

| | |
|---------------------------|------------|
| Temperatura de fusión | -259,20 °C |
| Temperatura de ebullición | -252,77 °C |
| Temperatura crítica | -239,96 °C |

TABLA 2.4. Temperaturas de cambio de fase del hidrógeno.

Como se desprende del diagrama de fases del hidrógeno representado en la figura 2.1, a presión atmosférica el hidrógeno es líquido por debajo de 20 K (-253 °C) y sólido por debajo de 14 K (-259 °C).

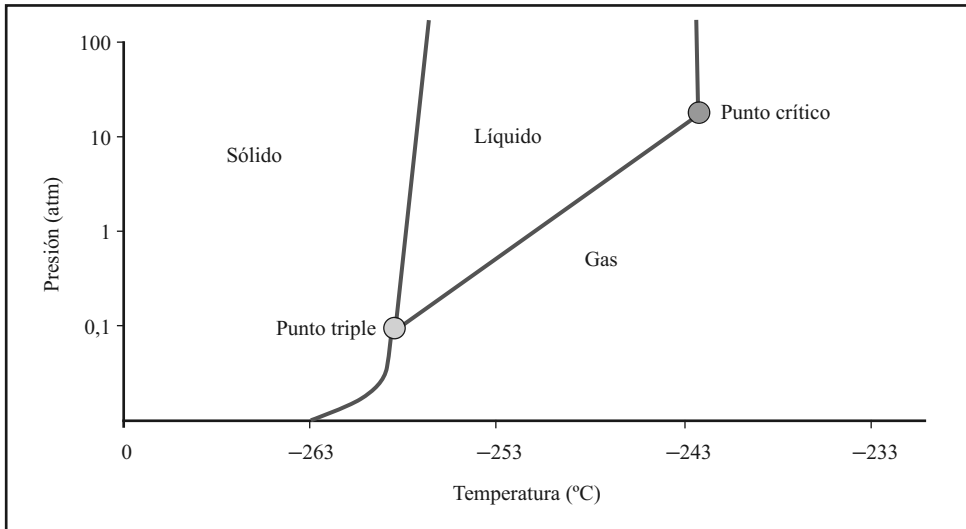


FIGURA 2.1. Diagrama de fases del hidrógeno.

En general, los combustibles líquidos ocupan menos espacio que los combustibles gaseosos y son habitualmente más fáciles de transportar y manejar. Por esta razón, la temperatura de ebullición de un combustible es un parámetro crítico, ya que determina la temperatura a la que debe ser enfriado para poder utilizarlo como un líquido.

La temperatura de ebullición de una sustancia pura aumenta con la presión aplicada hasta un punto. Por ejemplo, el propano es gas a presión atmosférica (temperatura de ebullición de -42 °C) pero puede almacenarse como un líquido a una

presión moderada (a una temperatura de 21 °C se necesita una presión mínima de 7,7 bar para licuarlo).

Lamentablemente, la temperatura de ebullición del hidrógeno sólo se puede aumentar hasta un máximo -240 °C a través de la aplicación de aproximadamente 13 bar; más allá de este valor el aumento de la presión no tiene ningún efecto.

Debido a su extremadamente baja temperatura de ebullición, la obtención de hidrógeno líquido es un proceso muy complejo y de alto consumo energético. Además, también debido a su bajo punto de ebullición, el hidrógeno líquido se evapora muy rápidamente por lo que los contenedores deben estar perfectamente aislados para evitar cualquier pérdida.

2.3.3. Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad Z es un factor de corrección que se introduce en la ecuación de estado de los gases ideales para modelar el comportamiento de gases reales. Un gas real se comporta como gas ideal en condiciones de baja presión y alta temperatura con respecto a los valores del punto crítico, es decir, si la temperatura es mucho más alta que la del punto crítico, el gas puede tomarse como ideal, y si la presión es mucho más baja que la del punto crítico el gas también se puede tomar como ideal.

La desviación de un gas con respecto a su comportamiento ideal se hace mayor cerca del punto crítico.

Introduciendo el factor de compresibilidad Z en la ecuación de los gases ideales obtenemos una ecuación de estado que puede ser utilizada para un gas real:

$$P \cdot v = Z \cdot R \cdot T$$

Teniendo en cuenta que, en condiciones normales, los gases suelen comportarse como gases ideales, el factor Z también se puede entender como:

$$Z = \frac{v_{real} \cdot P}{v_{CN}}$$

Siendo v_{real} el volumen ocupado por el gas o lo que es lo mismo el del recipiente que lo contiene, P la presión a la que se encuentra y v_{CN} el volumen específico del gas en condiciones normales (que es la medida estándar de cuantificar la cantidad de hidrógeno).

A partir de los valores de la tabla 2.5 se observa cómo el factor de compresibilidad aumenta con la presión.

| Presión (bar) | 1 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1.000 |
|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| Factor de compresibilidad | 1 | 1,065 | 1,132 | 1,201 | 1,272 | 1,344 | 1,416 | 1,489 | 1,56 | 1,632 | 1,702 |

TABLA 2.5. Factor de compresibilidad del hidrógeno a diferentes presiones.

El factor de compresibilidad es un parámetro muy útil para conocer la cantidad de hidrógeno contenido en un recipiente. Así, por ejemplo, puede estimarse cómo el volumen de hidrógeno a 0 °C contenido en una botella convencional (50 l a 200 bar) es de 8,834 Nm³.

Utilizando también el factor de compresibilidad puede demostrarse cómo el volumen ocupado por 1 kg de H₂ gaseoso (inicialmente unos 11 120 litros de gas a presión atmosférica) se reduce si se somete a presiones crecientes. Por encima de 800 bar, un aumento de presión apenas tiene ya efecto sobre el volumen ocupado.

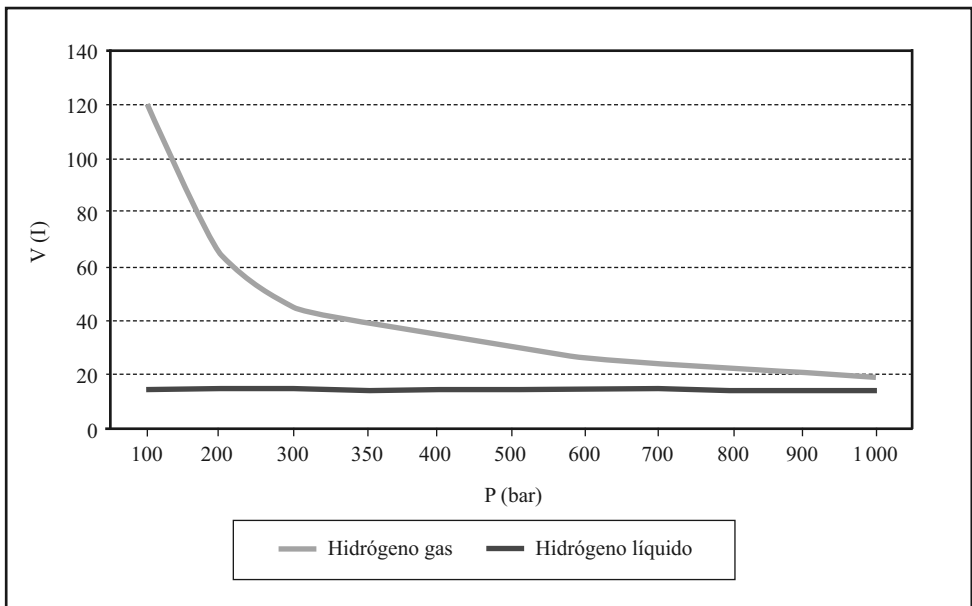


FIGURA 2.2. Volumen ocupado por 1 kg de hidrógeno en estado gaseoso y líquido.

Si este kilogramo de hidrógeno se encontrara en estado líquido, su volumen (algo más de 14 l) apenas se vería afectado por la presión.

En resumen, como se representa en la figura 2.2, para una misma cantidad de hidrógeno, conforme aumenta la presión de almacenamiento disminuye el volumen. El menor volumen se obtiene para el hidrógeno líquido.

Es evidente que presurizando el hidrógeno gas puede reducirse sustancialmente el volumen ocupado, aspecto que puede ser útil en su almacenamiento. De hecho, el almacenamiento de hidrógeno comprimido es el sistema de almacenamiento habitual a pesar de que, como se verá más adelante, la cantidad de energía necesaria para dicha compresión es considerable.

2.4. Contenido energético

Cuando un combustible reacciona con el oxígeno se libera una cantidad fija de energía y se forma agua.

Esta energía liberada se mide experimentalmente y se cuantifica como poder calorífico superior (PCS) o poder calorífico inferior (PCI). Ambos denotan la cantidad de energía (J en el S.I.) contenida en un peso determinado de combustible (kg en el S.I.).

La diferencia entre el PCS y el PCI es el calor de vaporización del agua y representa la cantidad de energía necesaria para vaporizar un combustible líquido en un combustible gaseoso así como la energía utilizada para convertir el agua en vapor. Los combustibles gaseosos no consumen energía para su vaporización.

Debido a que el agua que se produce como resultado de un proceso de combustión o en una reacción electroquímica dentro de una pila de combustible se encuentra en forma de vapor, el poder calorífico inferior representa la cantidad de energía disponible para hacer trabajo externo.

La tabla 2.6 recoge el PCS y el PCI de varios combustibles. A los niveles de presión y temperatura considerados, el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso:

| <i>Combustible</i> | <i>PCS</i> | <i>PCI</i> |
|--------------------|--------------|--------------|
| Hidrógeno | 141,86 MJ/kg | 119,93 MJ/kg |
| Metano | 55,53 MJ/kg | 50,02 MJ/kg |
| Propano | 50,36 MJ/kg | 45,6 MJ/kg |
| Gasolina | 47,5 MJ/kg | 44,5 MJ/kg |
| Diesel | 44,8 MJ/kg | 42,5 MJ/kg |
| Metanol | 19,96 MJ/kg | 18,05 MJ/kg |

TABLA 2.6. Contenido energético de diferentes combustibles (a 25 °C y 1 atm).

El hidrógeno gaseoso es el combustible con el mayor contenido de energía por unidad de masa. A partir de los datos de la tabla 2.6 puede verse que el hidrógeno tiene casi tres veces el contenido de energía de la gasolina.

La figura 2.3 muestra una comparativa del PCI del hidrógeno frente a otros combustibles observándose que la cantidad de energía liberada durante la reacción

de hidrógeno, en base másica, es aproximadamente 2,5 veces el calor de combustión de los hidrocarburos (gasolina, diesel, metano, propano, etc.) y 10 veces el del metanol. Por lo tanto, para una determinada carga, la masa de hidrógeno necesaria es solo aproximadamente un tercio de la masa de un hidrocarburo.

Por esta razón, el hidrógeno se ha utilizado ampliamente como combustible en los programas espaciales donde el peso es crucial.

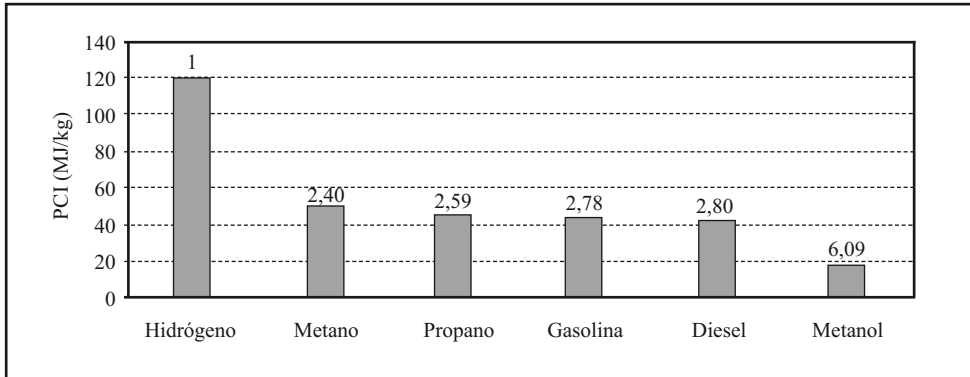


FIGURA 2.3. Comparación del contenido energético por unidad de masa del hidrógeno frente a otros combustibles.

El alto contenido de energía del hidrógeno implica también que la energía de una explosión de gas de hidrógeno es aproximadamente 2,5 veces la de los hidrocarburos combustibles comunes. Por lo tanto, en igualdad de masa, las explosiones de gas de hidrógeno son incluso más destructivas. Sin embargo, la duración de una deflagración suele ser inversamente proporcional a la energía del combustible, por lo que los incendios de hidrógeno se extinguen con más rapidez que los incendios de hidrocarburos.

Mientras que el contenido de energía indica la cantidad de energía para un peso determinado de combustible, la densidad de energía expresa la cantidad de energía para un determinado volumen de combustible. Se estima como el producto del contenido de energía y la densidad del combustible.

La densidad de energía es realmente una medida de cómo los átomos de hidrógeno se empaquetan en un combustible. Por consiguiente, cuanto más complejidad tenga la estructura molecular de un combustible mayor será su densidad de energía. Adicionalmente, los hidrocarburos tienen un mayor número de átomos de carbono en cada molécula que incrementan su densidad.

Tomando como base la unidad de volumen, la densidad energética del hidrógeno es muy baja ya que aunque su contenido energético por unidad de masa es el mayor se trata del compuesto más ligero que existe.

En función del volumen, la situación se invierte y el hidrógeno es cuatro veces menos energético que la gasolina.

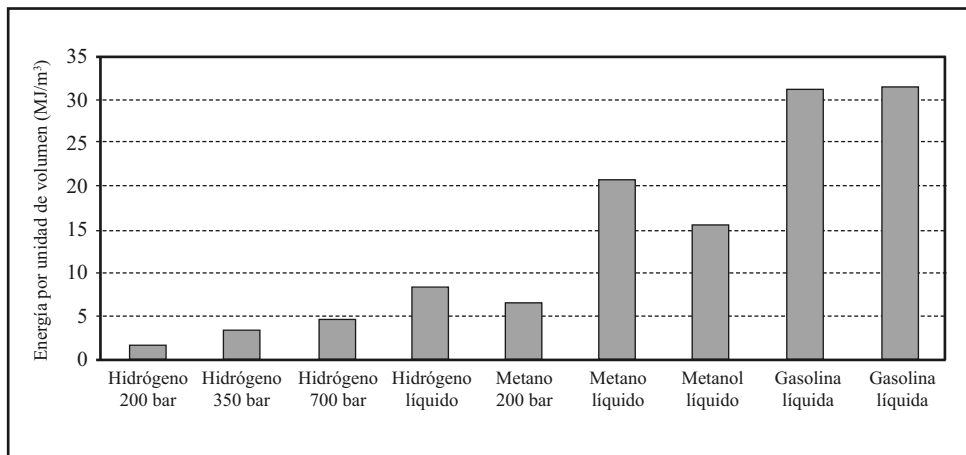


FIGURA 2.4. Energía por unidad de volumen de varios combustibles en diferentes estados.

La principal consecuencia de ello es que se necesita mucho volumen para almacenar una cantidad de hidrógeno equivalente en contenido energético a la misma cantidad de un hidrocarburo. Los contenedores para su almacenaje resultan voluminosos y pesados y, por tanto, el almacenamiento de cantidades adecuadas, especialmente en vehículos, es un problema significativo.

2.5. Propiedades relacionadas con la seguridad

Para que se produzca un incendio o explosión, se necesita la presencia de una mezcla en cantidades adecuadas de combustible y oxígeno y una fuente de ignición.

El hidrógeno es un combustible inflamable, que se puede mezclar con oxígeno en cualquier momento que haya aire dispuesto a entrar en un contenedor de hidrógeno o una fuga de hidrógeno.

La fuente de ignición puede ser una chispa, una llama o una fuente de calor a alta temperatura.

La tabla 2.7 recoge las propiedades más relevantes relacionadas con los riesgos de inflamabilidad, explosión e incendio que se describen a continuación.

| | |
|--|--|
| <i>Constante de difusión</i> | 0,61 (cm ² /s) |
| <i>Velocidad de difusión en el aire a CN</i> | 2 cm/s |
| <i>Punto de inflamación o flash-point</i> | < -253 °C |
| <i>Rango de inflamabilidad</i> | 4-75 (vol. %) |
| <i>Límites de detonabilidad en el aire</i> | 15-59 (vol. %) |
| <i>Temperatura de autoignición</i> | 585 °C |
| <i>Energía de ignición</i> | 0,02 mJ |
| <i>Temperatura llama</i> | 2045 °C |
| <i>Energía de explosión</i> | 2 kg TNT/m ³ |
| <i>Emisividad de la llama</i> | 1,53 × 10 ⁻² kJ/cm ² • s |

TABLA 2.7. Propiedades del hidrógeno relacionadas con los riesgos de explosión e incendio.

2.5.1. Punto de inflamación o *flash-point*

Todos los combustibles se queman en estado gaseoso o vapor.

El punto de inflamación o *flash-point* se define como la temperatura mínima a la cual un líquido inflamable desprende suficiente vapor para formar una mezcla inflamable con el aire disponible en su entorno.

Si el combustible está a una temperatura inferior a su *flash-point*, no se produce el suficiente vapor porque su velocidad de evaporación es demasiado lenta pero si se encuentra por encima de su *flash-point* hay vapor, y en contacto con una fuente de ignición se producirá la explosión.

La temperatura de *flash-point* es siempre inferior a la del punto de ebullición. Para los combustibles que son líquidos en condiciones atmosféricas (por ejemplo, la gasolina o el metanol), el *flash-point* es el límite inferior de inflamabilidad.

| <i>Combustible</i> | <i>Flash-point (°C)</i> |
|--------------------|-------------------------|
| Hidrógeno | < -253 °C |
| Metano | -188 °C |
| Propano | -104 °C |
| Gasolina | aprox. -43 °C |
| Metanol | 11 °C |

TABLA 2.8. Punto de inflamación o *flash-point* de diferentes combustibles.

Para los combustibles que son gases en condiciones atmosféricas (como el hidrógeno, el metano y el propano), el *flash-point* está muy por debajo de la temperatura ambiente y tiene escasa relevancia ya que el combustible se encuentra totalmente vaporizado.

2.5.2. Rango de inflamabilidad

El potencial de inflamabilidad de un gas se define en términos de sus límites inferior y superior de inflamabilidad:

- El límite inferior de inflamabilidad es la concentración mínima de vapor o gas en mezcla con el aire, por debajo de la cual no existe propagación de la llama al ponerse en contacto con una fuente de ignición.
- El límite superior de inflamabilidad es la concentración máxima de vapor o gas en aire, por encima de la cual no tiene lugar la propagación de la llama, al entrar en contacto con una fuente de ignición.

Entre los dos límites se encuentra el rango en el que el gas y aire se encuentran en las proporciones adecuadas para arder.

Una mezcla estequiométrica se produce cuando las moléculas de oxígeno e hidrógeno están presentes en la relación exacta necesaria para completar la reacción de combustión. Si hay más hidrógeno que oxígeno, la mezcla será rica y se consumirá todo el oxígeno. Si hay menos hidrógeno que oxígeno disponible, la mezcla será pobre por lo que todo el combustible se consumirá quedando un remanente de oxígeno. Los sistemas de combustión interna y los sistemas de pila de combustible operan normalmente con mezclas pobres lo que garantiza una reacción completa del combustible.

Una consecuencia del límite superior de inflamabilidad es que el hidrógeno (líquido o gaseoso) no es inflamable si se encuentra almacenado en ausencia de oxígeno en los contenedores cilíndricos. El combustible solo se convierte en inflamable en las zonas periféricas de un escape donde el combustible se mezcla con el aire en proporciones suficientes.

La figura 2.5 representa los límites de inflamabilidad de varios combustibles:

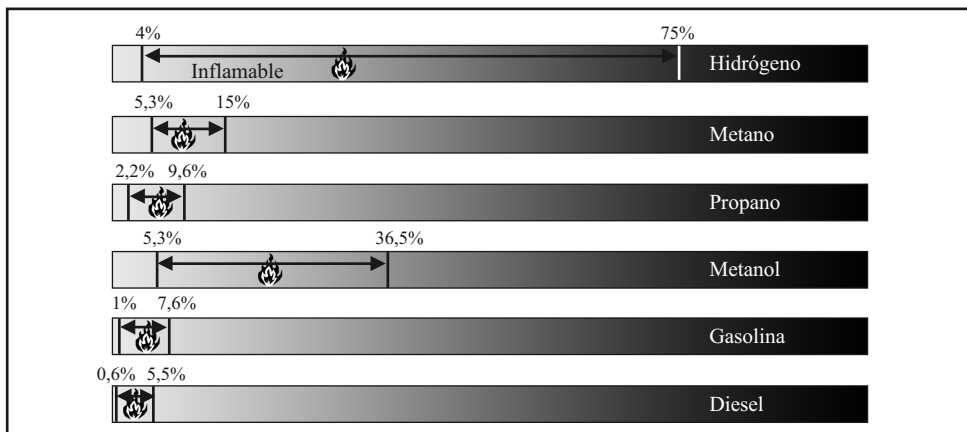


FIGURA 2.5. Rangos de inflamabilidad de diferentes combustibles.

El hidrógeno es inflamable en un amplio rango de concentraciones en el aire (4-75%) y es explosivo en un amplio rango de dichas concentraciones (15-59%) a temperatura atmosférica estándar.

La diferencia entre un incendio y una explosión es que en una explosión la combustión debe estar contenida, lo que permite que la presión y la temperatura aumenten a niveles suficientes para destruir violentamente el contenedor. Por esta razón, es mucho más peligroso liberar el hidrógeno en una área cerrada (por ejemplo, un edificio) que evacuarlo directamente al aire libre.

Los límites de inflamabilidad aumentan con la temperatura tal como se ilustra en la figura 2.6. Como resultado de ello, incluso pequeñas pérdidas de hidrógeno tienen el potencial de quemarse o explotar. Una pequeña pérdida de hidrógeno puede concentrarse en un entorno cerrado, lo que aumenta el riesgo de combustión y la explosión.

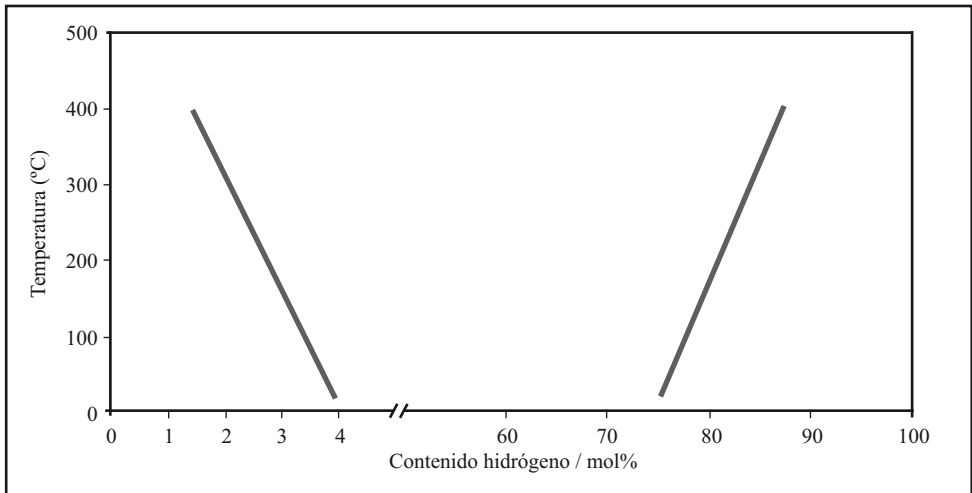


FIGURA 2.6. Variación de límites de inflamabilidad de hidrógeno con la temperatura.

2.5.3. Temperatura de autoignición

La temperatura de autoignición es la temperatura mínima, a presión de 1 atm, a la que una sustancia en contacto con el aire arde espontáneamente sin necesidad de una fuente de ignición.

Cada combustible tiene una temperatura de autoignición única. La temperatura de autoignición del hidrógeno es de 585 °C, un valor alto que hace que sea difícil encender una mezcla de hidrógeno-aire solo mediante calentamiento y sin una fuente de ignición adicional.

| <i>Combustible</i> | <i>Temperatura de autoignición (°C)</i> |
|--------------------|---|
| Hidrógeno | 585 °C |
| Metano | 540 °C |
| Propano | 490 °C |
| Gasolina | 385 °C |
| Metanol | 230 a 480 °C |

TABLA 2.9. Temperatura de autoignición de diferentes combustibles.

2.5.4. Energía de ignición

La energía de ignición es la cantidad de energía externa que debe aplicarse para encender una mezcla de combustible. La energía de una fuente externa debe ser mayor que la energía de ignición y ser de suficiente duración para calentar el vapor de combustible hasta su temperatura de ignición. Las fuentes de ignición más comunes son las llamas y las chispas.

Aunque el hidrógeno tiene una temperatura de autoignición mayor que la del metano, el propano y la gasolina, su energía de ignición (0,02 mJ) es un orden de magnitud menor y, por lo tanto, es incluso más fácil de encender. Incluso una chispa invisible o una pequeña descarga de electricidad estática de un cuerpo humano pueden tener la suficiente energía para causar la ignición.

El hidrógeno tiene una propiedad añadida como es su baja conductividad eléctrica que ocasiona que el flujo o la agitación del hidrógeno gas o líquido puedan generar cargas electrostáticas que produzcan chispas. Por esta razón, cualquier equipo de almacenamiento de hidrógeno debe ser convenientemente puesto a tierra.

2.5.5. Número de octano

El número de octano determina las propiedades antidetonantes de un combustible cuando se utiliza en un motor de combustión interna. Estas detonaciones se producen tras la ignición de combustible debido a la acumulación de calor en ciertas partes de la cámara de combustión. Cuando la temperatura local supera a la temperatura de autoignición se producen las detonaciones.

Se utiliza el octano como un estándar para medir la resistencia a la detonación y se le asigna valor de octanaje de 100. Los combustibles con un octanaje superior presentan una mayor resistencia a la autoignición que el mismo octano. El hidrógeno tiene un octanaje muy alto siendo muy resistente a la detonación. La tabla 2.10 resume el número de octano de varios combustibles.

| <i>Combustible</i> | <i>N.º de octano</i> |
|--------------------|----------------------|
| Hidrógeno | 130 |
| Metano | 125 |
| Propano | 105 |
| Octano | 100 |
| Gasolina | 87 |
| Diesel | 30 |

TABLA 2.10. Número de octano de diferentes combustibles.

El número de octano no tiene ninguna relevancia en el uso del hidrógeno en pilas de combustible pero sí en motores de combustión interna.

2.5.6. Características de la llama

Las llamas de hidrógeno son de color azul claro y son casi invisibles a la luz del día debido a la ausencia de hollín. La visibilidad se ve reforzada por la presencia de humedad o impurezas (por ejemplo, azufre) en el aire. Las llamas de hidrógeno son fácilmente visibles en la oscuridad o con una luz tenue.

Un incendio de hidrógeno puede ser visible indirectamente a partir de las ondas de calor y la radiación térmica, particularmente en grandes incendios. En muchos casos, las llamas de un incendio de hidrógeno pueden quemar materiales circundantes que producen humo y hollín durante la combustión.

En muchos aspectos, los fuegos de hidrógeno son más seguros que los de la gasolina. El hidrógeno gaseoso se eleva rápidamente debido a su alta flotabilidad y difusividad. En consecuencia las llamas de hidrógeno son muy localizadas y verticales. Cuando un depósito de hidrógeno de un coche se rompe y prende, el fuego se produce fuera del coche ya que se extiende verticalmente y se extingue rápidamente teniendo apenas efecto sobre la temperatura de su interior.

Por el contrario, la gasolina suele formar un charco que se extiende lateralmente, y los vapores forman una nube persistente de forma que la llama se extiende en un área amplia. Cuando un depósito de gasolina se rompe y se incendia, el fuego envuelve al coche en cuestión de segundos y hace que la temperatura del vehículo aumente considerablemente. En algunos casos, el alto calor puede causar la inflamación de otros materiales provocándose explosiones secundarias.

El hidrógeno se quema más enérgicamente que la gasolina, pero durante un tiempo más corto. Los charcos de hidrógeno líquido se queman muy rápidamente a una velocidad de 3 a 6 cm/min, en comparación con 0,3 a 1,2 cm/min para el metano líquido y 0,2 a 0,9 cm/min para la gasolina.

Al contrario que el resto de los combustibles, el hidrógeno no emite productos tóxicos cuando se quema.

2.5.7. Fragilización

El hidrógeno, al ser un elemento químico muy activo, reacciona muy fuertemente con las sustancias metálicas provocando cambios en la red cristalina, tales como su expansión, perturbación de los electrones del metal, así como cambios en las propiedades mecánicas del metal (pérdida de resistencia y ductilidad) que pueden derivar en la iniciación o propagación de fracturas mecánicas.

La combinación de altas temperaturas con altas presiones en un ambiente con hidrógeno impone especiales requerimientos para los materiales que se empleen. El ataque por hidrógeno tiene dos formas de actuación. La primera se denomina descarbonización superficial y da lugar a una pérdida de resistencia y a un incremento de la ductilidad. La segunda forma es la descarbonización interna que ataca desde el interior del acero provocando una pérdida de resistencia y ductilidad en la que las fisuras aparecen en el borde de grano.

2.5.8. Toxicidad

El hidrógeno puro es inodoro, incoloro e insípido por lo que una fuga de hidrógeno es casi imperceptible a la luz del día.

En el caso del gas natural se añaden compuestos como odorizantes (por ejemplo, mercaptanos) pero esta opción no es adecuada para el hidrógeno para usos energéticos debido a que el azufre podría envenenar las pilas de combustible.

Aunque el hidrógeno no es tóxico puede actuar como asfixiante desplazando el oxígeno en el aire.

El aire que respiramos contiene aproximadamente un 21% en volumen de oxígeno. Si la presencia de oxígeno alcanza niveles por debajo del 19,5%, se produce cierta inactividad biológica en los humanos que tiene como principales efectos la respiración rápida, la disminución del estado de alerta, problemas de coordinación muscular, habla defectuosa, depresión de sensaciones, inestabilidad emocional y fatiga. Si la asfixia progresa puede provocar mareos, náuseas, vómitos, postración y pérdida del conocimiento y finalmente convulsiones, coma y la muerte. Una concentración de oxígeno inferior al 12% provoca la pérdida inmediata del conocimiento sin ningún síntoma de aviso.

Por esta razón si en un lugar cerrado se produce una fuga de hidrógeno se pueden producir graves problemas debido a que el hidrógeno se difunde rápidamente desplazando el volumen que ocupa el oxígeno del aire.

El potencial de asfixia en zonas abiertas es casi insignificante debido a la misma elevada difusividad del hidrógeno. Inhalar hidrógeno puede generar una mezcla inflamable en el interior de nuestro cuerpo. También puede provocar inconsciencia y asfixia.

Es necesario entonces extremar las medidas de seguridad e instrumentalizar la ventilación de los espacios en los que se almacena o manipula hidrógeno.

3. Producción de hidrógeno

3.1. Introducción

En general, cualquier sustancia en cuya composición aparezca hidrógeno puede servir como una posible fuente para su obtención. Se puede producir hidrógeno a partir del agua o de los hidrocarburos, así como de materia orgánica de origen vegetal o animal.

El reformado es el proceso más habitual para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos como el metanol, el gas natural, los destilados de petróleo, entre otros, y de combustibles sólidos previamente gasificados o pirolizados. También puede obtenerse hidrógeno de recursos biomásicos, como el gas de vertedero o el gas que se produce en los digestores de una depuradora de aguas residuales, o de compuestos de hidrógeno que no contienen carbono, como el amoníaco o el hidruro de boro.

El hidrógeno es también el principal producto de la electrólisis del agua siendo indiferente el origen de la electricidad utilizada para provocar la ruptura de su molécula.

En cualquier caso, obtener hidrógeno supone extraerlo de otras moléculas para lo que, como se muestra en la tabla 3.1, se necesita un importante aporte de energía. La extracción es más asequible desde compuestos que están en estados energéticos altos como es el caso de los combustibles fósiles, dado que en el propio proceso se produce parte de la energía necesaria, al contrario de lo que ocurre con compuestos que se encuentran en estados inferiores, como, por ejemplo, el agua, cuya disociación demanda grandes cantidades de energía.

| | <i>Gas natural</i> | <i>Fracciones ligeras de petróleo</i> | <i>Nafta</i> | <i>Fracciones pesadas de petróleo</i> | <i>Carbón</i> | <i>Agua</i> |
|--|--------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|--------------------|----------------|
| Subproductos | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ /S | CO ₂ /S | O ₂ |
| Producción específica de subproducto (kJ/kmol H ₂) | 0,25 | 0,3 | 0,32 | 0,37/0,003-0,015 | 0,43/0,002-0,01 | 0,5 |
| Consumo energético teórico (kJ/kmol H ₂) | 41280 | 37500 | 38350 | 50300 | 57150 | 242000 |

TABLA 3.1. Producción y consumo energético de los actuales procesos de producción de hidrógeno.

El reformado de hidrocarburos, básicamente del metano, es actualmente el proceso más utilizado y el de menor coste. El principal inconveniente son sus altas emisiones de CO₂. Por esta razón, el reformado de productos obtenidos a partir de la biomasa es una interesante opción que se beneficia de la madurez de esta tecnología y de la considerable reducción de emisiones.

En principio, la electrólisis del agua no genera contaminantes pero demanda grandes cantidades de energía eléctrica. En consecuencia, el impacto medioambiental de la obtención de hidrógeno mediante electrólisis depende básicamente del origen de la electricidad consumida. Tampoco debe olvidarse que el agua es un recurso que requiere de una gestión sostenible. El uso de energía eléctrica de origen renovable es la solución más prometedora a esta vía de obtención de hidrógeno.

Una forma de comparar el impacto ambiental de la electrólisis y del reformado de combustibles es a través de la cantidad de CO₂ emitido. La figura 3.1 muestra el resultado de un estudio realizado para un automóvil Mercedes-Benz Clase A. En este estudio se comparan las emisiones de dióxido de carbono producidas en 1 000 km de viaje. El CO₂ medido incluye el emitido por el tubo de escape y el producido durante el procesado del combustible o el generado en la central térmica que suministra electricidad al electrolizador.

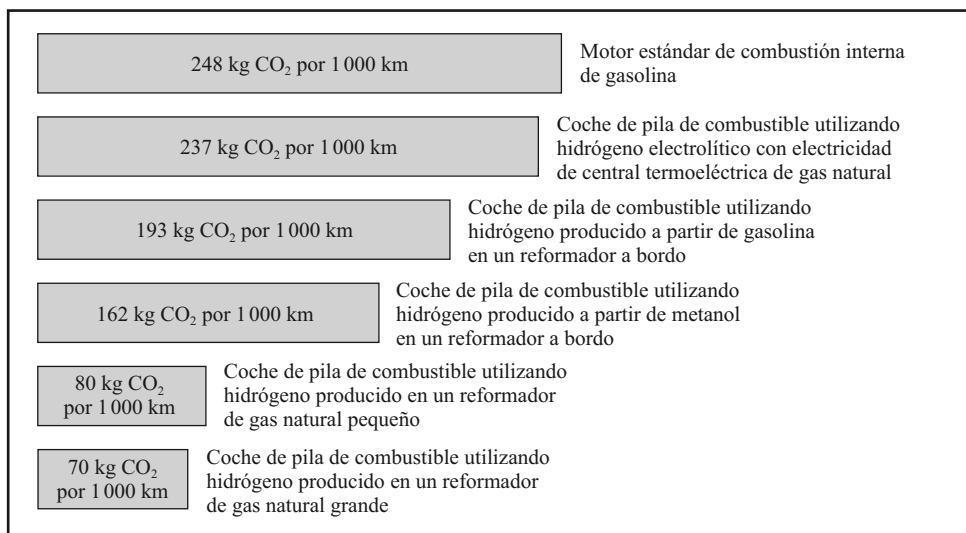


FIGURA 3.1. Comparación de emisiones de un automóvil Mercedes-Benz Clase A con hidrógeno de distintas procedencias. Fuente: College of the Desert, 2001.

Estos resultados muestran claramente cómo los beneficios medioambientales del hidrógeno están directamente relacionados con su modo de producción. A pesar de que no se incluyó en el estudio, el uso de hidrógeno producido por electrólisis con electricidad renovable no conllevaría prácticamente emisiones de dióxido de carbono y, en el caso de obtenerse a partir de biomasa, el balance neto de emisiones sería casi cero.

Existen otros métodos alternativos para la producción de hidrógeno entre los que se incluyen la descomposición termoquímica del agua, la fotoconversión, los procesos fotobiológicos, etc., que por ahora solo son capaces de generar pequeñas cantidades de hidrógeno.

El hidrógeno se suele producir a gran escala en plantas industriales, siendo la única opción para obtenerlo a partir del carbón o de la biomasa, o a pequeña escala en las instalaciones locales de producción. La producción a gran escala tiene como ventajas, menores costes de producción por economía de escala y que las plantas pueden ubicarse cerca de fuentes de electricidad y agua, y como principal inconveniente, el transporte del hidrógeno a los puntos de consumo. Este problema se vería reducido con sistemas de producción de pequeña escala aunque el coste del hidrógeno sería mucho mayor. Una escala más pequeña de producción sería el reformado directo de los combustibles fósiles a bordo de un vehículo de pila de combustible pero requiere sistemas complejos y costosos.

En la actualidad, casi todo el hidrógeno que se produce mundialmente se obtiene a partir de combustibles fósiles. De seguir obteniendo de esta manera el hidrógeno necesario para reforzar el futuro escenario energético, se heredarían los inconvenientes de un sistema energético basado en el uso de recursos limitados de alto impacto medioambiental. Un primer paso ha sido incorporar sistemas de captura de CO₂; el paso definitivo será utilizar exclusivamente fuentes de energía renovables.

Por otro lado, producir hidrógeno cuesta de 3 a 15 veces más que producir gas natural y, dependiendo del proceso, de 1,5 a 9 veces más que fabricar gasolina, por lo que la reducción de los costes de producción de hidrógeno es también un aspecto clave para su implantación.

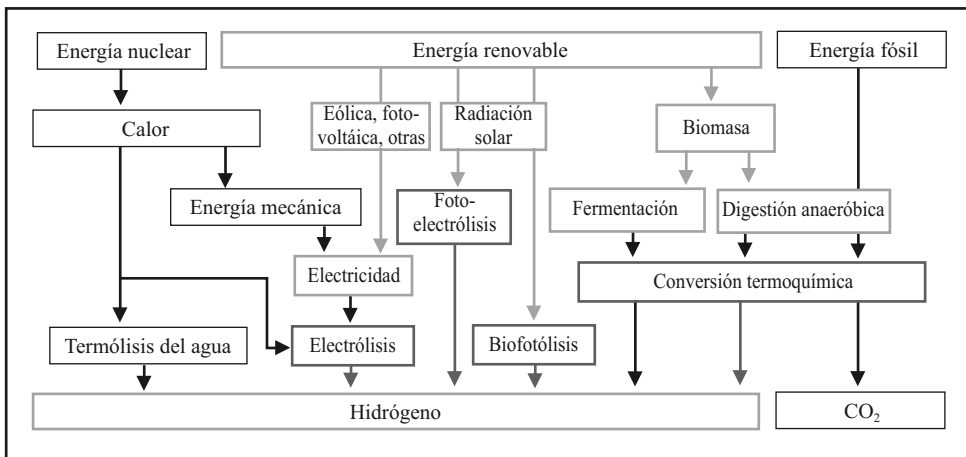


FIGURA 3.2. Métodos de obtención de hidrógeno.

Como queda resumido en la figura 3.2, las tecnologías de producción de hidrógeno se pueden clasificar en cuatro categorías:

- Procesos termoquímicos.
- Procesos electrolíticos.
- Procesos fotolíticos.
- Procesos termolíticos.

Los procesos termoquímicos y la electrólisis pueden aprovechar tanto fuentes de energía de origen fósil como de naturaleza renovable. Sea cual sea el proceso, la energía contenida por el combustible que se manipula o la que se aporta mediante una corriente eléctrica se transforma en energía almacenada en el hidrógeno que se obtiene.

Los procesos fotolíticos utilizan la radiación solar para provocar la hidrólisis del agua:

- En la biofotólisis se extrae hidrógeno del agua mediante la luz solar y microorganismos especializados, tales como algas verdes y cianobacterias. Al igual que las plantas producen oxígeno durante la fotosíntesis, estos microorganismos consumen agua y producen hidrógeno como subproducto de sus procesos metabólicos naturales. Actualmente, los microorganismos hidrolizan el agua a una velocidad demasiado baja para la producción comercial del hidrógeno y a eficiencias de conversión moderadas: un 10% en el caso de la conversión a partir de algas verdes y un 6% en la de bacterias fotosintéticas. Se está investigando cómo modificar estos microorganismos y en identificar otros microorganismos naturales que puedan producir hidrógeno a tasas más altas.
- En la fotoelectrólisis la diferencia de potencial generada por la radiación solar en unos electrodos fabricados con ciertos semiconductores provoca la electrólisis del agua. Cada semiconductor opera de forma óptima con una longitud de onda, por lo que la investigación se está centrando en seleccionar aquellos que disocien el agua y sean estables en ella. Lo atractivo de este procedimiento es que ofrece gran potencial de reducción de costes, presenta una eficiencia un 30% mayor que la electrólisis realizada con células fotovoltaicas y se están obteniendo eficiencias de conversión energía solar-hidrógeno de hasta el 16% en laboratorio.

La termólisis implica la disociación de la molécula del agua mediante la aplicación de calor procedente de una fuente externa a temperaturas elevadas, como la energía solar concentrada o la energía nuclear de alta temperatura. En esta categoría se incluyen los procesos de descomposición térmica directa (a temperaturas

alrededor de 2 500 °C el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno) o los ciclos termoquímicos (a temperaturas alrededor de 1 000 °C se utilizan ciclos termoquímicos, basados en la reducción endotérmica de ciertos óxidos metálicos y la posterior electrólisis exotérmica del agua).

Estos dos últimos grupos engloban tecnologías que, si bien muestran un interesante potencial para la producción de hidrógeno sostenible con bajo impacto ambiental, se encuentran en fase de investigación.

Por ello, este capítulo se centra en las técnicas para la producción de hidrógeno más desarrolladas, los procesos termoquímicos y la electrólisis, a través de la revisión de sus fundamentos, la descripción de las tecnologías disponibles y su aplicación a fuentes renovables de energía.

En la tabla 3.2 se recogen los costes para la producción de 1 MWh de hidrógeno a partir de dichas tecnologías:

| <i>Método/materia base</i> | <i>Parámetros críticos/hipótesis</i> | <i>Costes (\$/MWh)</i> |
|--|---|------------------------|
| <i>Basado en combustibles fósiles</i> | | |
| Reformado catalítico de gas natural | Sensible a los precios de la materia de base | 20-40 |
| Gasificación del carbón | Alta inversión; operación y mantenimiento | 50-70 |
| Reformado POX de petróleo | Alta inversión; operación y mantenimiento | 30-50 |
| <i>Basado 100% en energías renovables</i> | | |
| Central solar de torre + electrólisis | Electricidad @ 80 \$/MWh | 160 |
| Sistemas de disco parabólico con motor Stirling + electrólisis | Electricidad @ 180 \$/MWh | 260 |
| Electrólisis de alta temperatura con energía solar | Sistemas de central solar de torre; sensible a la temperatura | 130 |
| Electrólisis con fotovoltaica | Proyección para 2010 | 200-300 |
| Fotoelectrólisis con energía solar | | |
| Electrólisis con eólica | Electricidad @ 60 \$/MWh | 100-170 |
| Gasificación de biomasa | | 60-100 |
| Electrólisis con hidroeléctrica | | 100 |

TABLA 3.2. Costes previstos de los diferentes métodos disponibles para la obtención de hidrógeno. Fuente: Linares et ál., 2007.

3.2. Procesos termoquímicos

En general, en los procesos termoquímicos la energía contenida en el combustible se utiliza para elevar la temperatura en el interior del reactor y promover reacciones para la liberación del hidrógeno que forma parte de su composición.

Los principales procesos son los siguientes:

- El reformado.
- La pirólisis.
- La gasificación.

Todos ellos pueden aplicarse tanto a combustibles fósiles (fundamentalmente carbón, gas natural y petróleo) como a combustibles renovables (biomasa) y a alcoholes. La característica común a todos ellos es que se produce CO_2 en mayor o menor medida.

3.2.1. Los procesos de reformado

Aproximadamente la mitad de todo el hidrógeno que se produce en el mundo se obtiene a partir del reformado de gas natural.

Aunque este método de obtención de hidrógeno no tiene razón en un escenario sostenible en el que se busca reducir la dependencia de los combustibles fósiles, se trata de una tecnología madura que puede aplicarse a otros combustibles de origen renovable. Así el reformado es un proceso adecuado para producir hidrógeno a partir del producto de la digestión anaerobia (biogás) o de alcoholes obtenidos por fermentación de la biomasa (bioetanol) o fabricados a partir del gas de síntesis³ obtenido mediante su gasificación y pirólisis (metanol). Además, el reformado de alcoholes abre la posibilidad de producir hidrógeno a bordo de los vehículos.

3.2.1.1. Fundamentos

Se trata de los mismos procesos empleados en la producción del gas de síntesis, la mezcla de CO e hidrógeno utilizada históricamente como materia prima de la industria química para la obtención de amoníaco, naftas y metanol, entre otros.

Como se representa en la figura 3.3, un proceso de reformado consta en general de cuatro etapas: purificación, reformado catalítico, desplazamiento y depuración.

³ Gas de síntesis: Mezcla de gases que se obtiene a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa) sometidas a un proceso químico a alta temperatura. Contiene cantidades variables de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2). Además de ser un gas combustible sus principales usos son como materia prima para la creación de gas natural sintético y para la producción de amoníaco o metanol.

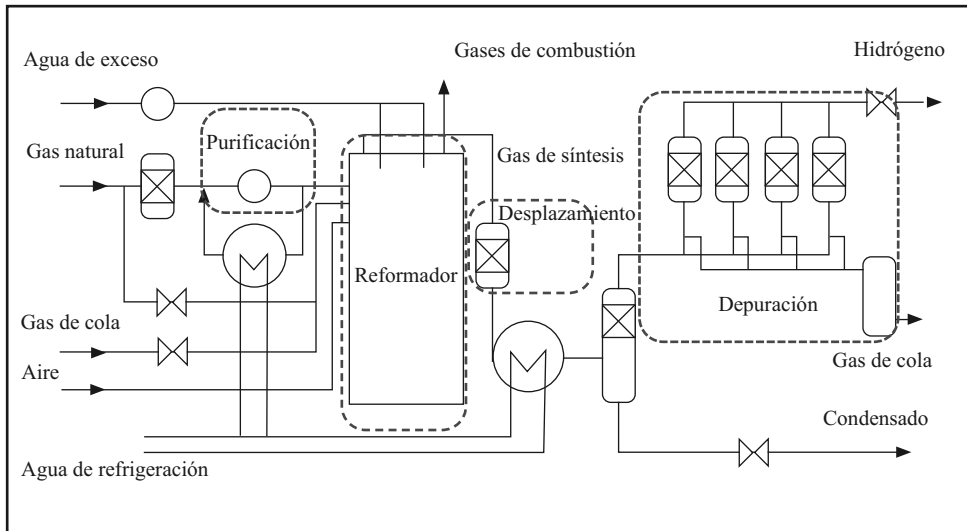


FIGURA 3.3. Proceso de reformado con vapor de agua.

a. La purificación del combustible

Para evitar que los catalizadores del reformador se envenenen con ciertos elementos presentes en trazas en el combustible, este debe someterse a una etapa de purificación por absorción selectiva antes de ser introducido en el reformador.

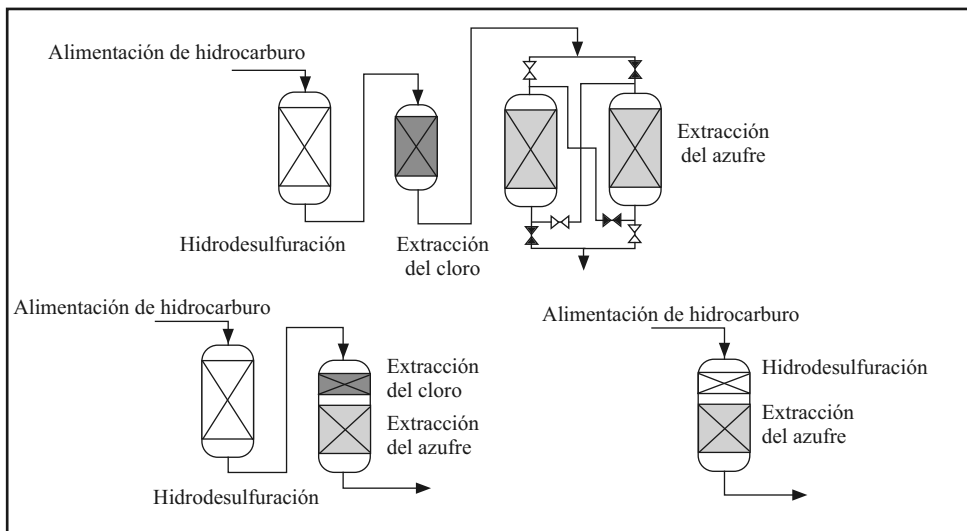


FIGURA 3.4. Etapa de purificación del combustible.

El azufre es el veneno más común, y su naturaleza y grado de presencia dependen del tipo de hidrocarburo y el tratamiento previo al que se ha sometido (como, p. ej., la adición de odorizantes en el caso del gas natural). El cloro suele estar presente en los gases de vertedero mientras en las fracciones pesadas del petróleo y en las naftas suelen aparecer trazas de compuestos metálicos.

Debido a que los compuestos orgánicos no se absorben con facilidad, previamente deben transformarse en inorgánicos para lo que se someten a una reacción de hidrogenación con un catalizador de tipo Ni-Co-Mo.

La corriente de salida se hace pasar por diferentes etapas de absorción selectiva con distintos absorbentes. Por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno (H_2S) que se forma a partir del azufre se separa mediante absorbentes de óxido de cinc.

b. El reformado catalítico

Las principales reacciones son el reformado con vapor de agua, la oxidación parcial y el reformado autotérmico.

La tabla 3.3 muestra la composición del gas obtenido mediante reformado con vapor de agua (SMR) o por oxidación parcial (POX) de varios hidrocarburos:

| | Metano | | Metanol | | Gasolina/diesel | | Carbón | |
|---------------------------|--------|-------|---------|-------|-----------------|-------|--------|-------|
| | SMR | POX | SMR | POX | SMR | POX | SMR | POX |
| Hidrógeno | 75,7% | 47,3% | 71,1% | 37,8% | 71,1% | 37,8% | 63,1% | 23,6% |
| Nitrógeno | 1,9% | 33,5% | 1,9% | 39,8% | 1,9% | 39,8% | 1,9% | 49,2% |
| Dióxido de carbono | 19,9% | 16,7% | 24,5% | 19,9% | 24,5% | 19,9% | 32,5% | 24,7% |
| Combustible original/otro | 2,5% | 2,5% | 2,5% | 2,5% | 2,5% | 2,5% | 2,5% | 2,5% |

TABLA 3.3. Composición del reformado obtenido por SMR y POX de diferentes hidrocarburos.

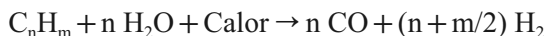
1. El reformado con vapor de agua (SMR steam methan reformer)

El reformado con vapor de agua es un proceso aplicable a la mayoría de los hidrocarburos gaseosos y líquidos (gas natural, GLPs, hidrocarburos líquidos, etc., pero también al biogás o a los líquidos obtenidos a partir de la biomasa) y a los alcoholes.

Consiste en poner en contacto el hidrocarburo y vapor de agua a altas temperaturas en presencia de un catalizador.

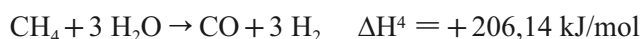
El proceso tiene lugar a temperaturas en torno a 840-950 °C y presiones moderadas (20-30 bar).

La composición del producto de reacción o reformado depende del combustible procesado y contiene hidrógeno, CO_2 , CO y combustible sin reaccionar. La etapa de reformado con vapor de agua se basa en la siguiente reacción endotérmica:



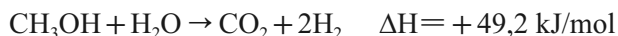
En general el rendimiento del proceso se calcula como la relación entre la energía que contiene el hidrógeno producido y la que ha entrado con el combustible.

La reacción de reformado del metano es claramente endotérmica (se requieren 206,14 kJ por cada mol de metano para que se produzca) y toma la forma:



El rendimiento de dicho proceso se sitúa aproximadamente en el 80% medido con respecto al PCI del hidrógeno producido y del gas natural consumido. Este alto rendimiento se debe a que el gas natural contiene más del 90% de metano (CH₄), el hidrocarburo con la mayor relación H:C: 4 átomos de hidrógeno por cada átomo de carbono.

La reacción de reformado del metanol es menos endotérmica que la del gas natural y tiene lugar a temperaturas mucho más bajas (200 a 300 °C), alcanzándose conversiones próximas al 99%.



La eficiencia de conversión del hidrocarburo se puede ver favorecida con un aumento de la cantidad de vapor, pero supone un incremento en el coste del proceso. Una relación típica es de 2,8-3,2 partes de vapor por cada parte de carbono.

La proporción combustible-agua desempeña un papel importante en la formación de hidrógeno mientras se suprimen las reacciones no deseadas. El agua debe proceder de una fuente externa o, en el caso de que el reformador esté próximo a la pila de combustible, puede utilizarse el agua que se produce en el interior de la pila.

4 El calor de reacción ΔH se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura de los reactantes. Para una definición completa de los estados termodinámicos de los productos y de los reactantes, también es necesario especificar la presión. Si se toma la misma presión para ambos, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema. El calor de reacción en este caso es igual a los calores de formación de los productos menos los calores de formación de los reactivos.

El hidrocarburo y el vapor de agua se ponen en contacto en el interior de unos tubos de catalizador a base de Ni y alúmina.

El calor necesario para que la reacción tenga lugar y se mantenga se obtiene quemando parte del combustible alimentado en unos quemadores situados en el techo del reactor. También se puede utilizar como combustible el producto que sale de la unidad de purificación del hidrógeno, una fracción de reformado o, si el reformador está vinculado a una pila, el flujo de escape del ánodo. El principal problema es la formación de NO_x y otras emisiones si las temperaturas en el quemador alcanzan los $1480\text{ }^\circ\text{C}$.

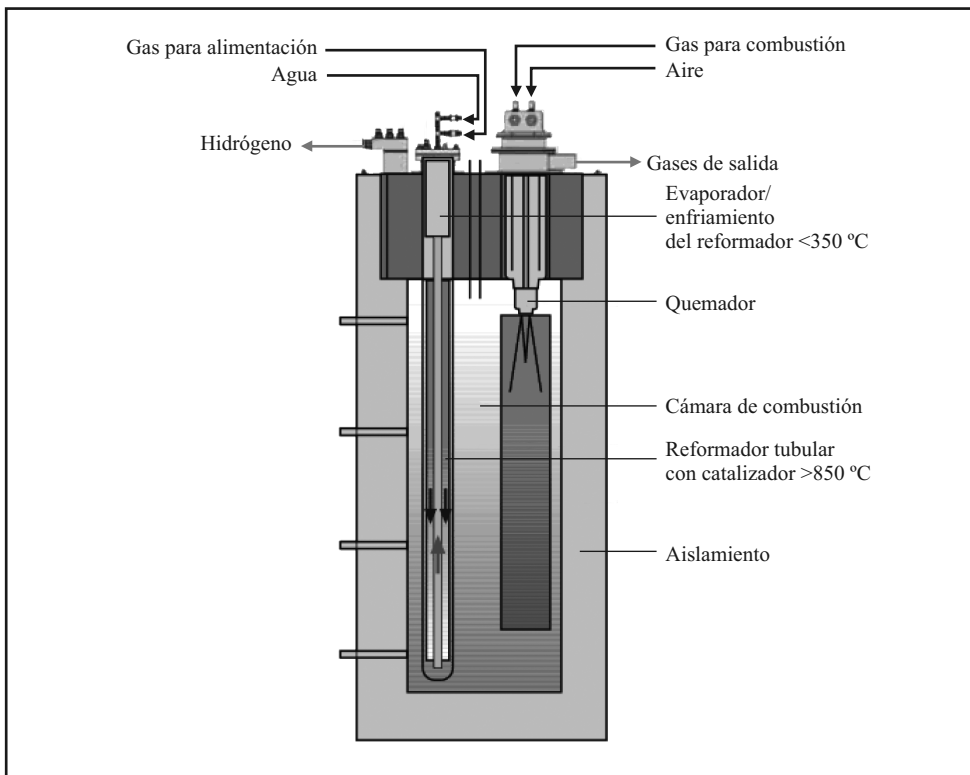


FIGURA 3.5. Reformador catalítico.

Los quemadores más habituales son de dos tipos: de llama o catalíticos. Los primeros son más sencillos desde el punto de vista mecánico pero generan puntos calientes en las zonas en las que hay contacto con la llama que pueden conducir a la degradación del catalizador.

Los quemadores catalíticos utilizan un catalizador de platino (Pt) sobre el que se produce la combustión por lo que se alcanzan temperaturas más bajas y menos emisiones contaminantes. Además ofrecen una respuesta muy rápida a cambios de carga siendo muy útiles en instalaciones con continuos arranques y paradas. Por el contrario, sus costes son más elevados como consecuencia de la presencia del catalizador.

Los gases a la salida se enfrían en la zona de convección de una caldera de vapor con el fin de recuperar parte del calor e incrementar el rendimiento global del sistema.

Para finalizar el reformado se somete a una serie de procesos para extraer el hidrógeno con la máxima pureza posible y el mínimo impacto ambiental.

2. *La oxidación parcial (POX partial oxidation)*

En la oxidación parcial, el hidrocarburo se hace reaccionar con una cantidad de oxígeno por debajo de la estequiométrica en presencia de catalizadores de forma que el carbono se oxide parcialmente.

En el caso del metano:



El agente oxidante puede ser oxígeno puro o aire y la reacción transcurre a temperaturas superiores a 800 °C. No obstante, la oxidación parcial es un proceso exotérmico, libera calor, por lo que en este caso se puede prescindir de quemadores externos que mantengan estas temperaturas.

El proceso es, por lo general, mucho más rápido que el reformado con vapor y los reactores son más pequeños.

Como se puede ver comparando ambas reacciones, con la oxidación parcial se produce inicialmente menos cantidad de hidrógeno por unidad de combustible que mediante el reformado con vapor.

Los productos de reacción contienen principalmente hidrógeno y monóxido de carbono (además de nitrógeno, en el caso de que la reacción tenga lugar con aire en lugar de oxígeno puro) y una cantidad relativamente pequeña de dióxido de carbono y otros compuestos.

El rendimiento del proceso de oxidación parcial es de alrededor del 70% para grandes producciones industriales.

El hecho de que la reacción sea exotérmica y se active con facilidad abre una expectativa interesante a la POX como medio para producir hidrógeno a bordo aprovechando la experiencia que existe con los vehículos alimentados con gas natural. Por el contrario, en este caso no sería factible la captura de CO₂.

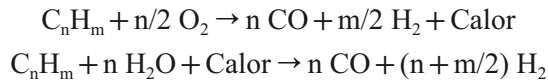
3. El reformado autotérmico (ATR)

El reformado autotérmico es un proceso bien estudiado aplicado industrialmente en grandes unidades centralizadas.

Solo recientemente se ha trasladado esta tecnología a pequeños equipos.

El reformado autotérmico combina la compacidad y la capacidad de operar a diferentes cargas de los reactores de oxidación parcial con la eficiencia de los reformadores de vapor mediante la combinación de los dos reactores en una sola unidad.

Las reacciones globales para un hidrocarburo genérico son las siguientes:



En un reformador autotérmico, los reactivos (combustible, vapor y oxígeno o aire) se introducen en un lecho mixto de catalizador. Por medio del calor liberado en la reacción de oxidación se aprovecha la de reformado por vapor, dando lugar a un balance neto de energía nulo y eliminando la necesidad de una fuente externa de calor. Este proceso requiere una cuidadosa integración térmica y estrictos controles para garantizar el equilibrio de calor y el ajuste de la temperatura de las dos reacciones.

El rendimiento del proceso es similar al de oxidación parcial.

c. La purificación del reformado

En la reacción de reformado todo el carbono que contiene el combustible se transforma en monóxido de carbono (CO). Dependiendo de la materia prima, la composición del reformado también puede incluir compuestos de azufre y otros contaminantes. Todos estos compuestos son nocivos para los sistemas de aprovechamiento del hidrógeno por lo que deben ser eliminados o reducidos hasta niveles muy bajos.

Por ejemplo, las pilas de combustible alcalinas no toleran más de un 3% en volumen de monóxido de carbono mientras que las pilas de combustible poliméricas no pueden tolerar concentraciones superiores a los 50 ppm de monóxido de carbono. Otros gases del reformado, como los dióxidos de carbono y de nitrógeno, aunque no inutilizan las pilas de combustible, reducen su rendimiento.

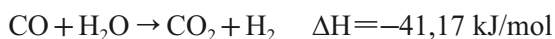
La purificación del reformado es un proceso de dos etapas: eliminación del CO y extracción del hidrógeno. En una primera etapa, el monóxido de carbono se transforma en dióxido de carbono mediante una reacción de desplazamiento. La oxidación selectiva y la metanización consiguen incrementar dicha conversión. En una

segunda etapa, el hidrógeno se extrae de la corriente del reformado mediante un proceso de adsorción o con membranas.

1. Desplazamiento del CO

El monóxido de carbono está presente en el reformado en una proporción de entre el 15 y el 60%, dependiendo de la alimentación y de la reacción.

A la salida del reformador, el gas, típicamente a temperaturas entre 700 y 1400 °C, es sometido a una reacción de desplazamiento cuyo fin es convertir la mayor parte del CO presente en el gas de síntesis en CO₂ y más hidrógeno.



Para incrementar la conversión de CO se utilizan catalizadores y el vapor en exceso de la etapa anterior.

Un reactor de desplazamiento de una etapa convierte a CO₂ entre el 80% y el 95% de CO. La conversión del gas de síntesis se realiza a menudo en dos o más etapas cuando los niveles de CO son altos y se necesita hidrógeno de alta pureza. Como se observa en la figura 3.6, las etapas a alta temperatura incrementan la producción de hidrógeno y la eficiencia de conversión.

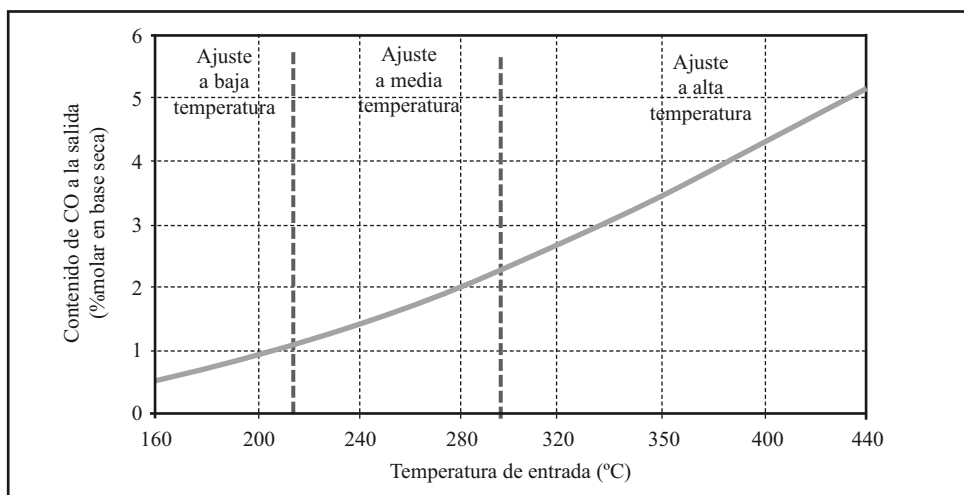


FIGURA 3.6. Efecto de la temperatura en la reacción de desplazamiento del CO.

Puesto que la reacción es exotérmica, el calor liberado se aprovecha para precalentar la alimentación a la entrada del reformador mejorando el rendimiento térmico global del proceso.

Los datos recogidos en la tabla 3.4 muestran cómo la concentración del CO se reduce tras la reacción de desplazamiento:

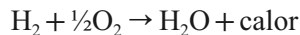
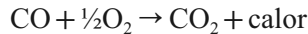
| Porcentaje molar | Salida reformador | Reformado desplazado |
|------------------|-------------------|----------------------|
| H ₂ | 46,3% | 52,9% |
| CO | 7,1% | 0,5% |
| CO ₂ | 6,4% | 13,1% |
| CH ₄ | 2,4% | 2,4% |
| N ₂ | 0,8% | 0,8% |
| H ₂ O | 37,0% | 30,4% |
| Total | 100,0% | 100,0% |

TABLA 3.4. Composición típica de la corriente de gases a la salida del reformador y del sistema de desplazamiento de CO.

El gas de reformado puede llegar a contener entre el 16 y el 20% de CO₂ que, como se verá, habrá que separar adecuadamente.

2. Oxidación selectiva

Otro método para reducir la cantidad de CO presente en el reformado es la oxidación selectiva. Consiste en introducir el reformado en un lecho catalítico al que se le inyecta también oxígeno o aire. En principio, esto facilita dos reacciones competitivas:



Para favorecer la primera reacción se controla el perfil de temperaturas en el reactor. Temperaturas demasiado elevadas favorecen la producción de agua mientras que temperaturas demasiado bajas producen su condensación. La oxidación selectiva es el método de purificación más compacto y es capaz de reducir la concentración de monóxido de carbono a niveles muy bajos, de 5 a 10 ppm. El principal inconveniente es que requiere complejos sistemas de control, especialmente para mantener los niveles de monóxido de carbono bajos durante los transitorios de carga.

3. Metanización

La metanización es la reacción del monóxido de carbono y dióxido de carbono con el hidrógeno para producir metano y agua:



Estas reacciones son contrarias a las del reformado del metano y, por lo tanto, cambian el sentido de la producción de hidrógeno realizada inicialmente. Si este proceso se realiza directamente sobre el flujo del reformado, prácticamente todo el hidrógeno producido podría ser consumido sin obtener producción neta de hidrógeno. Sin embargo, si se elimina el dióxido de carbono antes de la metanización utilizando otros medios (como la adsorción), el monóxido de carbono restante puede reducirse con éxito hasta niveles muy bajos con pocas pérdidas en el rendimiento global de hidrógeno.

En el reformado de metanol, el proceso de metanización tiene el beneficio colateral de convertir simultáneamente el metanol no reaccionado en dióxido de carbono, hidrógeno y metano. Esto no solo aumenta el rendimiento de hidrógeno, sino que también reduce la posibilidad de que entre metanol líquido a las pilas de combustible donde puede obstruir las reacciones electroquímicas de producción de electricidad.

4. Adsorción/desorción por cambio de presión (PSA)

El gas finalmente obtenido, rico en hidrógeno y CO_2 , pero con restos de agua, CO y combustible se hace pasar por un condensador en el que se le retira el vapor de agua.

La corriente gaseosa resultante se depura en un sistema de adsorción-desorción por cambio de presión (*PSA, Pressure Swing Adsorption*). Con este proceso se recupera hasta el 85% del hidrógeno del reformado obteniéndose a la salida hidrógeno con una pureza del 99,999%.

Los procesos PSA están basados en la capacidad que tienen ciertos sólidos para adsorber gases a presión. Cuanto mayor es la presión, mayor es la cantidad de gas adsorbida. Cuando la presión se reduce, el gas se desorbe y libera.

Estos procesos son muy adecuados para separar diferentes gases de una mezcla dada la selectividad de los materiales sólidos utilizados.

Además de su capacidad de discriminar entre los diferentes gases, los adsorbentes de los sistemas PSA suelen ser materiales muy porosos con mucha área superficial. Los adsorbentes más típicos son el carbón activo, el sílica gel, la alúmina y las zeolitas.⁵

⁵ Las zeolitas son uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra (existen cerca de 40 especies naturales) que comprenden aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos. Las zeolitas también se pueden obtener sintéticamente. Su característica más determinante es su alta porosidad que las hace muy adecuadas como tamices moleculares o como medio para el intercambio de iones.

Hay muchos tipos de zeolitas comercialmente disponibles, cada uno capaz de absorber selectivamente gases específicos o grupos de gases. Las zeolitas también pueden manufacturarse formando «tamices moleculares» que favorecen la retención de los gases por el tamaño de sus moléculas.

La adsorción física tiene lugar gracias a enlaces débiles de tipo «van der Waals» y fuerzas electrostáticas.

Estos enlaces se rompen con facilidad si se someten a variaciones de presión y de flujo. Este es el principio utilizado para descargar los gases atrapados de las zeolitas, después de que el producto purificado se haya extraído. La diferencia de presión entre la mezcla de gases inicial y la secuencia de escape induce el proceso; de allí el término *pressure swing adsorption*. La repetición de ciclos de adsorción-desorción produce un flujo continuo de producto purificado.

Concretamente, cada ciclo del proceso PSA implica las cuatro etapas esquematizadas en la figura 3.7:

- *Presurización de la alimentación*: se introduce el reformado a alta presión en el lecho de zeolitas.
- *Producción*: los gases a separar son adsorbidos por las zeolitas mientras que el hidrógeno purificado se concentra en la parte superior del lecho y se extrae.
- *Despresurización*: se reduce la presión y algunos de los gases no deseados son expulsados.
- *Purgado a baja presión*: una parte del hidrógeno puro se vuelve a introducir en el reactor con el fin de provocar la desorción y purga de los gases remanentes.

La figura 3.7 ilustra esquemáticamente dicho proceso:

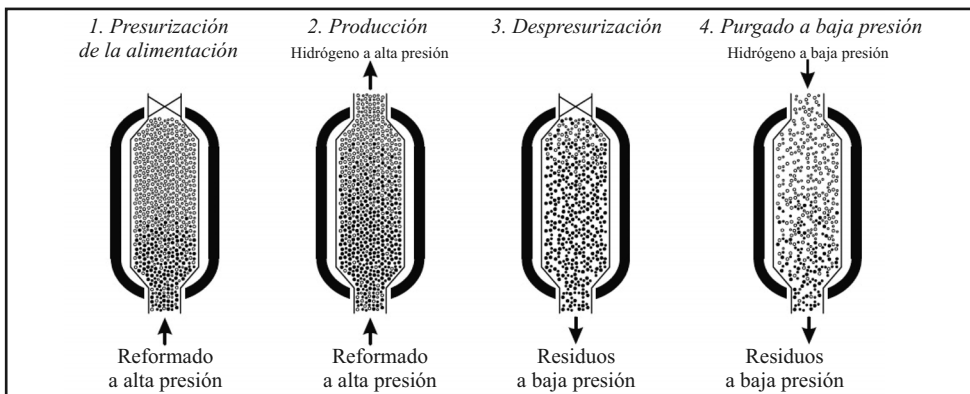


FIGURA 3.7. Ciclo de adsorción-desorción de un proceso PSA.

Las instalaciones convencionales de PSA utilizan lechos estacionarios rellenos de una mezcla de cristales de zeolita y arcillas. El diámetro típico de estas partículas es de 2 o 3 mm y esta configuración ofrece una gran área superficial pero provoca una alta caída de presión, que, de no tenerse en cuenta en el diseño y la operación de la instalación, puede producir la fluidización del lecho y el desgaste de las partículas.

La mayor limitación de utilizar este proceso de purificación con las pilas de combustible es que los gases que entran en contacto con las zeolitas deben estar completamente secos. En el caso contrario, el agua se adsorbería sobre la superficie de las zeolitas reduciendo su eficiencia e impidiendo el proceso PSA. Estos enlaces (adsorción química) no se rompen con las variaciones de flujo y presión, por lo que para recuperar la actividad del adsorbente debe aportarse calor. Este fenómeno puede evitarse utilizando un desecante que absorba la humedad del gas a la entrada.

5. Membranas metálicas de separación

Las membranas metálicas de separación ofrecen una barrera física a todos los gases excepto al hidrógeno. Por el contrario, el reformado se ve sometido a una considerable caída de presión.

Mediante este método se puede separar más de un 99% del hidrógeno con una pureza del 99,9999%.

Las instalaciones son compactas, sencillas y fiables pero presentan altos costes de construcción debido a que las membranas se fabrican con aleaciones, frecuentemente plata-paladio (Ag-Pd).

Otras desventajas de las membranas de la separación de metal incluyen la necesidad de volver a humidificar el hidrógeno antes de su uso en las pilas de combustible y que el reformador debe estar a presión. El uso de un reformador presurizado resulta en un aumento del peso y tamaño de la instalación de producción de hidrógeno, que puede verse levemente compensado por la sencillez de las membranas con respecto a otros equipos de purificación.

Los gases que quedan adsorbidos en los sistemas de depuración constituyen el llamado «gas de cola» que, al ser combustible, se recircula hacia los quemadores del reformador para proporcionar parte del calor necesario para el proceso.

3.2.1.2. Tamaño del reformador y tipo de instalaciones

Actualmente existen dos tendencias en el desarrollo de reformadores: reformadores de gran tamaño (para producciones en torno a 60 000 Nm³/h) y reformadores de pequeño tamaño (del orden de 50 a 500 Nm³/h).

Los reformadores de mayor tamaño se encuentran en plantas de reformado que suministran hidrógeno a la industria química o petroquímica. Con estos tamaños, las

condiciones de operación, el tiempo de calentamiento y la respuesta transitoria y los contaminantes pueden controlarse de forma sencilla y además se pueden aprovechar infraestructuras eléctricas existentes. No obstante, en este tipo de instalaciones solo se almacenan pequeñas cantidades de hidrógeno ya que se produce tanto hidrógeno como se demanda. Este tipo de reformadores también pueden ser adecuados para su instalación en estaciones de repostaje de vehículos de pila de combustible.

No obstante, los reformadores de pequeño tamaño son mucho más adecuados para la producción descentralizada de hidrógeno. Estos reformadores tienen un especial interés en la transición a la economía del hidrógeno.

Incluso los reformadores de menor tamaño pueden instalarse en el interior de los vehículos eliminando totalmente los problemas asociados con la alimentación, el almacenamiento y la manipulación del hidrógeno. De hecho, muchos especialistas en pilas de combustible opinan que el verdadero desafío en el diseño de motores con pila de combustible se encuentra ahora en el desarrollo de un procesador de combustible eficiente, compacto, fiable y altamente integrado. Por el contrario, otros expertos piensan que el uso de reformadores a bordo nunca será factible debido a su tamaño, complejidad y coste. En la actualidad, para un coche típico, un reformador de vapor de metanol necesitaría un volumen de catalizador de 5 a 7 litros y un tanque para la mezcla de metanol/agua de casi tres veces el tamaño de un depósito de gasolina o diesel.

Por último, algunas pilas de combustible tienen reformado interno.

3.2.2. La pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la acción de calor (normalmente a unos 450 °C para la biomasa y 1 200 °C para el carbón) en ausencia de un medio oxidante.

La figura 3.8 muestra en diagrama de bloques el proceso de pirólisis de un combustible:

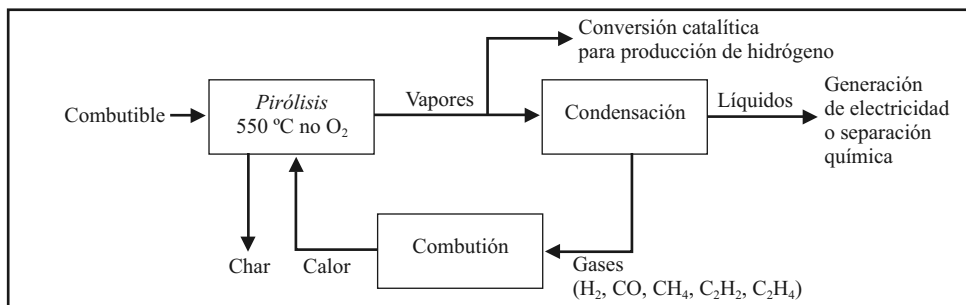


FIGURA 3.8. Proceso de pirólisis de un combustible.

Los productos finales pueden ser gases, líquidos o sólidos.

Las fracciones líquidas o bioaceites son los productos más prometedores para la producción de hidrógeno mediante posterior reformado.

Por ejemplo, la pirólisis de residuos sólidos orgánicos produce líquidos hidrocarbonados que posteriormente pueden ser reformados para obtener hidrógeno.

Como se resume en la tabla 3.5 la proporción en que se obtienen cada uno de los productos básicos de la pirólisis depende de la tecnología empleada, la temperatura del reactor y el tiempo de residencia fundamentalmente. Se observa cómo la pirólisis lenta es el proceso que produce mayores cantidades de bioaceite.

| Tecnología | Tiempo de residencia | Temperatura máxima (°C) | Producto principal | Poder calorífico (Base seca) |
|---------------|----------------------|-------------------------|------------------------|---|
| Carbonización | Horas-días | 300-500 | Carbón vegetal | 30 MJ/kg |
| Lenta | 5-30 minutos | 400-600 | Bioaceite, carbón, gas | 20 MJ/kg, 30 MJ/kg, 5-10 MJ/Nm ³ |
| Rápida | ≤ 1 segundo | 450-600 | Carbón, gas | 30 MJ/kg, 10-20 MJ/Nm ³ |
| Rápida | ≤ 1 segundo | 700-900 | Carbón, gas | 30 MJ/kg, 15-20 MJ/Nm ³ |

TABLA 3.5. Tecnologías para la pirólisis.

3.2.3. La gasificación

La figura 3.9 muestra las principales etapas del proceso de gasificación para la producción de hidrógeno:

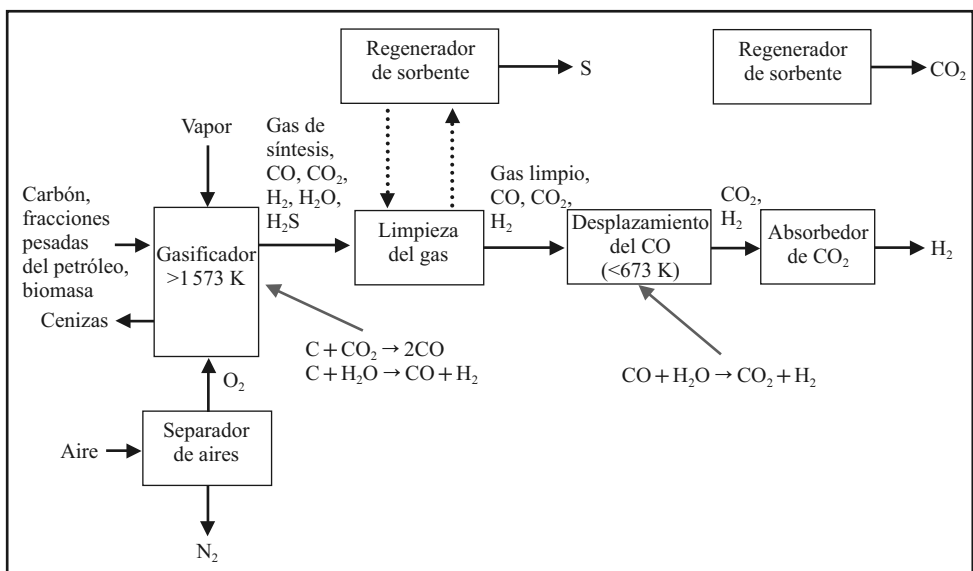
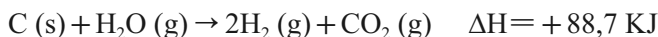


FIGURA 3.9. Proceso de obtención de hidrógeno mediante gasificación.

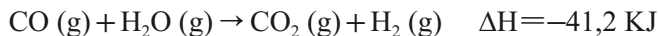
3.2.3.1. La etapa de la gasificación

La gasificación es una reacción de combustión incompleta (con defecto de oxígeno) a partir de la que, como producto principal, se obtiene un gas combustible mezcla de CO, CO₂, H₂ y CH₄, en proporción variable según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso.

La reacción global:



es el resultado de las siguientes reacciones parciales:



El oxígeno se limita entre un 10 y un 50% del estequiométrico y la temperatura oscila entre 700 y 1500 °C.

El tipo de agente gasificante determina la composición del producto de la reacción:

- Si se gasifica con aire se obtiene un gas pobre (gas de gasógeno) que en el caso de proceder de carbón o coque contiene 25-30% de CO, 65-70% de N₂ y algo de O₂ y CO₂. Para obtener hidrógeno sería absolutamente necesario incorporar una etapa de desplazamiento sobre dicho gas.
- Utilizando oxígeno y vapor de agua se obtiene gas de síntesis (CO e hidrógeno) que puede ser empleado para obtener combustibles líquidos como metanol y gasolina.

Según esto, desde el punto de vista de la producción de hidrógeno son más interesantes los procesos de gasificación con vapor de agua y oxígeno puro, ya sean a partir de carbón o de biomasa.

La gasificación es una reacción exotérmica, y el calor requerido para la gasificación procede esencialmente de la oxidación parcial del combustible. Es frecuente añadir calderas de recuperación de calor a la salida de gasificador.

La temperatura y, en consecuencia, la composición del producto gaseoso depende de la cantidad de oxidante y vapor, así como del diseño del reactor que utiliza cada proceso de gasificación. Existen tres tipos de gasificadores:

- a. Los gasificadores de lecho fijo son la tecnología más antigua y de la que se tiene más experiencia. Producen un gas de baja temperatura (425 °C a 650 °C) que contiene productos volátiles como metano y etano, y una

corriente líquida de hidrocarburos que contiene nafta, alquitrán, aceites pesados y fenoles.

- b. Los gasificadores de lecho de arrastre producen un producto gaseoso a alta temperatura (>1 260 °C), el cual elimina esencialmente los productos líquidos de la corriente de salida. De hecho, el producto gaseoso del lecho de arrastre está compuesto casi en su totalidad de H₂, CO y CO₂.
- c. El producto gaseoso del gasificador de lecho fluido se encuentra entre estos otros dos tipos de reactores en cuanto a composición y temperatura (925 °C a 1 040 °C).

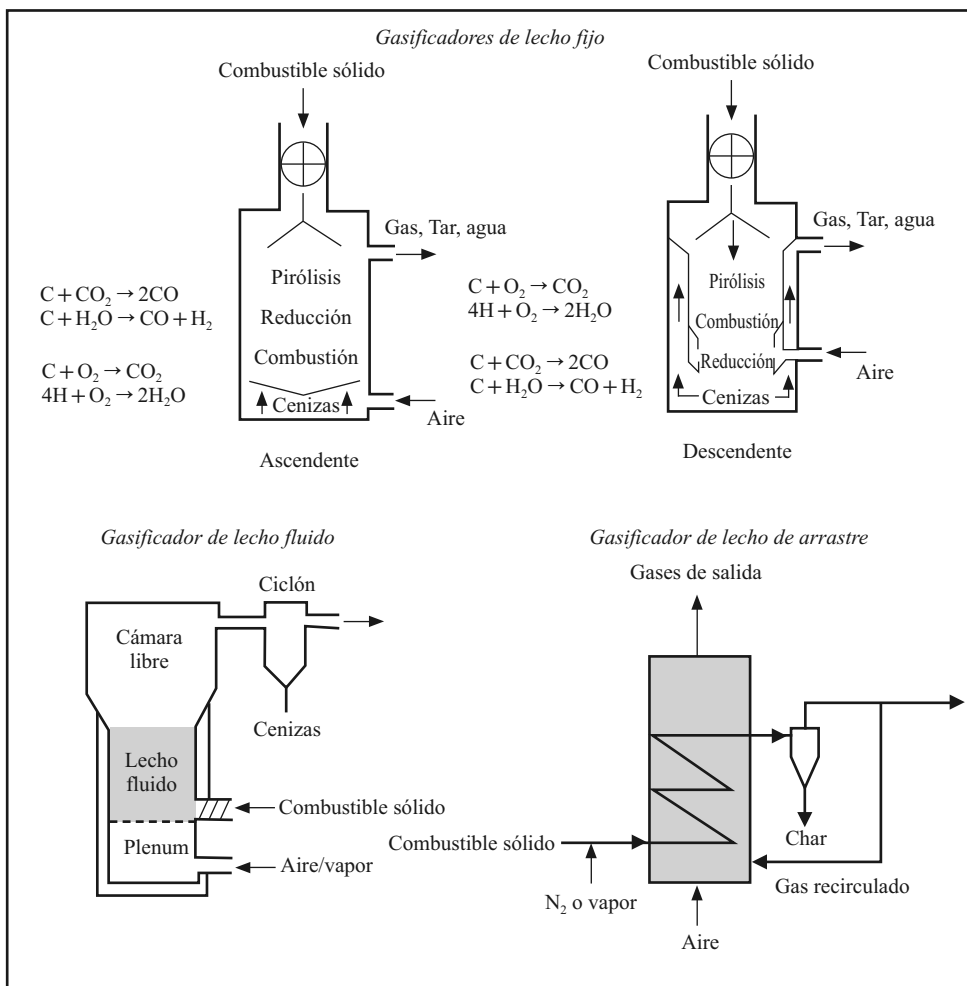


FIGURA 3.10. Tipos de gasificadores.

3.2.3.2. La limpieza del gas

Generalmente los gasificadores producen contaminantes que deben ser eliminados antes de pasar a las siguientes etapas.

Estos contaminantes incluyen sulfuro de hidrógeno (H_2S), sulfuro de carbono (COS), amoníaco (NH_3), cianuro de hidrógeno (HCN), partículas, y alquitranes, aceites y fenoles. Los niveles de contaminantes dependen tanto de la composición del combustible como del gasificador empleado.

La tabla 3.6 resume los procesos de limpieza del gas de síntesis más habituales en función del contaminante.

| <i>Contaminante</i> | <i>Proceso</i> |
|---------------------|--|
| Partículas | Ciclones Filtros cerámicos |
| H_2S | Lechos fijos, móviles y fluidos |
| NH_3 | Oxidación selectiva catalítica y no catalítica Descomposición selectiva |
| NO_x | Reducción catalítica selectiva Reducción no catalítica selectiva |
| HCl | Inyección seca de sorbente Sistemas de absorción |
| Otros contaminantes | Control de temperaturas Sistemas de absorción |

TABLA 3.6. Procesos de limpieza de los gases a la salida del gasificador.

3.2.3.3. Desplazamiento del CO

Después de eliminar las impurezas, el monóxido de carbono en la mezcla de gases se hace reaccionar con vapor de agua a través de una reacción típica de desplazamiento de CO para producir dióxido de carbono e hidrógeno adicional. En la siguiente etapa el hidrógeno se separa y el CO_2 ya concentrado puede ser capturado.

3.2.3.4. Purificación del hidrógeno

Las técnicas disponibles son las mismas que las descritas para el reformado.

3.2.4. La obtención de hidrógeno a partir de biomasa

La biomasa es un recurso renovable de origen orgánico, y por lo tanto con un contenido de hidrógeno a considerar, que engloba materiales muy heterogéneos como residuos forestales y agrícolas, residuos sólidos urbanos, deshechos ganaderos y cultivos energéticos entre otros. La característica común de todos ellos es que la energía contenida en los mismos es energía solar almacenada directa o indirectamente a través de un proceso reciente de fotosíntesis.

La biomasa sólida se puede transformar en combustibles gaseosos como el biogás y líquidos como el biodiesel y el bioetanol.

Como se muestra en la figura 3.11, los métodos disponibles para la producción de hidrógeno a partir de la biomasa pueden dividirse en dos categorías: procesos termoquímicos y procesos biológicos.

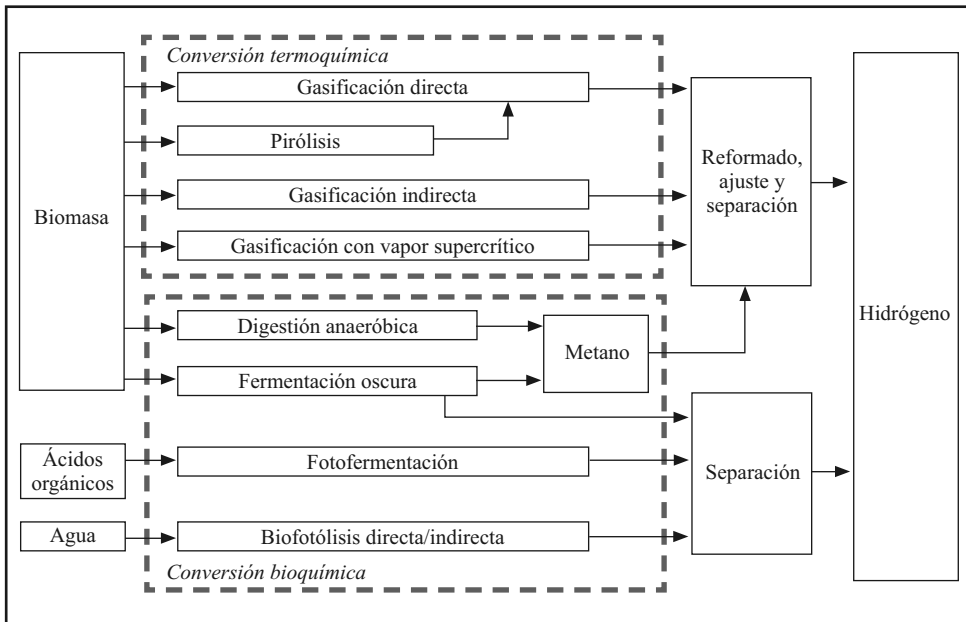


FIGURA 3.11. Procesos de obtención de hidrógeno a partir de biomasa.

La gasificación de biomasa junto con la pirólisis y posterior reformado de los productos líquidos obtenidos son procesos idénticos a los que se aplican a combustibles fósiles, no en vano la biomasa y los combustibles fósiles tienen un origen orgánico similar.

Las principales diferencias se deben a que la composición química de la biomasa es muy variable y a que sus emisiones de CO₂ no se contabilizan debido a su corto ciclo de absorción. Los mayores desafíos para la obtención de hidrógeno a partir de biomasa consisten fundamentalmente en reducir el coste de los equipos y el de aprovisionamiento de la biomasa.

A pesar de que la eficiencia energética de la transformación es alta, la producción de hidrógeno a partir de biomasa es moderada debido a su bajo contenido de hidrógeno en su composición, aproximadamente un 6% en peso frente al 25% del metano.

La tabla 3.7 resume el rendimiento de los diferentes procesos termoquímicos de obtención de hidrógeno a partir de biomasa, en cualquier caso, muy por debajo del 90% del reformado del gas natural:

| <i>Proceso</i> | <i>Rendimiento del proceso (%)</i> | <i>Contenido energético del hidrógeno/contenido energético de la biomasa</i> |
|-------------------------------|------------------------------------|--|
| Pirólisis y reformado | 12,6 | 91 |
| Gasificación y desplazamiento | 11,5 | 83 |
| Gasificación con vapor | 17,1 | 124 |

TABLA 3.7. Producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante procesos termoquímicos. Fuente: Wang et ál., 1997.

Además, como la mitad del hidrógeno procede de la disociación del agua en la reacción del reformado con vapor, el contenido energético de la alimentación es determinante en el proceso.

La figura 3.12 muestra la producción teórica de hidrógeno en función del porcentaje de oxígeno en el combustible como una medida de su contenido energético.

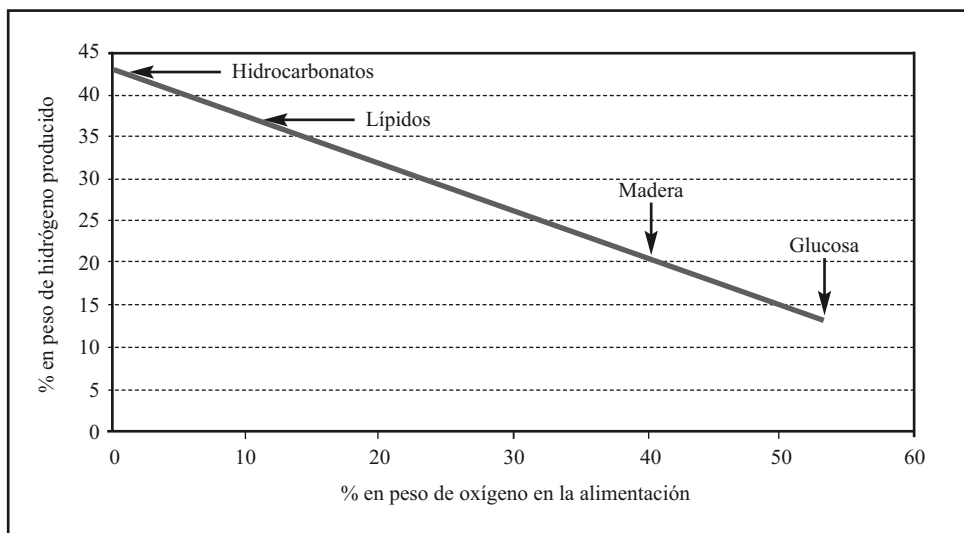


FIGURA 3.12. Relación entre la producción de hidrógeno y el porcentaje de oxígeno de la alimentación. Fuente: adaptado de Milne et ál., 2002.

Los procesos de conversión biológica de la biomasa para producir hidrógeno, todavía restringidos a escala de laboratorio, poseen un importante potencial de desarrollo y proporcionan beneficios ambientales aún mayores.

La posibilidad de obtener bioalcoholes mediante fermentación de la biomasa abre una puerta al uso de un recurso renovable para la producción de hidrógeno por reformado. La biomasa más adecuada es la de origen vegetal. Esta procede de plantas que almacenan la energía solar captada en forma de hidratos de carbono simples (azúcares) o complejos (almidón o celulosa). Como se esquematiza en la figura 3.13, la fermentación es la producción de combustible alcohólico a partir de la transformación del almidón en azúcar y de la fermentación de azúcar a alcohol.

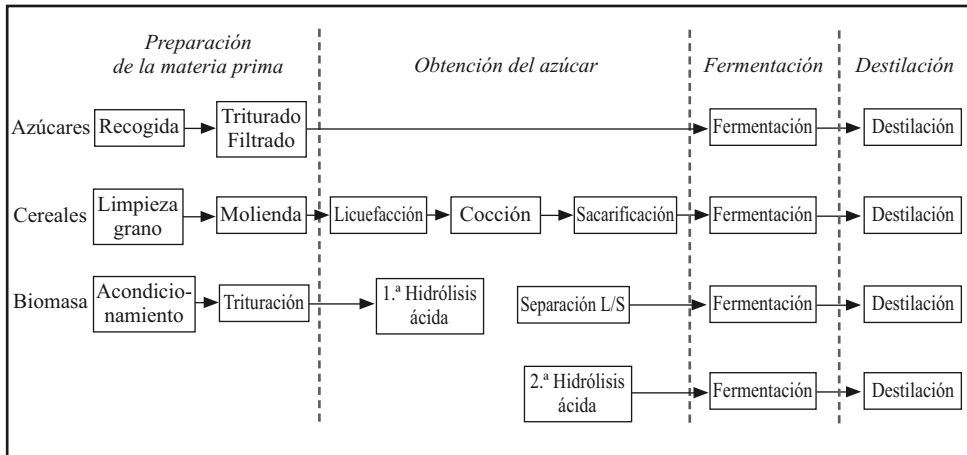
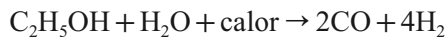


FIGURA 3.13. Obtención de alcohóles a partir de la biomasa.

El reformado del bioalcohol (C₂H₅OH) es muy similar al reformado de gas natural.

- El combustible líquido se hace reaccionar con vapor a altas temperaturas en presencia de un catalizador para producir un gas reformado compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción para el caso del bioetanol es:



- Se producen cantidades adicionales de hidrógeno y dióxido de carbono haciendo reaccionar el monóxido de carbono obtenido en la primera etapa con vapor de alta temperatura según la típica reacción de desplazamiento:



- Por último, el hidrógeno se separa y se purifica.

Por otra parte, la digestión anaerobia de la biomasa consiste en la fermentación microbiana de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Da lugar a una mezcla de gases (CH_4 y CO_2), conocida como «biogás» y a una suspensión acuosa o «lodo» que contiene los componentes difíciles de degradar.

La digestión anaerobia se desarrolla en el interior de los digestores según las etapas representadas en la figura 3.14 durante las cuales, por la acción de diferentes tipos de bacterias, la biomasa se descompone en moléculas más pequeñas para dar biogás como producto final.

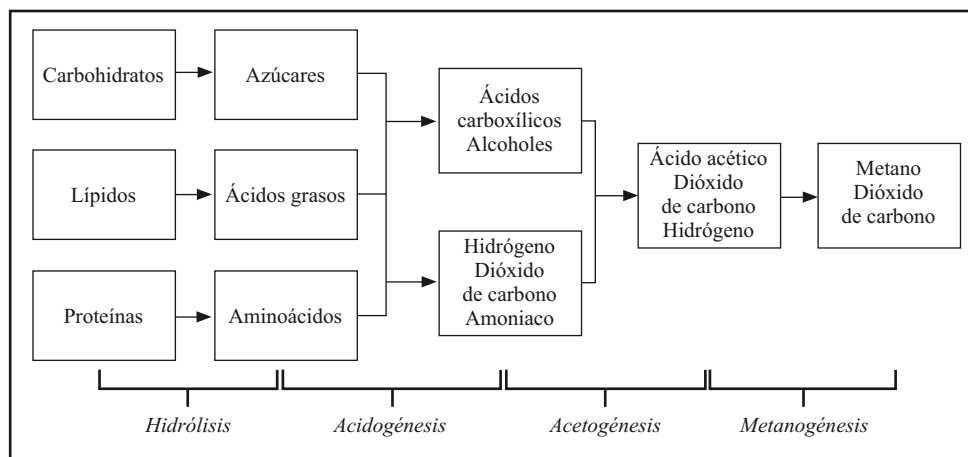


FIGURA 3.14. Obtención de biogás por digestión anaerobia de biomasa.

La materia prima más adecuada para la digestión anaerobia es la biomasa residual con alto contenido en humedad, especialmente los residuos ganaderos y los lodos de depuradora de aguas residuales urbanas.

En función de las variables del proceso (temperatura, acidez, contenido en sólidos, existencia de nutrientes para las bacterias, ausencia de inhibidores), se obtiene biogás con un contenido en CH_4 que oscila entre el 50 y el 70%, siendo el resto mayoritariamente CO_2 .

Dado el elevado contenido de CH_4 en el biogás, este puede ser tratado con cualquiera de los procedimientos de reformado (SMR, POX o ATR) vistos.

Generalmente, los procesos termoquímicos se utilizan en la producción de hidrógeno en sistemas centralizados a gran escala, debido a la naturaleza de la manipulación de grandes cantidades de biomasa y la economía de escala necesaria para este tipo de proceso. Presentan una eficiencia entre el 42 y el 72%, con un coste de producción de 100 €/MWh, habiéndose demostrado una producción por gasificación de 100 a 400 t/día y estando la pirólisis en un estadio comercial. Los retos

a resolver en la gasificación y pirólisis se refieren al pretratamiento de la biomasa, la retirada de cenizas y la limpieza del gas de síntesis.

Por el contrario, los procesos biológicos se suelen utilizar en sistemas descentralizados, siendo más lentos y costosos que los termoquímicos. El reformado de los combustibles líquidos obtenidos a partir de fermentación alcohólica presenta ventajas de disponibilidad y bajo coste de la materia prima (el coste de producción de hidrógeno depende mucho de esto), una duración aceptable de los catalizadores y tolerancia a las impurezas, siendo necesario el control de la cinética de la reacción mediante dichos catalizadores para evitar la formación de alcanos y metano.

La biomasa tiene potencial para acelerar el papel del hidrógeno en el futuro escenario energético. Sin embargo, mientras que los costes de producción y especialmente los de transporte se mantengan en los niveles actuales, incluso con eficiencias energéticas razonables, el hidrógeno no podrá ser económicamente competitivo frente al obtenido por reformado de gas natural. Una opción es convertir in situ la biomasa en etanol o bioaceites y transportar estos productos hasta las plantas de reformado a un coste relativamente bajo al tratarse de líquidos.

3.3. Procesos electrolíticos

El hidrógeno producido mediante electrólisis puede verse como una manera de almacenar energía eléctrica en forma de un gas combustible para su posterior utilización en pilas de combustible o turbinas de gas.

En este sentido, el proceso de electrólisis no es muy diferente de la carga de una batería, que también almacena energía eléctrica. El hidrógeno y las baterías son competidores como medios de almacenamiento. Por un lado, el hidrógeno tiene una densidad energética entre 3 y 10 veces mayor que las baterías electroquímicas avanzadas, por otro lado, las pilas de combustible son más complejas que las baterías electroquímicas. De cualquier forma, estas y otras tecnologías como los supercondensadores están siendo desarrolladas de manera simultánea con el objetivo de disponer de un amplio abanico de opciones para el almacenamiento de la electricidad.

3.3.1. La electrólisis y la celda electrolítica

La electrólisis consiste en la descomposición de una sustancia en disolución mediante el paso de la corriente eléctrica. En este caso es agua que se separa en sus componentes elementales: hidrógeno y oxígeno.

Los equipos en los que tiene lugar este proceso se denominan electrolizadores.

Un electrolizador está formado por un grupo de celdas o *stack*, cada una de ellas con un electrodo positivo o ánodo y un electrodo negativo o cátodo. Los elec-

trodos se encuentran sumergidos en una solución acuosa o de sales fundidas, el electrólito, que permite el movimiento de los iones de la disolución de un electrodo a otro pero no el de los electrones ya que es dieléctrico.

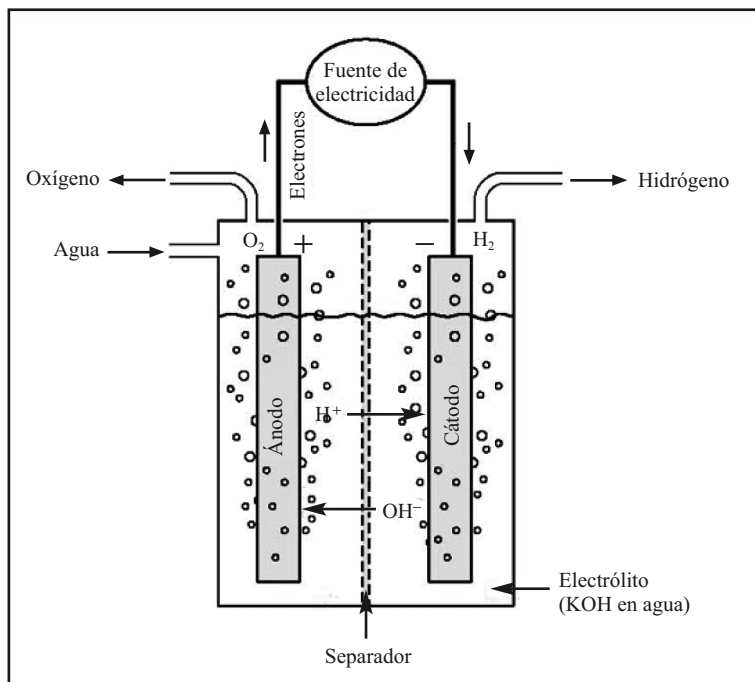
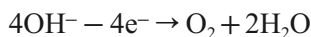


FIGURA 3.15. Esquema de una celda electrolítica.

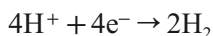
Los electrodos se polarizan utilizando corriente continua, de forma que los iones disueltos en el electrolito se dirigen al electrodo de carga opuesta donde experimentan una reacción electroquímica.

Puesto que el agua pura es poco conductora, para su electrólisis se utilizan disoluciones acuosas de hidróxidos o cloruros de sodio y potasio, ácido hidrocórico, etc., que liberan iones H⁺ y OH⁻.

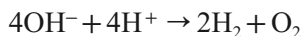
Los aniones OH⁻ se dirigen al ánodo donde ceden sus electrones, teniendo lugar la semirreacción de oxidación.



Por el contrario, los cationes H⁺ se mueven hacia el cátodo donde captan electrones produciéndose la semirreacción de reducción.



Como resultado de estas semirreacciones en la zona catódica se obtiene hidrógeno molecular en estado gaseoso mientras que en el ánodo se produce oxígeno, siendo la reacción global:



Dependiendo del electrólito y del material de los electrodos estas reacciones también puede dar lugar a otros productos. Si en la solución sometida a electrólisis coexisten diferentes especies químicas (cationes, aniones y moléculas neutras), se reducirán y oxidarán en un orden que dependerá de su potencial redox⁶ y de la cinética de los procesos redox en los electrodos.

El material del ánodo suele ser níquel o cobre recubierto con óxidos de manganeso, tungsteno o rutenio. Estos metales favorecen la rápida combinación del oxígeno atómico para formar oxígeno molecular en su superficie.

Habitualmente el cátodo está fabricado de níquel, recubierto con pequeñas cantidades de platino como catalizador. El catalizador permite la formación de hidrógeno molecular por el rápido emparejamiento de hidrógeno atómico en su superficie del electrodo y aumenta la tasa de producción de hidrógeno. Sin catalizador, el hidrógeno atómico se acumularía en el electrodo y bloquearía el flujo de corriente.

En ocasiones se utiliza un separador de gas o un diafragma, que separa las zonas circundantes a los electrodos evitando que el hidrógeno y oxígeno formados se mezclen y vuelvan a reaccionar, pero permite el paso de iones.

La cantidad de hidrógeno que se produce en un electrolizador está relacionada con la densidad de la corriente eléctrica, es decir, la cantidad de corriente dividida por el área de electrodo (medida en amperios por centímetros cuadrados, A/cm²).

Las Leyes de Faraday establecen la relación entre la cantidad de electricidad que pasa por una celda electrolítica y la cantidad de productos liberados en los electrodos y se enuncian así:

- Las masas «*m*» de las sustancias depositadas o liberadas en cada electrodo son proporcionales a la cantidad de electricidad «*q*» (o bien, a la intensidad de corriente «*I*» y al tiempo que circula «*t*»):

$$m = k \cdot q = k \cdot I \cdot t$$

⁶ El potencial redox o potencial de reducción es una medida de la capacidad reductora u oxidante de una especie química medida con respecto a un patrón.

- Las masas de diferentes sustancias, liberadas por la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a los pesos equivalentes de las mismas.

La cantidad de electricidad necesaria para liberar un equivalente (o equivalente-gramo) de cualquier sustancia recibe el nombre de Faraday (se representa por F). El Faraday (F) es la unidad de carga eléctrica que corresponde con un mol de electrones ($6,022 \cdot 10^{23}$ electrones).

Cuanto mayor sea la densidad de la corriente, mayor será el voltaje necesario y el coste de la electricidad por kg de hidrógeno. Por el contrario, los altos voltajes disminuyen el tamaño total del electrolizador y, por lo tanto, el coste del equipo.

La electrólisis es el proceso inverso al que tiene lugar en una pila de combustible. En la electrólisis se añade energía eléctrica a un producto de bajo nivel energético como el agua y se liberan dos gases de alto contenido energético. En una pila son estos mismos gases los que reaccionan y se combinan para formar agua, produciendo energía eléctrica. Ambos procesos liberan calor, lo que representa una pérdida de energía.

La figura 3.16 representa el balance de energía de la electrólisis del agua:

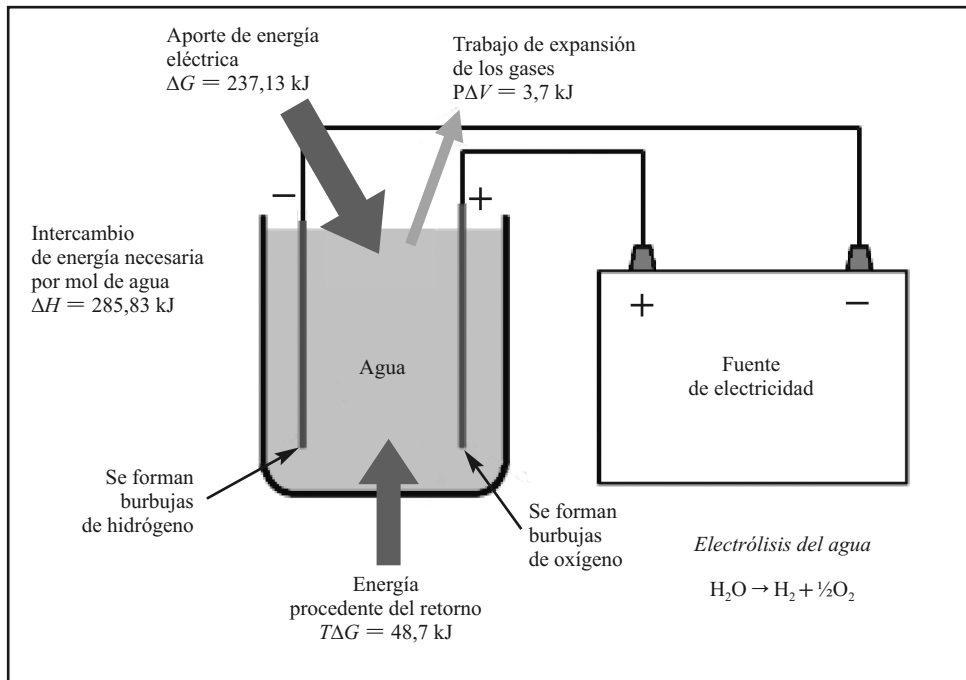


FIGURA 3.16. Balance de energía de la electrólisis del agua (1 atm, 298 K).

La variación de entalpía ΔH representa la energía necesaria para que la electrólisis tenga lugar; parte de esta energía (la equivalente a la energía libre de Gibbs ΔG) se aporta en forma de energía eléctrica mientras que otra parte procede del ambiente en forma de calor ($T\Delta S$, siendo T la temperatura y ΔS el incremento de entropía):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Según el valor de la energía libre de Gibbs, en condiciones ideales, es decir proceso reversible sin pérdidas de ningún tipo y a una presión y temperatura de 1 atm y 298 K, respectivamente, a partir de 1 mol de agua es posible obtener 1 mol de hidrógeno realizando un aporte eléctrico de 237,13 kJ.

Si se varían las condiciones de temperatura y presión las variables termodinámicas varían, es decir, varía la cantidad de energía eléctrica y térmica necesaria para que se dé la reacción.

Como se observa en la figura 3.17 la demanda eléctrica se va reduciendo a medida que aumenta la temperatura a la que tiene lugar la electrólisis, siendo la reducción mucho más significativa cuando el proceso ocurre con vapor de agua que con agua líquida. Este es el fundamento de la electrólisis a alta temperatura.

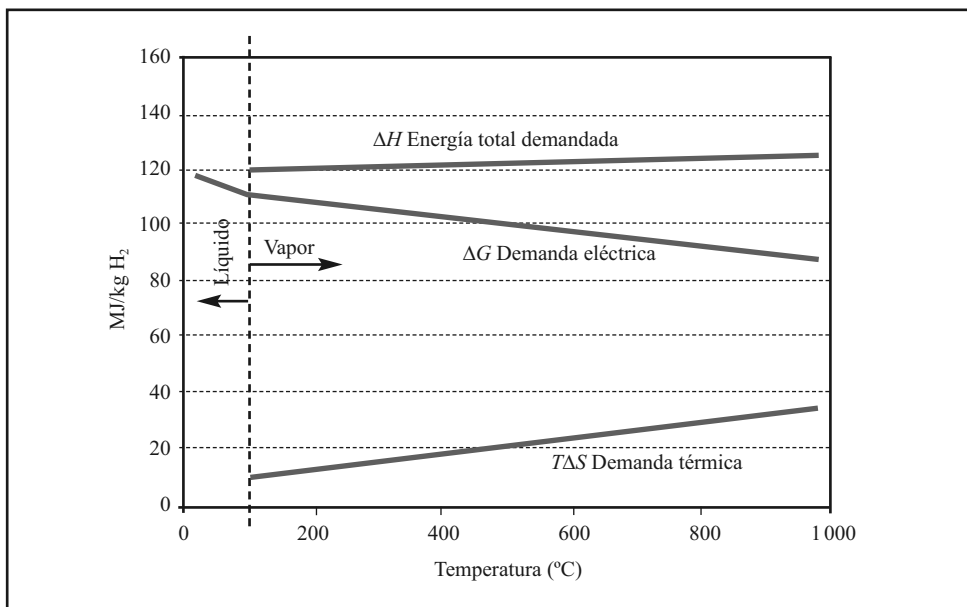


FIGURA 3.17. Variación de las magnitudes termodinámicas de la reacción de electrólisis con la temperatura ($P = 1$ atm).

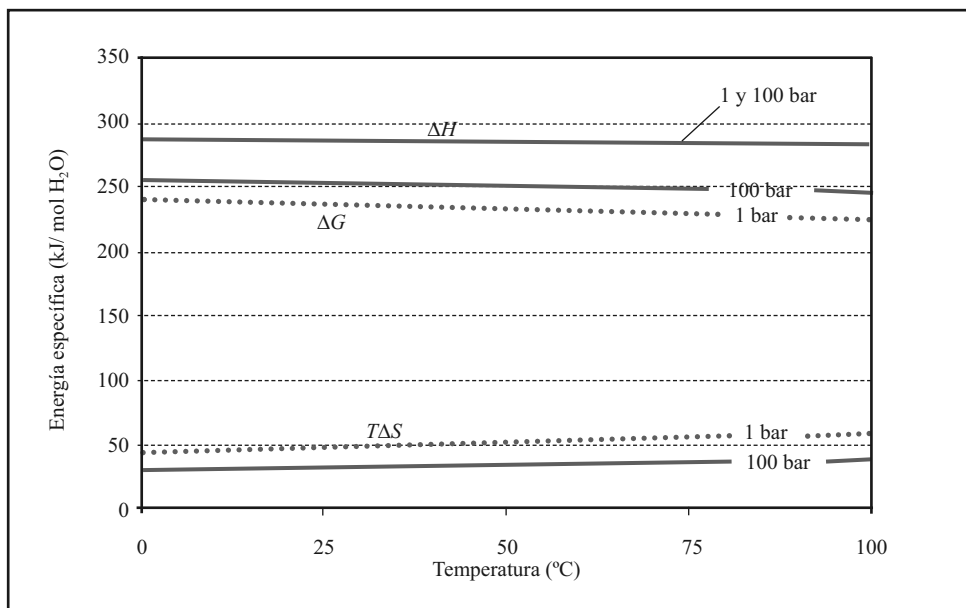


FIGURA 3.18. Variación de las magnitudes termodinámicas de la reacción de electrólisis con la presión.

Como $\Delta G = H - T\Delta S$ la demanda eléctrica se reduce principalmente porque aumenta la demanda térmica ($T\Delta S$). A una temperatura de 1 000 °C representa un 29,8% de la energía contenida en el hidrógeno producido.

A partir de la magnitud de la energía libre de Gibbs y del PCI del hidrógeno puede calcularse cómo a temperatura ambiente se producen 1,02 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido mientras que si la reacción transcurre con vapor de agua a 1 000 °C se producen 1,36 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido.

El voltaje necesario para descomponer la molécula del agua o potencial reversible (E_{rev}) está relacionado con la energía libre de Gibbs ΔG mediante la siguiente expresión:

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

donde F es la constante de Faraday y n el número de electrones intercambiados en la reacción de electrólisis.

Para la reacción de electrólisis de un mol de agua en condiciones estándar (1 bar, 298 K) el potencial reversible es igual a 1,23 V.

Como se ha visto en el caso real, la operación de la celda requiere el aporte de una cantidad de energía igual a la suma de la energía libre de Gibbs y energía en

forma de calor a través del término $T\Delta S$. Si ambas cantidades de energía se deben suministrar mediante energía eléctrica, el potencial en condiciones estándar se ve incrementado con el denominado potencial «térmico» (ΔE_Q).

$$\Delta E_Q = \frac{T\Delta S}{nF} = 0,252 \text{ V}$$

El mínimo potencial necesario para que toda la energía demandada por la reacción se aplique de forma eléctrica, también llamado potencial termoneutro, es la suma del potencial reversible y el potencial térmico y tiene un valor de 1,48V.

En resumen, para descomponer agua a una temperatura de 25 °C se necesita como mínimo aplicar una diferencia de potencial a los electrodos de 1,23 V y añadir calor. A esa misma temperatura, con una diferencia de potencial de 1,48 V no se necesita aporte de calor. A mayores voltajes (y la misma temperatura) se libera calor durante la descomposición de agua.

En la práctica el voltaje a aplicar entre electrodos en una celda electrolítica es superior al valor teórico de 1,48 V por la no reversibilidad de la reacción en los electrodos, el efecto de las variables de trabajo (temperatura y presión) fuera de las condiciones estándar y de otros factores relacionados con el diseño de la propia celda.

La influencia de la temperatura en el voltaje de la celda se muestra en la figura 3.19:

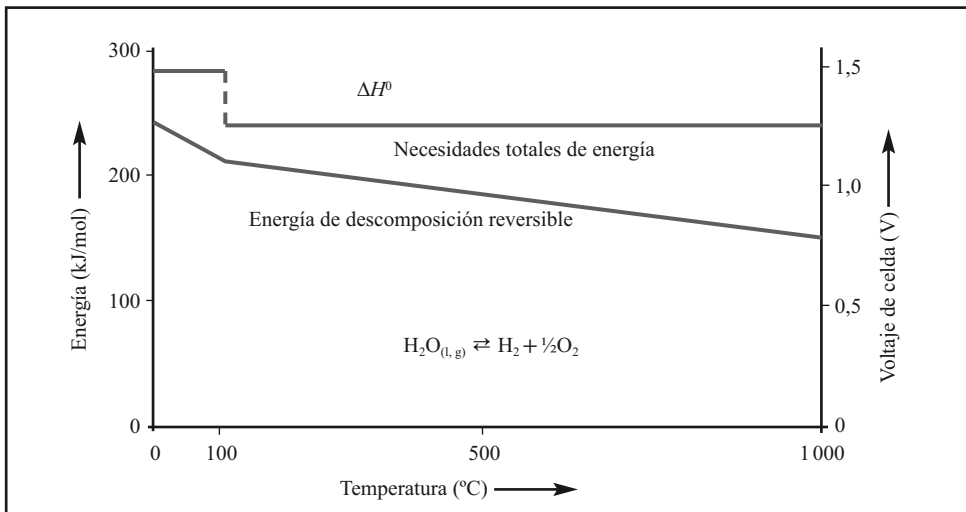


FIGURA 3.19. Efecto de la temperatura en el voltaje de una celda electrolítica a presión atmosférica.

A partir de dicha figura se constata cómo obtener hidrógeno por electrólisis a baja temperatura supone un consumo energético muy elevado, del orden de la energía contenida en el hidrógeno producido.

La electrólisis a alta temperatura demanda voltajes más bajos y un aporte externo de calor. Su mayor ventaja es que la energía térmica es generalmente más barata que la eléctrica y puede recircularse en el mismo proceso. Como se verá, este es el fundamento de los electrolizadores de alta temperatura.

Además de la temperatura, la presión de trabajo también tiene influencia sobre la diferencia de potencial que debe suministrarse a la celda electroquímica.

La variación del potencial electroquímico (ΔE_p) con la presión se deduce a partir de la ecuación de Nerst, que para el caso del agua y a una temperatura de 298 K toma la forma:

$$\Delta E_p = \Delta E_{(p=p^0)}^0 + 0,0189 \ln \frac{p}{p_0}$$

Siendo ΔE^0 el potencial electroquímico a la presión p_0 , igual a 1 atm en condiciones estándar. No obstante, como también se puede deducir de la figura 3.18 un aumento en la presión de trabajo tiene poca influencia en el proceso de la electrólisis (por ejemplo, aumentar desde presión atmosférica a 10 bar implicaría tan solo un incremento en el potencial de 0,0435 V).

Trabajar a presiones sí que tiene consecuencias interesantes sobre otros aspectos del proceso electrolítico; el hidrógeno producido puede salir a una presión tal que no sea necesaria una posterior etapa de compresión para su almacenamiento.

En la práctica el voltaje a aplicar entre electrodos en una celda electrolítica para que ocurra la reacción es siempre mayor que el potencial reversible ya que debe vencer ciertas sobretensiones.

La curva de polarización de una celda electrolítica de la figura 3.20 muestra cómo el voltaje a aplicar en la celda aumenta con la densidad de la corriente como resultado de la aparición de sobretensiones. En dicha curva, E_1 es el potencial teórico de celda (E_{rev}), E_2 y E_3 son las sobretensiones en ánodo y cátodo debidas a interfase electrodo-electrólito y E_4 es la caída de tensión debida a la resistencia eléctrica del electrólito. Los términos E_2 y E_3 se pueden minimizar mediante una elección adecuada de los materiales de los electrodos y con el acabado superficial adecuado. El término E_4 depende de varios factores como son la conductividad del electrólito, la permeabilidad de los diafragmas de las celdas, la distancia entre electrodos y la densidad de corriente.

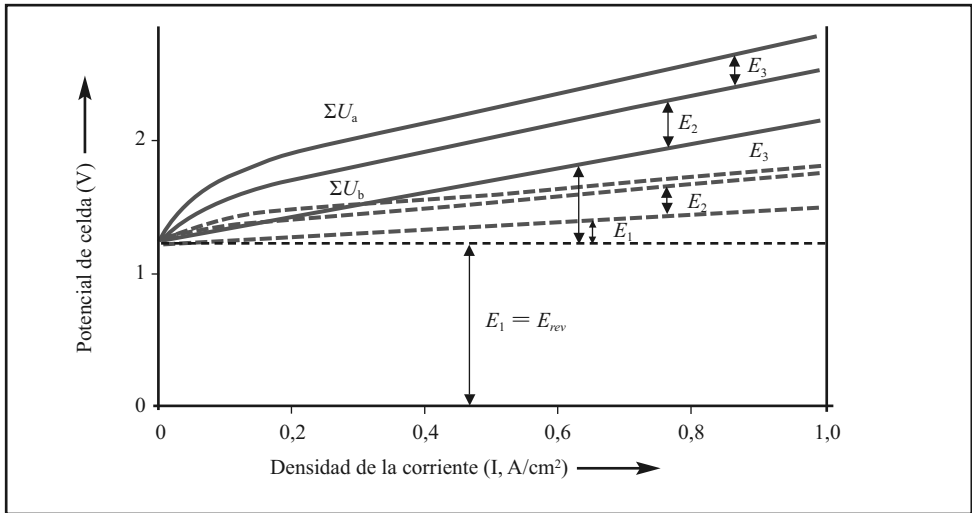


FIGURA 3.20. Evolución del potencial de celda con la densidad de corriente.

El aumento de la caída de tensión necesaria para operar una celda electrolítica por los factores arriba mencionados se describe a través del rendimiento de la celda que se define como la relación entre el voltaje teórico necesario (en este caso igual al potencial termoneutro) y el voltaje real (U).

En condiciones estándar:

$$\eta = \frac{1,48}{U}$$

A temperaturas diferentes a 298 K:

$$\eta = \frac{E + \frac{T\Delta S}{n \cdot F}}{U}$$

3.3.2. Electrolizadores

Las celdas electrolíticas se agrupan en serie para elevar la tensión de trabajo formando una pila electrolítica o *stack*. Además de las uniones electrodo-electrólito las pilas cuentan con placas bipolares que actúan como distribuidores de gases de la pila (canales de distribución de flujo de gases) y con colectores de corriente. La pila o *stack* se completa con varias barras de ajuste y dos placas o platos finales que actúan como estructura y la ensamblan.

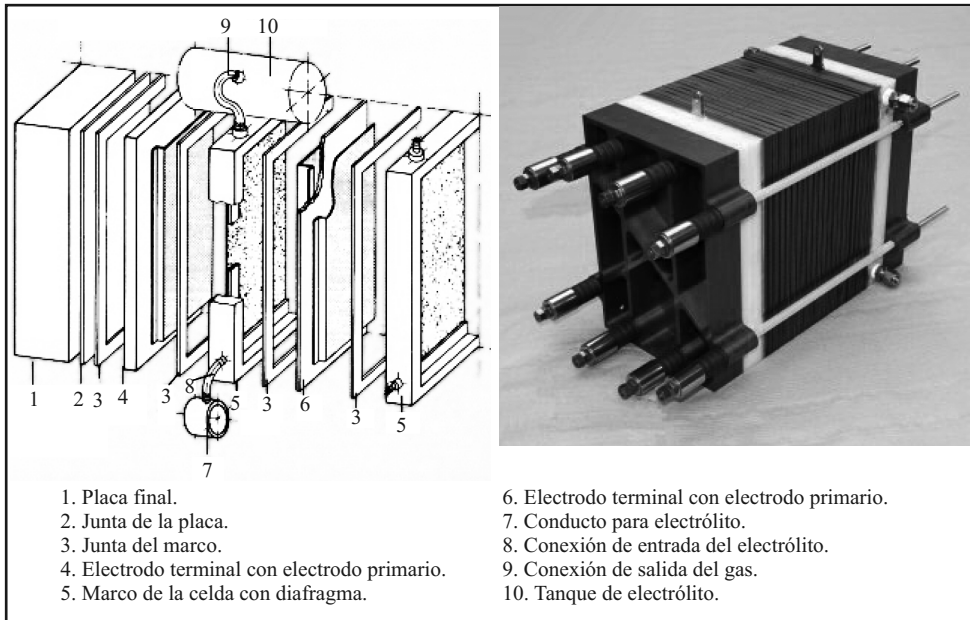


FIGURA 3.21. Agrupamiento de celdas electrolíticas en *stacks*.

El *stack* es el núcleo en el que tienen lugar las reacciones electroquímicas pero los electrolizadores incluyen otros elementos como sistemas de control de potencia, control de flujo de reactivos y productos y elementos de seguridad.



FIGURA 3.22. Electrolizador.

La eficiencia de un electrolizador viene dada por la cantidad de energía necesaria para producir una unidad de volumen de hidrógeno. Las unidades que se utilizan son el kWh/Nm³ o kWh/kg de hidrógeno.

La eficiencia máxima de un electrolizador será entonces la correspondiente al contenido energético del hidrógeno: 3,45 kWh/Nm³ (39 kWh/kg) sobre el PCS y 3 kWh/Nm³ (33 kWh/kg) sobre el PCI.

Los electrolizadores suelen clasificarse según el tipo de electrólito o según su temperatura de operación, denominados electrolizadores de baja temperatura los que funcionan a menos de 150 °C y electrolizadores de alta temperatura los que operan en el rango 700-1 000 °C.

Como se ha visto en el apartado anterior, la electrólisis a alta temperatura tiene como principal ventaja que el electrolizador puede funcionar a voltajes más bajos. Además, el rendimiento de la reacción de electrólisis también aumenta con temperaturas de operación crecientes.

Los electrolizadores alcalinos o de intercambio protónico trabajan a temperaturas de hasta 80 °C mientras que para temperaturas superiores se utilizan los de óxidos sólidos.

La electrólisis a baja temperatura se utiliza para la producción in situ en pequeñas cantidades y en ausencia de otro tipo de suministros. Es adecuada para su integración con las energías renovables más desarrolladas como la eólica. Sin embargo, para la electrólisis a alta temperatura se precisa disponer de vapor de agua y de una fuente térmica de elevada temperatura, como la energía solar concentrada o la energía nuclear.

3.3.2.1. Electrolizadores alcalinos

Los electrolizadores alcalinos se vienen comercializando desde hace muchos años y son los más habituales.

Sus celdas están constituidas por los electrodos, un separador microporoso y un electrólito consistente en una disolución acuosa de un 30% de hidróxido potásico (KOH) o sódico (NaOH).

El cátodo suele ser de níquel recubierto de catalizador, normalmente platino. El ánodo está fabricado de níquel o cobre revestido de óxido metálico de manganeso, tungsteno o rutenio.

Durante la reacción de electrólisis no se consume electrólito, aunque debido a otras pérdidas del sistema, generalmente durante la extracción del hidrógeno, el electrolizador tiene que rellenarse.

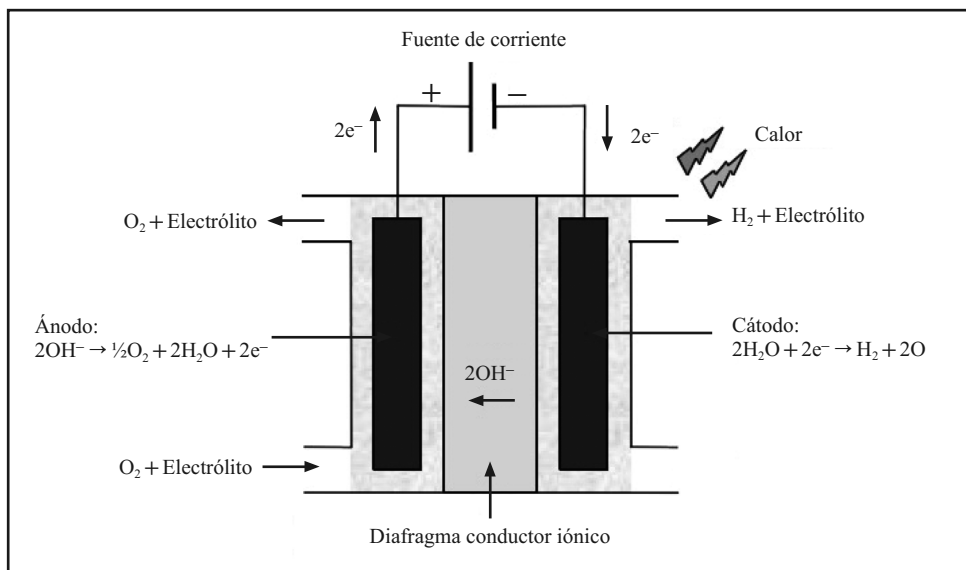


FIGURA 3.23. Celda alcalina.

Como se puede observar en la figura 3.23, en una celda alcalina el agua se introduce en el cátodo donde se descompone en H_2 y OH^- . El ión OH^- viaja a través del electrolito hasta el ánodo donde se forma O_2 . El hidrógeno se queda en la disolución alcalina y ha de separarse fuera del electrolizador.

La densidad de corriente típica es de 100-300 mA/cm^2 y se alcanzan eficiencias de 50-60% basadas en el PCI del hidrógeno.

3.3.2.2. Electrolizadores de intercambio protónico (PEM)

La tecnología de electrolito sólido es relativamente reciente y se encuentra aún en fase de investigación, aunque ya existen dispositivos comerciales basados en ella. Su principal característica es que el electrolito es un polímero conductor de iones y constituye un medio ácido (en lugar de básico como en los alcalinos) para la conducción de protones H^+ .

El electrolito es una membrana polimérica, normalmente un polímero basado en ácidos sulfónicos perfluorados como, por ejemplo, el Nafion. Estos polímeros son conductores de cationes pero impermeables a electrones y gases. En estas celdas, la membrana funciona como separador de los electrodos además de como electrolito.

Los electrodos suelen ser de carbono o grafito recubiertos por un catalizador de platino con iridio, rutenio o rodio.

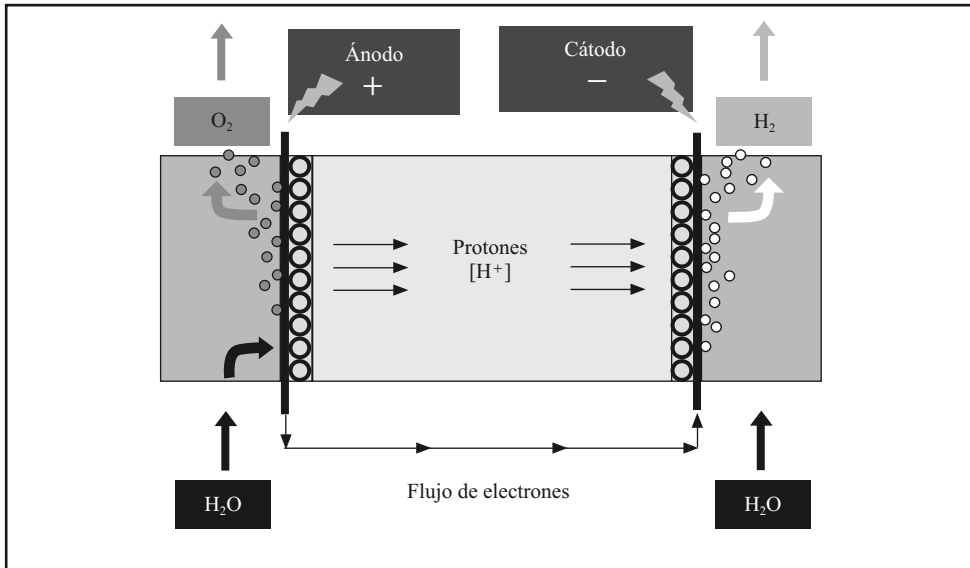


FIGURA 3.24. Celda de intercambio protónico.

El agua se introduce en el ánodo donde se separa en protones y oxígeno. Los protones atraviesan la membrana en dirección al cátodo donde se combinan con los electrones del circuito externo para formar hidrógeno gaseoso.

El oxígeno que no ha reaccionado permanece en el agua. No se necesita unidad de separación.

Este tipo de electrolizadores tienen bajas resistencias iónicas y, por lo tanto, pueden alcanzarse densidades de corriente por encima de 1600 mA/cm^2 mientras se mantienen sus eficiencias en el rango 55-70%. Además pueden ser sometidos a presiones diferenciales, lo cual permite una mayor presión y pureza en el hidrógeno generado.

Los electrolizadores de intercambio protónico han despertado un gran interés para su aplicación con renovables debido a que pueden trabajar en regímenes de alimentación de hasta solo un 5% de su capacidad nominal, lo que para fuentes variables como son la mayoría de renovables es una gran ventaja.

Sin embargo, el uso de metales nobles, basados principalmente en platino y una tecnología y unos procesos de fabricación todavía inmaduros hacen de su precio actual su principal desventaja. Los dispositivos comerciales actuales alcanzan niveles de producción menores que los alcalinos. Mientras que los alcalinos presentan niveles de producción de hasta $60 \text{ Nm}^3/\text{h}$, e incluso la posibilidad de mayores tamaños en construcción bajo pedido, las capacidades máximas actuales para electrolizadores de intercambio protónico son de $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

3.3.2.3. Electrolizadores de óxido sólido

Se trata de electrolizadores de alta temperatura que aprovechando esa ventaja termodinámica consumen menos energía eléctrica aunque más calor por lo que es una tecnología destinada a aplicaciones con acceso a fuentes de energía térmica de alta temperatura.

Los electrolizadores de óxido sólido utilizan como electrólito un material cerámico sólido que aunque sus costes son elevados evita los problemas de corrosión (que se acrecientan con las altas temperaturas) de los otros electrolizadores. Suelen ser óxidos metálicos no porosos de circonio e itrio (ZrO_2 - Y_2O_3) y conductores de iones oxígeno a 750-1 000 °C.

Un electrolizador de óxido sólido opera de la misma forma que un alcalino: el oxígeno viaja a través del electrólito mientras que el hidrógeno permanece en la corriente sin reaccionar.

En los electrolizadores de alta temperatura la eficiencia depende de la temperatura y de la fuente de calor. Si se calcula la eficiencia solo en función del consumo eléctrico, se pueden alcanzar eficiencias del 85-90%. Si se incorpora el consumo térmico, la eficiencia cae significativamente. Por ejemplo, un electrolizador de óxido sólido funcionando a partir de reactores avanzados de alta temperatura es capaz de alcanzar hasta un 60% de rendimiento. Además de utilizar la combustión convencional o la energía nuclear como fuentes de alta temperatura, la energía solar de concentración puede proporcionar mayores eficiencias.

Como resumen, la tabla 3.8 recoge las características más relevantes de los tres tipos de electrolizadores.

| | <i>Alcalino</i> | <i>PEM</i> | <i>Óxido sólido</i> |
|---------------------------|---|--|--|
| Presión de trabajo | 1-30 bar | < 200 bar | |
| Temperatura de trabajo | < 100 °C (50-80 °C) | 60-80 °C | 700-1 000 °C |
| I, V | 0,3 A·cm ² a 1,7-1,8 V (a P y T elevadas 1,5-1,7 V a 0,3 A·cm ²) | 700 m A·cm ² a 1,7-1,9 V | 1,07 V a 0,3 |
| Eficiencia | 4-6 kWh/Nm ³ de H ₂ | 4,1-6 kWh/Nm ³ de H ₂ | < 3,54 kWh/Nm ³ de H ₂ |
| Pureza del H ₂ | 99,8% de H ₂ y 99,2% de O ₂ sin purificador | 99,999% de H ₂ sin purificador | |
| Disponibilidad comercial | Plena | Inmediata | A medio plazo |

TABLA 3.8. Resumen de las características de los electrolizadores.

Si la electricidad consumida en la producción de hidrógeno por electrólisis del agua es obtenida mediante procesos termoeléctricos convencionales, el hidrógeno sí que genera contaminantes con la salvedad de que sus emisiones han sido trasladadas a aguas arriba. Por otro lado, desde la perspectiva del ahorro de energía, toda

transformación energética produce pérdidas por lo que siempre será más eficiente utilizar la energía de los combustibles fósiles para producir electricidad directamente que para electrolizar el agua. Adicionalmente, producir electricidad a partir de combustibles fósiles y luego consumirla para electrolizar agua cuesta de tres a cinco veces más que obtener hidrógeno directamente del reformado de dicho combustible.

No obstante, la electrólisis se presenta como la mejor opción para producir hidrógeno de alta pureza de forma sostenible ya que es un proceso que no necesita depender de los combustibles fósiles y es aplicable tanto a pequeña escala como a gran escala.

3.3.3. Hidrógeno a partir de electricidad renovable

A la hora de evaluar los beneficios de la producción de hidrógeno mediante electrólisis es necesario tener en cuenta el origen de la electricidad utilizada, incluyendo sus costes y eficiencia así como las emisiones generadas.

Por ello el proceso más prometedor para la producción electrolítica de hidrógeno a gran escala y en un escenario sostenible pasa por utilizar electricidad de origen renovable.

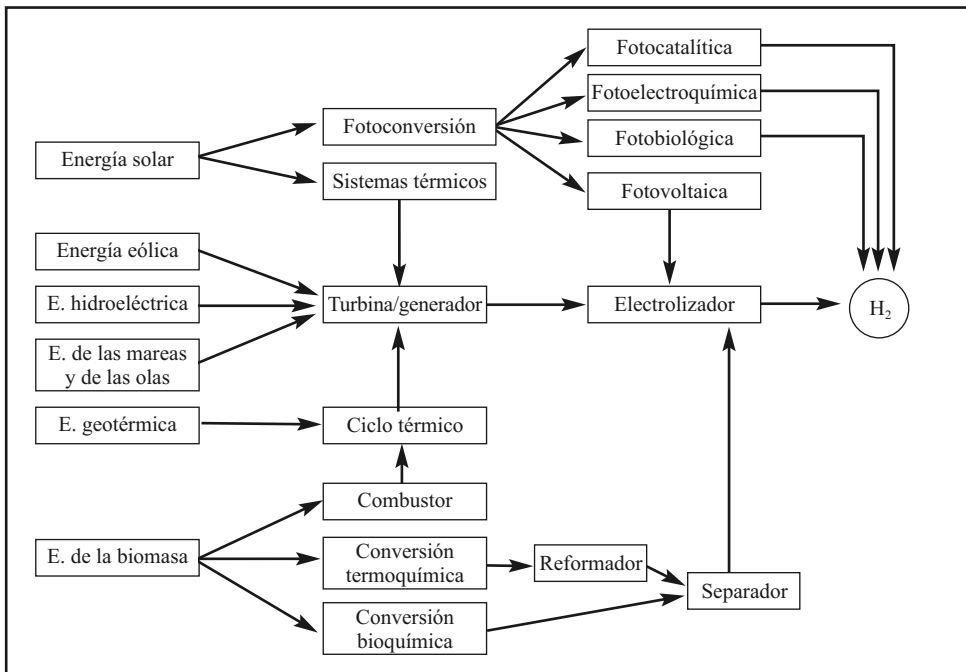


FIGURA 3.25. Posibilidades para la producción de hidrógeno electrolítico a partir de fuentes renovables.

Los actuales electrolizadores operan en un amplio rango de potencias e incluso a cargas parciales siendo potencialmente aptos para aprovechar los excedentes de electricidad y junto con las pilas de combustible ajustar mejor la disponibilidad de recursos a la operación del sistema eléctrico y a las necesidades del mercado.

El hidrógeno es una buena opción para el almacenamiento de electricidad de fuentes renovables intermitentes y de carga variable como la eólica, la solar o la energía de los océanos.

La figura 3.25 esquematiza las posibles opciones para la producción de hidrógeno electrolítico con renovables.

3.3.3.1. Producción de hidrógeno mediante energía eólica

La producción de hidrógeno es especialmente interesante para el caso de la energía eólica que, siendo una tecnología madura que ha alcanzado costes de producción competitivos, sigue teniendo en su naturaleza aleatoria la principal limitación al incremento de la potencia instalada, limitación que podría ser solventada con unos adecuados sistemas de almacenamiento.

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

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

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

En la producción de hidrógeno a partir de energía eólica hay que considerar tres equipos fundamentales: los generadores eólicos, el electrolizador y la pila de combustible.

En el caso de instalaciones aisladas también se necesita una bancada de baterías para el almacenamiento a corto plazo de la electricidad generada tanto por el equipo renovable como por la pila de combustible y así poder mantener un flujo de

electricidad estable y constante para el consumo independientemente de las interrupciones del sistema.

A través de la generación eólica se alimenta simultáneamente un banco de baterías y la carga, a través del inversor, sobre las barras de corriente continua. El electrolizador se conecta a dichas barras cuando hay condiciones de exceso de energía, a través del control de un sistema de regulación controlado desde una CPU. La producción de hidrógeno del electrolizador es comprimida y almacenada, para ser utilizada como combustible en la pila en los momentos en que la generación eólica y la reserva de baterías disminuyan.

La figura 3.26 muestra el proceso de producción de hidrógeno a partir de la energía eólica. El sistema permite suministrar energía eléctrica a través de los aerogeneradores en condiciones normales de viento, o a través de la reserva de hidrógeno cuando hay calmas prolongadas.

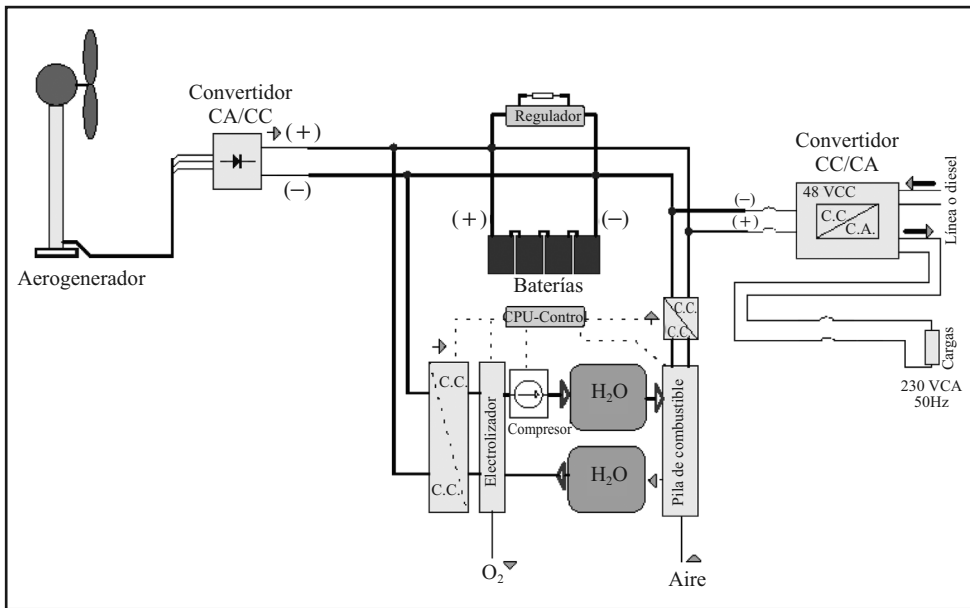


FIGURA 3.26. Proceso de producción de hidrógeno a partir de energía eólica. Fuente: UNPA, Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Grupo H2.

Los aerogeneradores producen tensión alterna trifásica variable en magnitud y frecuencia, que posteriormente es rectificadada a corriente continua (CC) para ser inyectada a las barras de un banco de baterías, que se protege mediante un regulador de carga tipo *shunt*. La tensión continua de 24 o 48V es luego convertida nuevamente en alterna por medio de un inversor a valores de operación (220V, 50 Hz).

El exceso de potencia en momentos de fuerte viento, que se traduce en un aumento de la tensión de las baterías, se utiliza para alimentar el electrolizador. La mayoría de los electrolizadores tipo KOH pueden conectarse de forma directa a las barras del banco de baterías, si bien la conexión a través de un convertidor *switching* CC/CC permite optimizar la transferencia de potencia. Este electrolizador produce hidrógeno que es comprimido y almacenado en un tanque a presión. Los reguladores de batería tipo *shunt* se ajustan a un nivel de tensión superior al de entrada del electrolizador.

En momentos de ausencia de energía eólica, el sistema de control determina la puesta en marcha de la pila de combustible. La pila es alimentada con hidrógeno proveniente del tanque de almacenamiento, reduciendo previamente su presión.

La tensión producida por la pila es adaptada por otro convertidor CC/CC conmutado, con objeto de optimizar la transferencia de potencia, al nivel de tensión del banco de baterías, y desde allí la energía llega a las cargas a través del inversor. El agua producida en la pila en forma de vapor, es condensada para luego ser utilizada como alimentación del electrolizador.

Todo el sistema se controla a través de una CPU. En dicha unidad se conjugan el registro de las variables de operación, con fines de análisis y evaluación, con la adquisición en tiempo real de los parámetros de control, que permite la toma de decisiones a través de secuencias lógicas programadas. Asimismo un enlace por módem puede permitir la monitorización *on-line* de la instalación y la descarga de datos del sistema.

El inversor puede configurarse para conmutación automática, es decir, para que normalmente funcione con entrada desde la red (grupo electrógeno) y *backup* a través del banco de baterías, o para funcionamiento autónomo, es decir, con energía procedente del viento o de la reserva de hidrógeno.

3.3.3.2. Producción de hidrógeno mediante energía fotovoltaica

La electricidad de origen fotovoltaico es más ventajosa para una generación distribuida ya que el recurso solar es el más deslocalizado de todos los recursos renovables.

A pesar de estas ventajas evidentes, el alto precio de los módulos fotovoltaicos actuales sitúa a la unión fotovoltaica-hidrógeno como la más cara de las opciones de generación de hidrógeno a partir de renovables. Con las actuales eficiencias energéticas de los electrolizadores, la eficiencia energética global del sistema sería tan solo de un 8-14% en el caso de células de silicio, pudiendo llegar a 25-30% con células y electrolizadores más avanzados.

En el caso de sistemas solares de concentración, las elevadas temperaturas que se alcanzan (de hasta 2 500 °C) permiten utilizar electrolizadores de alta temperatura de forma que el rendimiento de la producción de hidrógeno puede alcanzar eficiencias de hasta 60-70%.

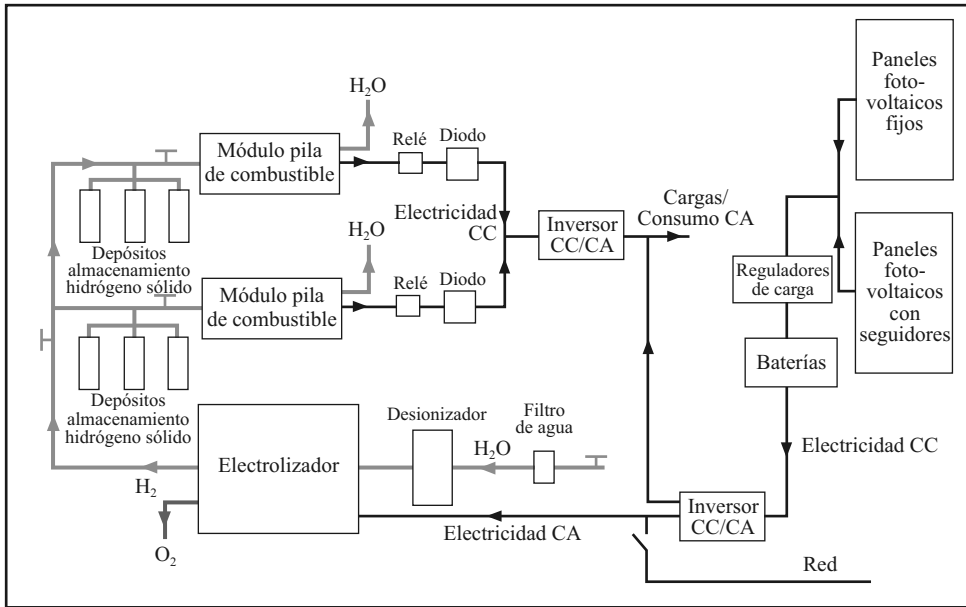


FIGURA 3.27. Esquema de una instalación fotovoltaica-hidrógeno.

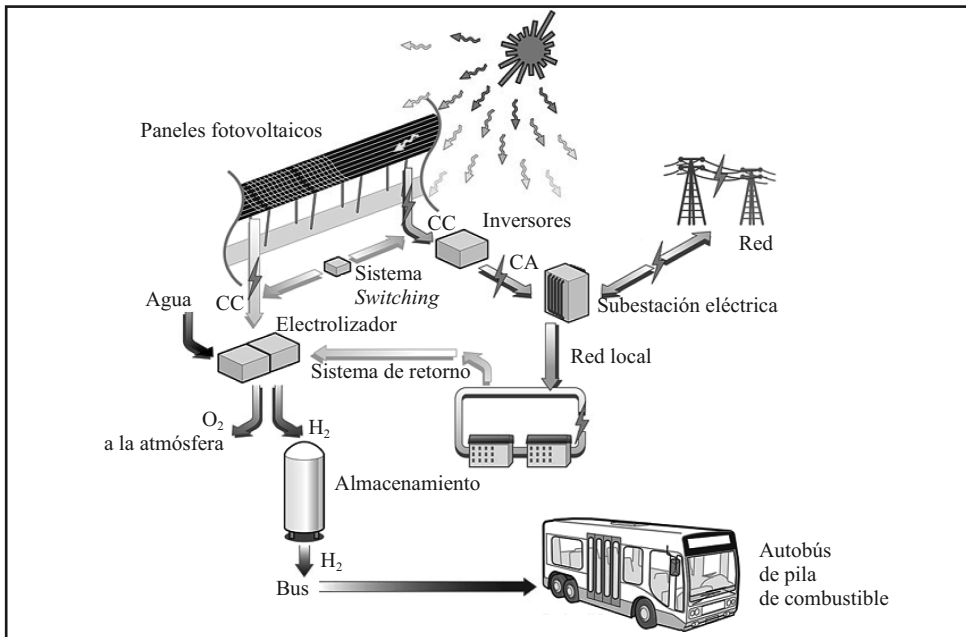


FIGURA 3.28. Esquema de una instalación solar concentrada-hidrógeno. Fuente: Adaptado de Universidad de Cambridge.

4. Almacenamiento del hidrógeno

4.1. Introducción

El hidrógeno es un combustible con una elevada densidad de energía gravimétrica, pero presenta una baja densidad de energía volumétrica con respecto a otros combustibles. Esto tiene como resultado que, por unidad de volumen, el hidrógeno almacena menor cantidad de energía que otros vectores energéticos como, por ejemplo, el gas natural o la gasolina. Como consecuencia, para proveer de energía a procesos de alta demanda se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno.

Este problema es especialmente significativo en su aplicación al sector transporte.

Por todo ello, la investigación sobre almacenamiento de hidrógeno es en estos momentos muy intensa con el objeto de encontrar sistemas que permitan almacenar la mayor cantidad de hidrógeno posible en el menor volumen.

Las soluciones que se proponen son varias:

- Comprimir el hidrógeno.
- Transformar el hidrógeno a estado líquido.
- Hacer que el hidrógeno forme parte de un compuesto sólido.

En cualquier caso no debe olvidarse que el hidrógeno es el gas menos denso y la sustancia con el segundo punto de ebullición más bajo de todas las que se conocen, lo que convierte su almacenamiento en un verdadero reto.

Independientemente del modo de almacenamiento (gas comprimido, líquido o sólido), un determinado volumen de hidrógeno sigue conteniendo menos energía que el mismo volumen de otro combustible con el consiguiente impacto sobre el tamaño de los sistemas de almacenamiento. Así, por ejemplo, para satisfacer las necesidades energéticas de un vehículo de hidrógeno sería necesario contar con un depósito considerablemente mayor que si se tratara de uno de gasolina. Si el vehículo incorporara una pila de combustible con un rendimiento superior al de un motor de combustión interna, se necesitaría menos cantidad de combustible lo que compensaría ligeramente el incremento del tamaño del tanque.

Finalmente, la ventaja que la alta densidad energética con respecto a unidad de masa del hidrógeno supone, es decir, la carga de combustible va a pesar menos, se ve menoscabada por el sobrepeso del propio depósito y del equipamiento asociado.

La figura 4.1 representa el volumen y el peso de diferentes sistemas de almacenamiento de combustible para un vehículo comparándose las tres posibilidades para el hidrógeno frente a depósitos de gasolina, depósitos de metanol y baterías. Se consideran 1 044 500 kJ de energía almacenada lo que equivale a 32 l de gasolina.

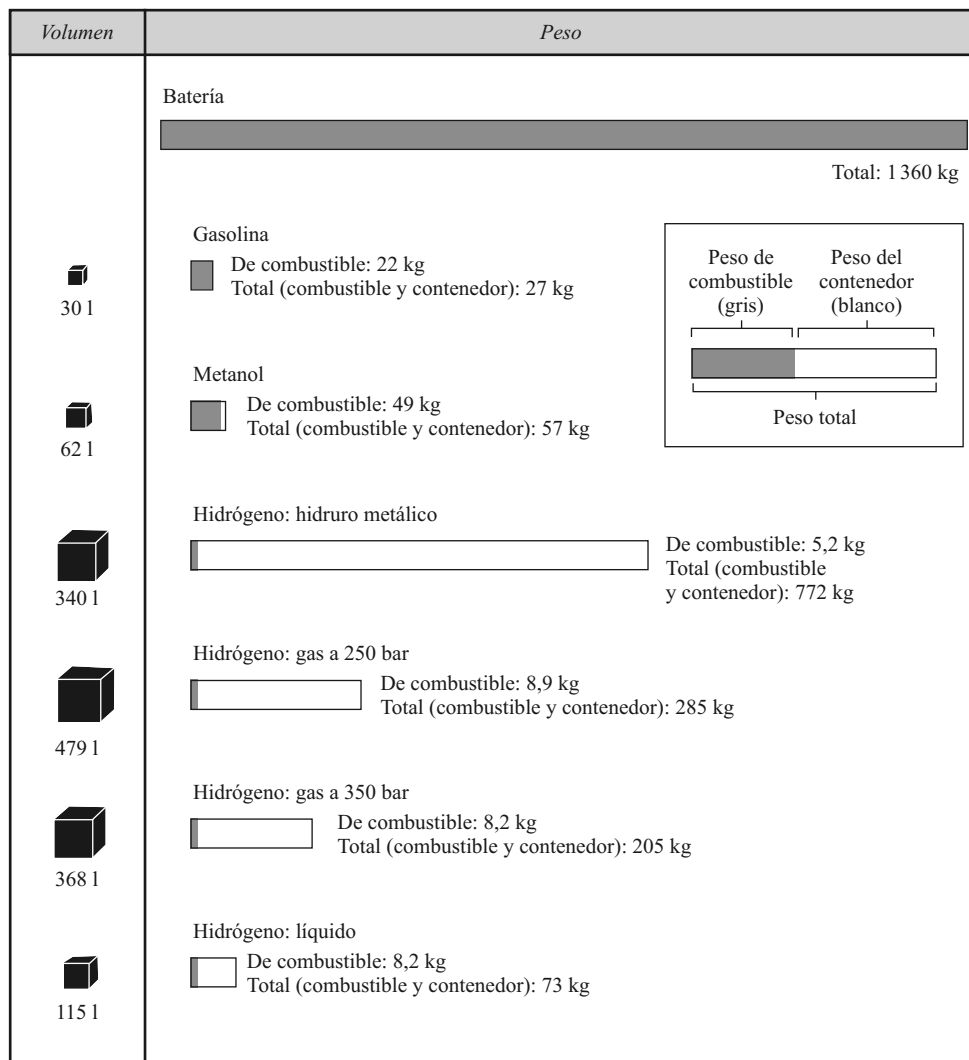


FIGURA 4.1. Comparativa del volumen de almacenamiento y el peso de diferentes combustibles (1044500 kJ de energía almacenada).

Es interesante observar cómo el sistema más óptimo de almacenar hidrógeno es en forma de hidrocarburos, concretamente en forma de metanol, aunque se requieren sistemas adicionales para su extracción. De hecho se está llevando a la práctica la acumulación del hidrógeno mediante su síntesis en productos como el metanol (o biometanol), lo cual permite almacenarlo en forma líquida para su utilización como combustible.

4.2. Almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado

El almacenamiento del hidrógeno en forma de gas presurizado es el método más habitual y el más desarrollado ya que aprovecha el efecto que su compresión tiene sobre el volumen del gas.

No obstante, comprimir hidrógeno supone un considerable consumo de energía mayor cuanto mayor es la presión final. La energía necesaria depende del proceso termodinámico de compresión.

La mayoría de los compresores operan en referencia a una curva politrópica, tal que la presión y el volumen del gas se encuentran relacionados en cada momento según la siguiente expresión:

$$p \cdot V^n = \text{constante}$$

Si el proceso de compresión fuera isoterma, el índice politrópico n sería igual a la unidad y el trabajo W necesario para comprimir isotérmicamente con un volumen específico inicial V_0 desde una presión inicial p_0 a una presión final p_1 se calcularía como:

$$W = p_0 V_0 \ln (p_1 / p_0)$$

Mientras que si la compresión fuera isoentrópica (adiabática y reversible), la ecuación tomaría la siguiente forma:

$$W = [\gamma / (\gamma - 1)] p_0 V_0 [(p_1 / p_0)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1]$$

siendo γ el coeficiente adiabático que se calcula a partir de los calores específicos a presión (C_p) y volumen (C_v) constante:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

| | |
|---|--------------|
| <i>Calor específico a presión constante</i> | 14,33 J/kg K |
| <i>Calor específico a volumen constante</i> | 10,12 J/kg K |

TABLA 4.1. Calores específicos del hidrógeno.

En la figura 4.2 se representan gráficamente los tres procesos de compresión y se puede observar cómo el menor trabajo de compresión tiene lugar en los procesos isotermos.

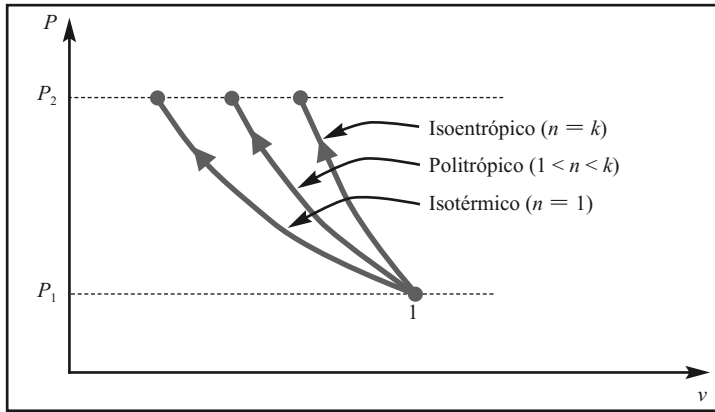


FIGURA 4.2. Diagrama P-v de diferentes procesos de compresión.

La energía de compresión es variable y no solo depende de la presión final sino también de la tecnología empleada.

La tabla 4.2 muestra la eficiencia adiabática de los compresores más habituales:

| | <i>Eficiencia adiabática (%)</i> |
|-------------------------|----------------------------------|
| Desplazamiento positivo | 75-82 |
| Centrífugo | 79-87 |
| Axial | 80-91 |

TABLA 4.2. Eficiencia adiabática de diferentes compresores.

Una forma útil de valorar el coste de la energía necesaria para la compresión es expresarla en forma de porcentaje sobre la energía total contenida en el hidrógeno que se almacena.

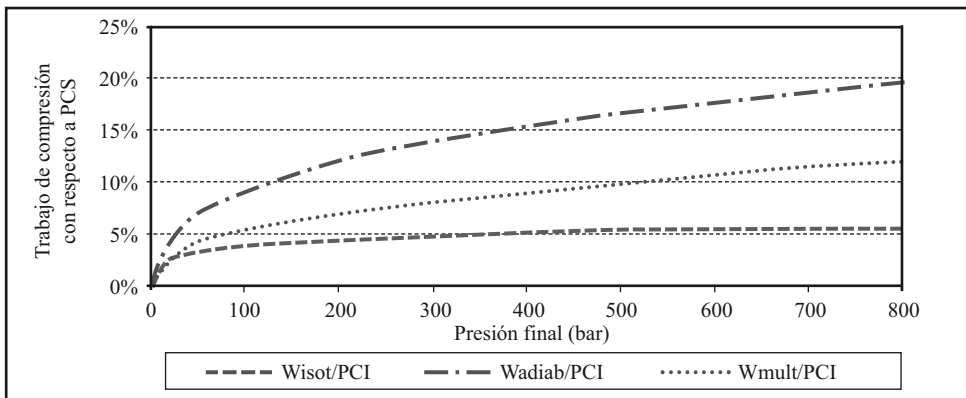


FIGURA 4.3. Energía necesaria para la compresión del hidrógeno gaseoso en un compresor multietapas (Wmult) comparada con la compresión isoterma (Wisot) y adiabática (Wadiab).

Como se representa en la figura 4.3, el consumo de energía de un compresor de hidrógeno multietapas es intermedio al de los límites teóricos de un proceso de compresión isotérmico y de uno adiabático.

Para comprimir 1 kg de hidrógeno desde la presión atmosférica con un compresor multietapas se requiere entre 10 y 17 MJ para elevar la presión a 200 y 800 bar, respectivamente. Equivale entre el 8 y el 13% del poder calorífico superior del hidrógeno. El metano se puede comprimir con un consumo de energía hasta siete veces inferior.

Una vez presurizado, el hidrógeno se almacena en depósitos cilíndricos similares a los utilizados con el gas natural comprimido. La mayoría de estos depósitos constan de una estructura cilíndrica con casquetes esféricos en los extremos. En cada casquete hay aberturas que permiten el flujo saliente o entrante del gas y válvulas para el control de dicho flujo. En uno de los extremos se incorpora un dispositivo más sofisticado que incluye una válvula solenoide, una válvula de exceso de flujo, una válvula de aislamiento manual, una válvula de verificación y un dispositivo de descompresión con orificio de venteo.



FIGURA 4.4. Botellas para el almacenamiento de hidrógeno comprimido.

Estos depósitos se fabrican con materiales de alta resistencia para asegurar su durabilidad.

Sin embargo, su diseño no está totalmente optimizado: tienen un gran volumen y presentan todavía problemas de seguridad. Dados los problemas que implica la utilización de hidrógeno a presiones tan elevadas, los requerimientos del depósito, desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, deben ser muy estrictos. Los depósitos, por tanto, deben ser ligeros y muy resistentes. Por ello, los prototipos actuales se construyen con materiales compuestos de fibras de vidrio, fibras de carbono y aluminio y, según dicha composición, se clasifican en los cuatro tipos que se resumen en la tabla 4.3:

| Tipo | | % metal/ % composite | Peso/capacidad del depósito (kg/l) | Presión (bar) |
|--------|--|-------------------------|--|------------------|
| Tipo 1 | Un cilindro hecho totalmente de acero o de aluminio | 100 / 0 | 1-1,5 | 200 |
| Tipo 2 | Depósitos de aluminio o material metálico inoxidable embobinado solo circunferencialmente con fibra de carbono | 55 / 45 | 0,65-1,3 | 350 |
| Tipo 3 | Depósitos de aluminio o material metálico inoxidable totalmente embobinado con fibra de carbono | 20 / 80 | 0,3-0,45 | 350 |
| Tipo 4 | Depósitos de polímero (por ejemplo, polietileno de alta densidad) totalmente embobinado con fibra de carbono | 0 / 100 | 0,3-0,45 | 700 |

TABLA 4.3. Tipos de depósitos para el almacenamiento de hidrógeno gaseoso a presión.

A pesar de que el precio de los materiales compuestos es de 5 veces el del acero, su uso en la fabricación de los depósitos permite aumentar la densidad energética del 4% al 9%, aumentar la presión de trabajo, evitar fragilización del acero y sobre todo disminuir el peso total del sistema.

Si bien el peso exacto de los depósitos depende del fabricante a título orientativo, un depósito de Tipo 1 de 100 l de capacidad pesa unos 100 kg, uno de Tipo 2 pesa aproximadamente 65 kg y uno de Tipo 3 alrededor de 30 kg. Esta es la principal razón por la que los depósitos de Tipo 3 son actualmente los más utilizados en las aplicaciones móviles de hidrógeno.

La alta resistencia de los cilindros de Tipo 3 se debe a su proceso de fabricación mediante el embobinado del material compuesto alrededor de la capa interior metálica como puede verse en la figura 4.5. Este material compuesto consiste en fibras de alta resistencia (normalmente fibras de carbono) que se disponen sobre el cilindro formando un envoltorio de varias capas que se mantienen unidas gracias a una resina de tipo epoxi.

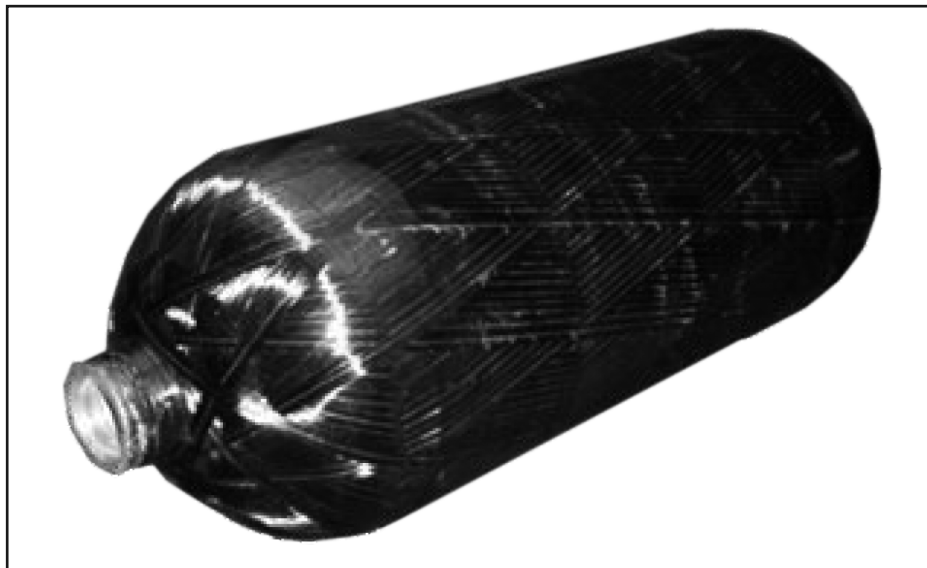


FIGURA 4.5. Embobinado del material compuesto en la fabricación de cilindros para el almacenamiento del hidrógeno.

Las altas temperaturas tanto del ambiente externo como las resultantes de la compresión durante el repostaje, pueden elevar las presiones de almacenamiento en un 10% o más. Cualquier gas almacenado a estas altas presiones es extremadamente peligroso y es capaz de liberar una corriente de gas con fuerza explosiva o impulsar pequeños proyectiles como si fueran balas. Un cilindro incontrolado puede convertirse en un cohete si el gas es repentinamente liberado a través de una pequeña abertura.

A pesar de este peligro los depósitos tienen un historial de seguridad excelente. Durante su fabricación, cada cilindro es sometido a pruebas de hidrostática y de fugas.

La principal limitación de este tipo de almacenamiento es el gran volumen ocupado y el peso del equipo. Como se deduce de los datos de la figura 4.1, un sistema de almacenamiento de hidrógeno gaseoso a una presión de 250 bar pesa casi cuatro veces y ocupa más de cuatro veces el espacio de un sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido. En comparación con la gasolina, es 10 veces mayor en peso y 15 veces en volumen.

El aumento de la presión del gas reduce el volumen de almacenamiento necesario pero requiere de depósitos más robustos. No obstante, la relación entre el peso total del sistema y el volumen de hidrógeno apenas cambia.

Este exceso del volumen supone un gran inconveniente cuando el espacio disponible es limitado concretamente en aplicaciones móviles. Por ejemplo, para reemplazar el depósito de diesel de un autobús, se necesitaría cubrir con tanques de hidrógeno aproximadamente el 50% de su techo.

No obstante, el tiempo de recarga no es un problema en este tipo de dispositivos, sin embargo, debe ser controlado y regulado para evitar un posible aumento de temperatura debido a un llenado demasiado rápido.

4.3. Almacenamiento de hidrógeno líquido

El hidrógeno líquido presenta una densidad gravimétrica y energética muy superior a la del hidrógeno en estado gaseoso.

Así, con la licuefacción del hidrógeno se logra una reducción de volumen mayor que en la compresión superándose la mayoría de los problemas relacionados con el peso y el tamaño de los sistemas de almacenamiento de gas.

Sin embargo, el hidrógeno líquido solo existe por debajo de -240 °C y alcanzar temperaturas criogénicas incorpora bastante complejidad al proceso.

El proceso de licuefacción más sencillo es el ciclo Linde o ciclo de expansión de Joule-Thomson y consta de cuatro etapas:

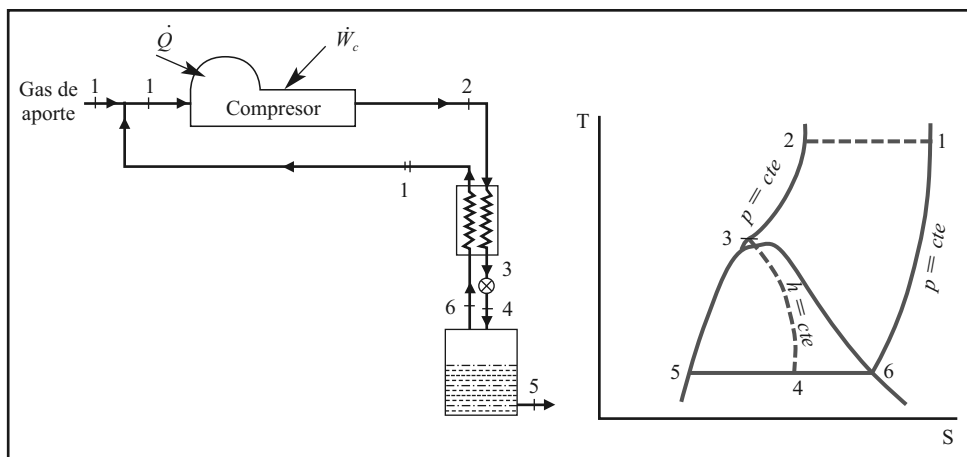


FIGURA 4.6. Esquema y diagrama TS del ciclo Linde.

1. El gas atraviesa un compresor donde aumenta su presión a temperatura ambiente.
2. El gas se enfría en un intercambiador de calor hasta la temperatura del nitrógeno líquido (-195 °C).

3. El gas se hace pasar por una válvula de estrangulación y, al expandirse a entalpía constante, se genera hidrógeno líquido que se extrae del ciclo.
4. El gas remanente se recircula y se calienta en el mismo intercambiador de calor a contracorriente antes de entrar de nuevo al compresor.

La energía que se consume en la licuefacción del hidrógeno es en torno al 30-40% del PCI del hidrógeno. Una vez en estado líquido, el hidrógeno tiene un manejo bastante sencillo. Claramente, para optimizar la inversión de energía de la licuefacción, es prudente almacenar y utilizar el hidrógeno directamente como un líquido siempre que sea posible.

El almacenamiento del hidrógeno líquido a tan bajas temperaturas se realiza en depósitos aislados mediante vacío llamados Dewar o bien en tanques de doble capa que contienen otro fluido criogénico intermedio como, por ejemplo, nitrógeno líquido. En cualquier caso se debe minimizar cualquier transferencia de calor entre el hidrógeno líquido contenido y el entorno.

A menudo los tanques para el almacenamiento estacionario de hidrógeno líquido son esféricos, ya que esta geometría ofrece la mínima superficie para un volumen determinado y, por lo tanto, una menor área de transferencia de calor del ambiente hacia el tanque.

La figura 4.7 muestra las partes principales de un depósito típico para el almacenamiento de hidrógeno líquido.

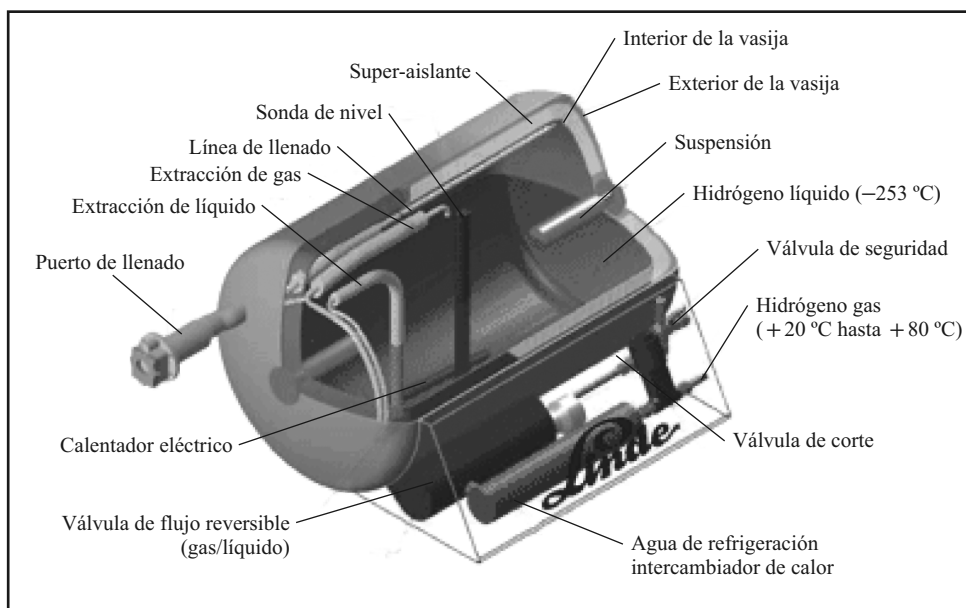


FIGURA 4.7. Tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido. Fuente: <www.linde.com>.

El armazón es un cuerpo con más de 2 mm de espesor de acero inoxidable o de una aleación de aluminio de alta resistencia a la corrosión. Como aislamiento térmico existe una cámara en cuyo interior se disponen hojas de aluminio o polímero de aluminio separadas por fibra de vidrio o polímeros a la que se le realiza el vacío a una presión por debajo de 0,01 Pa. En ocasiones, esta cámara está rellena de nitrógeno líquido. El interior está fabricado con materiales de baja conductividad térmica como, por ejemplo, fibras de plástico reforzadas con carbón o vidrio.

No obstante, es imposible almacenar hidrógeno en forma líquida indefinidamente. Incluso el mejor aislamiento no impide que se transfiera algo de calor desde el ambiente, provocando la evaporación de parte del hidrógeno y el aumento de la presión del tanque.

Los tanques tienen una capacidad máxima de sobrepresión de aproximadamente 5 bar de forma que si no se consume el hidrógeno tan rápido como vaporiza, la presión supera el nivel de seguridad abriéndose una válvula de alivio a través de la que se ventea. En general, los tanques están diseñados para unas tasas de ventilación en torno a un 3% por día. Esta situación no solo conduce a la pérdida directa de combustible utilizable sino que además supone un riesgo por inflamabilidad si el escape se produce en un espacio cerrado. Por esta razón, los locales en los que se almacena hidrógeno deben estar provistos de sistemas de seguridad que impidan la acumulación de gases, además de sistemas contraincendios.

Aunque los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido eliminan el peligro asociado con las altas presiones del hidrógeno comprimido, conllevan ciertos riesgos relacionados con las bajas temperaturas. Uno de ellos es el riesgo de quemaduras por frío por contacto con el hidrógeno líquido, sus vapores y las superficies de los depósitos. Además, el acero al carbono, sometido a temperaturas por debajo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ directa o indirectamente, se fragiliza siendo más sensible a las fracturas. Por último, si las superficies de tuberías y depósitos no están bien aisladas el aire del ambiente puede condensar sobre ellas generando una alta concentración de oxígeno que supone un elevado riesgo de incendio o explosión si cae sobre un material combustible.

El proceso de recarga de los tanques criogénicos no es un problema en sí; sin embargo, se necesita que las líneas estén termostalizadas, y por lo tanto la necesidad de sistemas de refrigeración y compresores hacen que el proceso global sea más complicado que el almacenamiento de hidrógeno comprimido. No obstante, el almacenamiento criogénico comparado con el almacenamiento de gas comprimido presenta la ventaja de que la presión de trabajo es relativamente baja, y además los volúmenes requeridos para almacenar la misma cantidad de hidrógeno son mucho menores.

Aún así los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido pueden ser de cuatro a diez veces más grandes y pesados que un depósito equivalente de gasolina.

4.4. Almacenamiento del hidrógeno sólido

Se utiliza esta denominación, quizás poco ortodoxa, para los sistemas de almacenamiento en los que el hidrógeno gaseoso pasa a formar parte de la composición molecular de un compuesto sólido bien por reacción y adsorción, como en el caso de los hidruros metálicos, bien únicamente por adsorción como en los compuestos orgánicos.

Los sistemas de almacenamiento por hidruros metálicos se basan en el principio de que ciertos metales en condiciones de alta presión y temperaturas moderadas absorben hidrógeno gaseoso formando hidruros metálicos. Cuando estos hidruros metálicos se calientan a baja presión se libera el hidrógeno. En resumen, estos metales absorben y expelen hidrógeno como si fueran esponjas.

Las ventajas de los sistemas de almacenamiento por hidruros metálicos giran en torno a que el hidrógeno se convierte en parte de la estructura química del metal por sí mismo y, por lo tanto, no requieren de altas presiones o de temperaturas criogénicas para funcionar. Puesto que el hidrógeno es liberado desde el hidruro a bajas presiones, este tipo de almacenamiento es intrínsecamente el más seguro de todos.

Existen muchas clases de hidruros metálicos aunque todos se basan en aleaciones metálicas de magnesio, níquel, hierro y titanio. En general, los hidruros metálicos se dividen entre los de alta y baja temperatura de desorción.

Los hidruros de alta temperatura son menos caros y almacenan más hidrógeno que los hidruros de baja temperatura, pero requieren gran cantidad de calor con el fin de liberar el hidrógeno.

En el caso de un vehículo, por ejemplo, para los hidruros de baja temperatura es suficiente el calor desprendido por el motor mientras que los de alta temperatura requieren de una fuente externa de calor.

Por el contrario, las bajas temperaturas de desorción de algunos hidruros pueden ser un problema ya que el gas se libera demasiado fácilmente en condiciones ambientales. Para solucionar este problema, los hidruros de baja temperatura deben ser presurizados lo que aumenta la complejidad del proceso.

En ocasiones, se utilizan mezclas de hidruros de baja y alta temperatura para mantener algunas de las ventajas inherentes a cada tipo y reducir los inconvenientes.

La tabla 4.4 resume las principales características de los hidruros metálicos más típicos.

| Tipo de hidruro | Metal | Hidruros | Estructura | Capacidad gravimétrica (% en masa) | Condiciones de desorción P_{exp} , T |
|------------------|--------------------|------------------------------------|------------|------------------------------------|--|
| AB ₅ | LaNi ₅ | LaNi ₅ H ₆ | Hexagonal | 1,4 | 2 bar, 25 °C |
| AB ₃ | CaNi ₃ | CaNi ₃ H _{4,4} | Hexagonal | 1,8 | 0,5 bar, 25 °C |
| AB ₂ | ZrV ₂ | ZrV ₂ H _{5,5} | Hexagonal | 3,0 | 10-8 bar, 50 °C |
| AB | TiFe | Ti FeH _{1,8} | Cúbica | 1,9 | 5 bar, 30 °C |
| A ₂ B | Mg ₂ Ni | MgNiH ₄ | Cúbica | 3,6 | 1 bar, 282 °C |
| Solución sólida | Ti-V | Ti-V-H ₄ | Cúbica | 2,6 | 1 bar, 25 °C |
| Elemental | Mg | MgH ₂ | Hexagonal | 7,6 | 1 bar, 300 °C |

TABLA 4.4. Estructura y propiedades de algunos de los hidruros más estudiados como sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

Además de la temperatura a la que se libera el hidrógeno, otro aspecto crítico es el peso del sistema. Incluso los mejores hidruros metálicos contienen solo un 8% de hidrógeno en peso y, por lo tanto, tienden a ser pesados y costosos: hasta 30 veces más pesados y 10 veces más grandes que un depósito de gasolina.

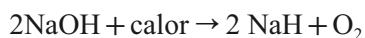
Una limitación de los sistemas de almacenamiento por hidruros metálicos es que deben cargarse con hidrógeno de alta pureza o, por el contrario, se contaminarían con la correspondiente pérdida de capacidad. En este sentido, el oxígeno y el agua son los principales competidores del hidrógeno puesto que se adsorben químicamente sobre la superficie de los metales impidiendo el posterior enlace químico con el hidrógeno. La capacidad de almacenamiento perdida por dicha contaminación puede ser reactivada en cierta medida con calor.

Otro problema asociado con los hidruros metálicos se refiere a su estructura. Los hidruros metálicos normalmente se producen en forma de granos o de polvo para aumentar la superficie disponible para el almacenamiento del gas. Este material particulado es muy sensible al desgaste, lo que reduce su rendimiento además de poder ocasionar el taponamiento de conductos y en el peor de los casos de los sistemas de seguridad.

Una variación que ofrece algunas ventajas sobre los hidruros anteriores implica el uso de compuestos peletizados de sodio, potasio o litio. Estos hidruros alcalinotérreos reaccionan con el agua para liberar hidrógeno sin necesidad de un aporte de calor en el proceso de desorción.

El proceso más desarrollado comercialmente implica el uso de hidróxido de sodio (NaOH) altamente disponible ya que es un residuo de ciertas industrias (papel, pintura, textil, plástico, petróleo, etc.).

Al aportar calor para la adsorción del hidrógeno, el hidróxido sódico libera el oxígeno según la siguiente reacción:



A continuación, el hidruro de sodio es peletizado mediante un proceso similar al que utiliza para fabricar briquetas de carbón vegetal y cubierto con un revestimiento impermeable. De esta forma, el sodio es no volátil y puede transportarse fácilmente. Para liberar el hidrógeno, los pelets se cortan a la medida necesaria y se sumergen en agua teniendo lugar la siguiente reacción:



Esta reacción es rápida y produce hidrógeno a una presión de 8,6 a 10,3 bar. El hidróxido de sodio resultante y disuelto puede ser reutilizado.

Este proceso comparte las ventajas con los hidruros convencionales ya que no requieren altas presiones o temperaturas criogénicas para la operación. Tiene la ventaja añadida de que tampoco necesitan el aporte de calor para liberar el hidrógeno, lo que evita la contaminación y problemas estructurales y pueden ser manejados con relativa facilidad.

Al igual que el resto de los hidruros, los hidruros de sodio son pesados y tienen una densidad energética comparable a la de los hidruros de alta temperatura. Las principales desventajas son las complicaciones mecánicas relacionadas con el corte de los pelets en forma controlada y la problemática relacionada con la recuperación de materiales como son los residuos de hidróxido de sodio y los recubrimientos plásticos utilizados.

Los sistemas de hidruros metálicos son interesantes para la generación de hidrógeno y su almacenamiento en una sola etapa.

De la misma forma que el hidrógeno obtenido por electrólisis, el hidrógeno almacenado en el hidruro de sodio es un vector energético, no una fuente de energía, ya que el hidróxido de sodio de origen está en un estado de baja energía y debe ser «cargado» a través de la adición de energía térmica. Este proceso es solo medioambientalmente respetuoso si se utilizan las renovables como fuente energética. Como en el proceso de la electrólisis, también se consume agua durante la liberación del hidrógeno.

4.5. Comparativa de los distintos sistemas de almacenamiento

Como ha quedado patente en los apartados anteriores, cuando se comparan las distintas tecnologías de almacenamiento disponibles no es suficiente cuantificar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a partir del porcentaje en masa que es capaz de almacenar.

En el caso de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de un material, este porcentaje suele referirse a la masa de hidrógeno almacenado dividido por la masa del hidrógeno almacenado más el material que lo almacena. Sin embargo, los datos de capacidad de almacenamiento de hidrógeno de un sistema representan la masa de hidró-

geno almacenado dividido por la cantidad resultante de sumar la masa del hidrógeno, del material que lo almacena, y del recipiente de almacenamiento. Lógicamente en este último caso los valores de capacidad de almacenamiento son mucho menores.

Otro parámetro interesante, sobre todo en aplicaciones móviles y portátiles, es la capacidad volumétrica, es decir, la masa de hidrógeno almacenado por unidad de volumen, con la misma precaución acerca del volumen de referencia considerado.

Por otro lado, además de la capacidad gravimétrica y volumétrica de los sistemas de almacenamiento, hay que tener en cuenta el tiempo de llenado del tanque y los requisitos adicionales durante el llenado (control de temperatura y/o presión), la eficiencia energética tanto en la carga como en la descarga del hidrógeno, pérdidas por fugas, volumen necesario en el vehículo, capacidad de adaptarse a distintas formas y espacios, aspectos de seguridad, el coste económico, etc.

En la tabla 4.5 se presentan los parámetros más significativos de los distintos métodos de almacenamiento de hidrógeno disponibles.

| <i>Sistemas convencionales</i> | | | | <i>Sistemas avanzados</i> | | | | |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|---|--|---------------------------|--------------------------|------------------------------|
| <i>Interacciones químicas</i> | <i>No existen interacciones</i> | | | <i>Interacciones de distinto tipo con hidrógeno</i> | | | | |
| <i>Tecnología</i> | <i>Hidrógeno comprimido 350 bar</i> | <i>Hidrógeno comprimido 700 bar</i> | <i>Hidrógeno licuado</i> | <i>Hidruros metálicos de baja temperatura</i> | <i>Hidruros metálicos de alta T.^o (MgH₂)</i> | <i>Hidruros complejos</i> | <i>Hidruros químicos</i> | <i>Materiales de carbono</i> |
| Temperatura (°C) | Ambiente | Ambiente | -253 | <100 | 300 | Variable | Variable | -196/-123 |
| Presión (bar) | 350 | 700 | 1 | 1/10 | 1 | Variable | 1 | 3/10 |
| % masa H ₂ (material) | - | - | - | 2 | 7 | 8 | 7/36 | 5,2/9,8 |
| % masa H ₂ (material) | 5,7/6,3 | 4,5/5,7 | 5,3/6 | 1,6 | 5,5 | 3,5 | 7,7/36,7 | 6 |
| kg H ₂ l ⁻¹ (material) | 23 | 39,1 | 70,8 | 70 | 110 | 70 | 77 | 37,9/29,5 |
| kg H ₂ l ⁻¹ (sistema) | 21 | 35 | 36,6/48 | 60 | 47,6 | 56 | 42 | 30,3 |
| Eficiencia energética | 5,9 | 6,7 | 33/40 | 5,5 | 6 | 5,5 | 88 | 13 |
| Tiempo de llenado (kg min ⁻¹) | 1 | 1 | 1 | 0,3 | 0,87 | -0,3 | 1 | 0,009/5 |
| Coste del sistema (\$/kWh) | 12 | 16 | 6 | 12 | 16 | 16 | 6 | 100/60 |
| Seguridad (negativo) | alta presión | alta presión | temperaturas muy bajas | altas temperaturas | altas temperaturas | altamente reactivos | muy básicos | bajas temperaturas |

TABLA 4.5. Comparación de las tecnologías disponibles para el almacenamiento de hidrógeno. Fuente: Burke et ál., 2005.

Cabe destacar también los cortos tiempos de llenado para los materiales de carbono con respecto a las tecnologías más convencionales, factor muy importante para facilitar la distribución y suministro del combustible.

Otro aspecto muy importante en las distintas tecnologías de almacenamiento del hidrógeno es que, en función de las condiciones de carga y descarga del hidrógeno, el tanque donde se almacene el mismo deberá tener unas características u otras. La tabla 4.5 muestra una clara ventaja del almacenamiento de hidrógeno como líquido. El almacenamiento en un sólido poroso carbonoso representa una situación intermedia entre almacenar el hidrógeno licuado o comprimido. Si el hidrógeno se almacenara a 690 bar el volumen del tanque sería más pequeño (del orden del correspondiente al material carbonoso poroso) pero sería mucho más pesado. El factor determinante en el peso de los tanques es el grosor de la pared. En el caso de los tanques para hidrógeno líquido la pared debe aportar consistencia y resistencia estructural además de aislamiento térmico, lo cual complica bastante tanto la fabricación y mantenimiento de estos dispositivos como la posibilidad de adecuar las formas de los tanques al espacio disponible en los vehículos.

La figura 4.8 compara la densidad energética en volumen y en peso así como los costes de estos sistemas con los objetivos provisionales establecidos por el DOE (Departamento de Energía de los Estados Unidos) para el empleo de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos:

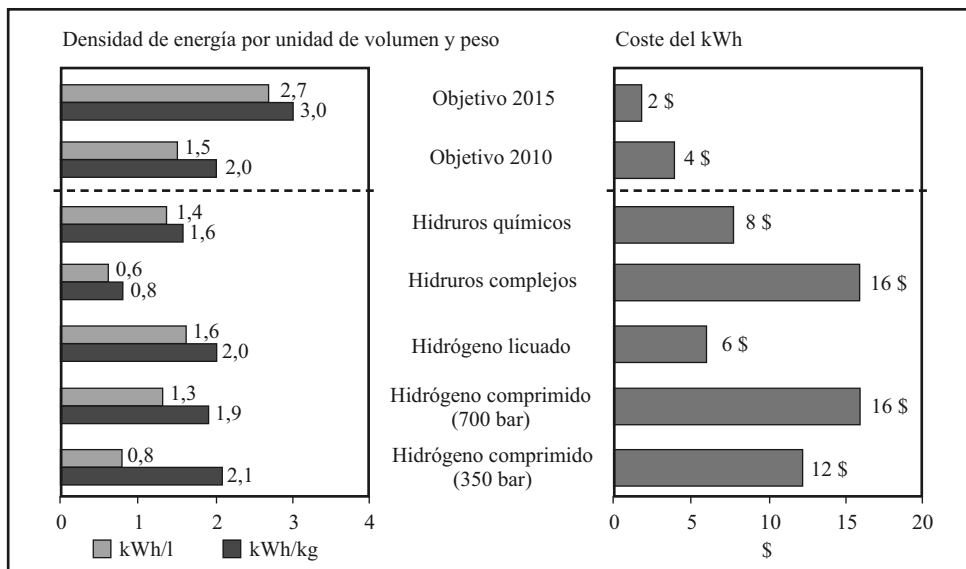


FIGURA 4.8. Densidades energéticas y costes de los diferentes sistemas de almacenamiento de hidrógeno y objetivos propuestos por el DOE.

Se observa que los objetivos para el año 2010 referidos a la capacidad gravimétrica, teniendo en cuenta el sistema global, se pueden alcanzar tanto con el hidrógeno comprimido a 350 bar (no así con el comprimido a 700 bar, debido a un mayor peso del tanque), como con hidrógeno licuado. Sin embargo, la capacidad volumétrica del sistema solo se alcanzaría con el hidrógeno licuado y con algunos hidruros.

En cuanto a los costes ninguna de las tecnologías disponibles alcanza los objetivos fijados.

El único sistema de almacenamiento que está totalmente disponible comercialmente en la actualidad para su uso en vehículos es el hidrógeno comprimido.

El componente más caro en los sistemas presurizados son los materiales de refuerzo utilizados para poder trabajar a alta presión, llegando a ser el coste de este material casi la mitad del coste total del tanque. En cambio, los tanques para almacenar hidrógeno líquido tienen en sí un menor coste, debido a la menor presión de trabajo, pero los sistemas de refrigeración, aislamientos, compresores para las pérdidas de gas, etc., cuyo coste no está incluido en la figura 4.8, hacen que el sistema global sea bastante caro.

Los sistemas más avanzados de almacenamiento, hidruros y sólidos carbonosos porosos están todavía en fase de laboratorio y/o prototipo, por lo que no se puede hacer todavía una valoración de costes realista. Sin embargo, se debe tener en cuenta el bajo coste de los materiales carbonosos como adsorbentes, en comparación con otros materiales.

Los hidruros metálicos tienen un precio razonable, pero presentan todavía grandes problemas de durabilidad, y la regeneración es costosa. Los complejos de hidruros dan lugar a unos costes del sistema mucho más elevados, debido a los recipientes especiales con control de presión y temperatura que son necesarios.

En resumen, aunque por valores de capacidad gravimétrica y volumétrica el hidrógeno licuado y algunos hidruros parecen ser los más ventajosos actualmente, distintos problemas asociados disminuyen notablemente la eficiencia de estas tecnologías. A corto plazo solo el hidrógeno comprimido parece ser el que combina una serie de factores que le hacen ser la tecnología más favorable para almacenar hidrógeno en un vehículo.

5. Transporte y suministro

5.1. Introducción

Debido a que con los niveles de uso actuales la mayoría del hidrógeno se produce cerca del punto de consumo, no existe una práctica generalizada para el traslado de cantidades sustanciales de hidrógeno a largas distancias y a bajo coste. No obstante, si se pretende que el hidrógeno llegue a ser un vector energético fundamental es necesario el desarrollo y la construcción de infraestructuras para su transporte y aprovisionamiento.

El método por el que el hidrógeno es producido también afecta a la forma de suministro y a sus costes. La producción distribuida en los puntos de consumo, como en las estaciones de repostaje o en las plantas eléctricas estacionarias, elimina los costes de suministro del hidrógeno. Por el contrario, la producción centralizada en grandes plantas requiere de transporte a larga distancia que aumenta los costes de suministro si bien debe analizarse conjuntamente con el coste de producción ya que este es menor como resultado de una economía de escala.

Por otro lado el transporte de hidrógeno está directamente relacionado con la forma en que se encuentra almacenado. Así, el hidrógeno se puede transportar como gas comprimido, líquido criogénico, o como sólido en forma de hidruro metálico.

En la actualidad, el transporte del hidrógeno se realiza a través de tuberías, por carretera en botellas presurizadas y por ferrocarril o barco en botellas presurizadas o en depósitos criogénicos. También puede aquí considerarse el transporte de vectores químicos, esto es sustancias en cuya composición existen cantidades sustanciales de hidrógeno, como, por ejemplo, el etanol (C_2H_5OH) y el amoníaco (NH_3) que se transportan con más facilidad pero requieren que en el punto de llegada existan sistemas apropiados para la producción de dicho hidrógeno.

5.2. Distribución por tuberías

Se trata de la única opción para mover grandes cantidades de hidrógeno que se lleva utilizando para transportar hidrógeno desde hace más de 70 años.

El hidrógeno gaseoso puede ser transportado por tuberías de forma similar al gas natural. Dado que el hidrógeno es menos denso que el gas natural, la cantidad de hidrógeno que puede transportarse a determinada presión a través de una tubería de cierto diámetro es menor. Además, como la densidad energética por volumen

del hidrógeno es solo un tercio de la del gas natural en forma volumétrica, la cantidad de hidrógeno que tendrá que bombearse para obtener una cantidad equivalente de energía será el triple.

Aunque existen varios miles de kilómetros de tuberías en operación en todo el mundo resultarían insuficientes para un futuro energético basado en el hidrógeno.

El suministro por tubería tiene la ventaja de tener unos gastos de explotación muy bajos, los cuales comprenden principalmente los costes de la energía y el mantenimiento requerido por el compresor; sin embargo, tiene una alta inversión de capital. Pero el aumento de estas infraestructuras se enfrenta no solo a cuestiones económicas sino también a otras de tipo técnico relacionadas con la prevención de las fugas de hidrógeno por permeación o por escape a través de las líneas de soldadura y con la necesidad de tecnologías de compresión de hidrógeno más baratas y fiables dado que la energía requerida para bombear hidrógeno gaseoso es aproximadamente 4,5 veces mayor que la necesaria para el gas natural por unidad de energía suministrada.

Una posibilidad para una expansión rápida de la infraestructura de distribución de hidrógeno es la adaptación de parte de la red de suministro de gas natural. La conversión de las tuberías de gas natural para llevar mezclas de gas natural e hidrógeno (hasta un 20% de hidrógeno) requeriría solo ligeras modificaciones; para entregar hidrógeno puro los cambios serían de mayor importancia.

Otra opción consiste en producir un portador de hidrógeno líquido de forma centralizada (por ejemplo, etanol producido a partir de recursos renovables) y bombearlo a través de tuberías hasta las estaciones de servicio donde se procesaría para adaptarse al modo de distribución de la estación. El uso de estos portadores permitiría utilizar infraestructuras de transporte ya existentes.

También puede transportarse hidrógeno líquido por tubería, pero se han logrado las tuberías de hidrógeno líquido únicamente con distancias muy cortas. Estas tuberías requieren un concienzudo aislamiento con el fin de mantener las temperaturas criogénicas y prevenir que se forme una doble fase (líquido-gas). Si las conducciones están expuestas al aire, la baja temperatura de la superficie de las tuberías puede originar la licuefacción del aire y la concentración de oxígeno en la superficie del tubo, aumentando el riesgo de incendio.

5.3. Distribución mediante medios de transporte

La distancia es un factor decisivo para optar por el transporte de hidrógeno líquido o gaseoso.

El transporte de hidrógeno gaseoso en botellas presurizadas es una opción para el traslado por carretera de cantidades moderadas a distancias moderadas. Para

distancias superiores a 300 km suele optarse por el transporte de hidrógeno líquido cuyo elevado coste del proceso de licuefacción se ve compensado con una mayor densidad energética. De hecho, un contenedor de hidrógeno líquido puede llevar 20 veces más cantidad de hidrógeno que un tráiler de tubos reduciéndose así el número de viajes necesarios para transportar la misma cantidad de hidrógeno.

Para grandes cantidades es bastante frecuente transportarlo en tanques criogénicos por ferrocarril o en barco y vaporizarlo posteriormente en el mismo punto de consumo.

5.3.1. Transporte de hidrógeno gaseoso

El gas comprimido se puede transportar por carretera usando tráileres de tubos. Si el hidrógeno se transporta como gas, debe ser comprimido a muy alta presión para optimizar la capacidad de los recipientes. Los cilindros a alta presión operan en torno a los 40 MPa y pueden mantener cerca de 1,8 kg de hidrógeno, pero son muy costosos de manejar y transportar.



FIGURA 5.1. Transporte de hidrógeno gaseoso en tráiler.

Los tráileres de tubos, que consisten en varios cilindros de acero montados en un marco protector, se pueden configurar para transportar de 60 a 450 kg de hidrógeno, dependiendo del número de tubos. Este diseño funciona bien para suministrar pequeñas cantidades de hidrógeno, pero es muy ineficiente en términos de energía transportada. El peso de los cilindros que se requiere es tal que el gas es solo del 2 al 4% de la carga.

5.3.2. Transporte de hidrógeno líquido

El hidrógeno líquido se puede transportar con contenedores súper aislados de doble pared con el fin de prevenir los problemas de vaporización. En algunos contenedores esta camisa se rellena con nitrógeno líquido que minimiza la transferencia de calor al interior del tanque.

Los camiones pueden transportar contenedores con una capacidad de 360 a 4300 kg de hidrógeno líquido. Si el transporte se realiza por ferrocarril, la capacidad de los tanques es superior, pudiendo contener de 2500 a 9000 kg de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno vaporizado que se pierde a la atmósfera en este tipo de contenedores suele ser del 0,3-0,6% al día.

5.3.3. Transporte de hidruros metálicos

Los hidruros metálicos se pueden utilizar para el transporte de hidrógeno. Actúan absorbiendo el hidrógeno por medio de un hidruro metálico. El envase entero se puede transportar por camión o ferrocarril hasta los puntos de consumo.

5.3. Estaciones de suministro de hidrógeno

El desarrollo de estaciones de servicio de hidrógeno, «hidrogeneras», supondrá uno de los pasos más importantes para el uso generalizado de esta nueva fuente energética en aplicaciones móviles como los vehículos de pila de combustible.

En principio, las zonas más idóneas para la creación de estas infraestructuras son aquellas con una población pequeña y concentrada en el entorno de una gran ciudad, y que cuenten con importantes recursos renovables, ya que de esta forma se reduce el número de «hidrogeneras» a construir y se disminuyen los costes.

La puesta en marcha de «hidrogeneras» deberá contemplar los diversos escenarios posibles de producción y logística:

- Producción de hidrógeno centralizada en grandes plantas (*off shore*). En este caso, el transporte del hidrógeno hasta las estaciones de servicio podría realizarse por red o carretera, bien en forma líquida o como gas comprimido.



FIGURA 5.2. Hidrogenera instalada en Zaragoza para la Expo 2008.

- Producción de hidrógeno descentralizada o distribuida (*on shore*). Se podría utilizar la actual infraestructura (red de gas natural, red eléctrica y oleoductos) instalando los electrolizadores y reformadores a partir de dichas redes para producir el hidrógeno en el punto de suministro.
- Producción de hidrógeno a bordo de los vehículos (*on board*). En este caso habría que añadir un reformador a bordo del propio vehículo.

El coste medio de una estación de producción y suministro de hidrógeno se estima en 4 M€. La figura 5.3 muestra los costes específicos promedio para dos tipos de estaciones de hidrógeno (manual y automática), suponiendo, en cualquier caso, que la producción de hidrógeno se realiza un 50% a partir de gas natural y el resto a partir de electricidad de origen renovable.

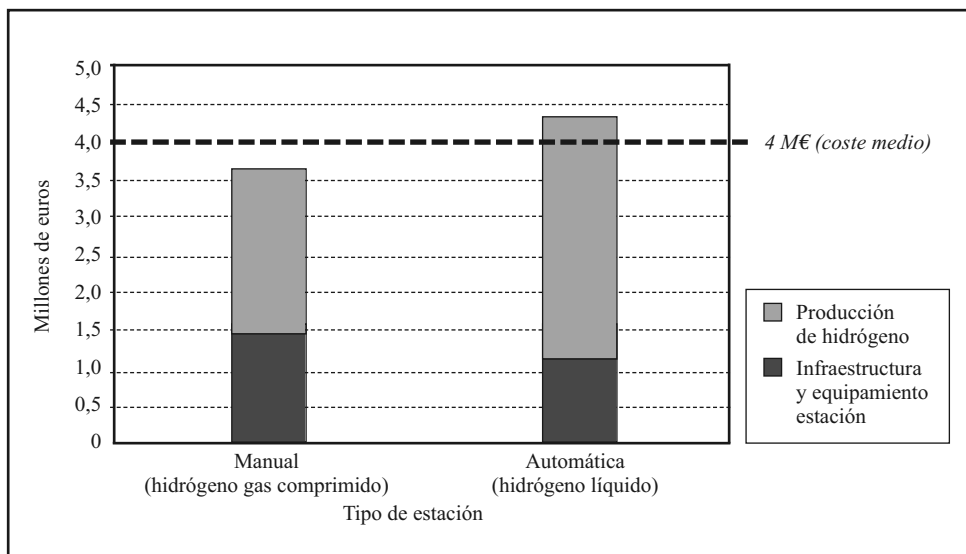


FIGURA 5.3. Costes específicos promedio por estación de hidrógeno. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

La figura 5.4 muestra los costes acumulados que supondrían la puesta en funcionamiento de 15 000 y 60 000 estaciones de hidrógeno previstas para los años 2010 y 2020, respectivamente.

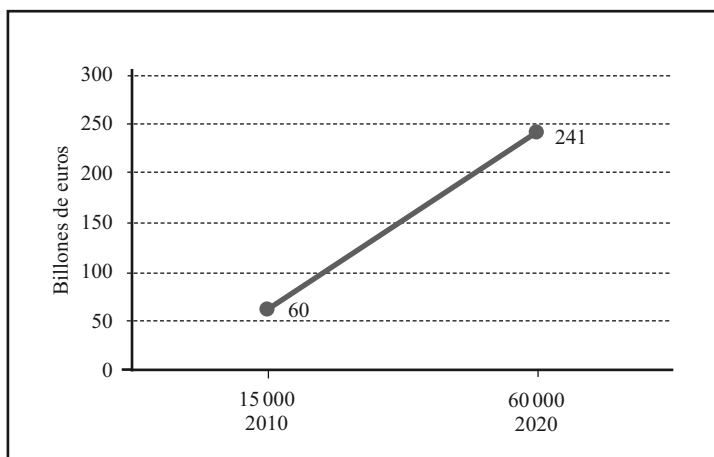


FIGURA 5.4. Costes acumulados de una infraestructura europea de estaciones de servicio de hidrógeno durante el periodo 2010-2020 (costes de financiación no incluidos). Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

En los próximos años el objetivo será ofrecer estaciones de servicio robotizadas que sirvan el hidrógeno en pocos minutos, utilizando válvulas de seguridad que impidan que se produzcan pérdidas al repostar. No obstante, la adecuación de las actuales estaciones de servicio a la nueva tecnología del hidrógeno se prevé lenta y no exenta de trabas administrativas, políticas o de homologación.

6. Pilas de combustible

6.1. Introducción

Aunque el hidrógeno puede también utilizarse como combustible en turbinas de gas o en motores de combustión interna obteniéndose una importante reducción de las emisiones asociadas, las pilas de combustible constituyen la principal tecnología para su aprovechamiento energético.

Las pilas de combustible, concretamente las celdas que las forman, son dispositivos electroquímicos que convierten de forma continua la energía química en eléctrica con alta eficiencia y baja emisión de contaminantes sin que tenga lugar un proceso de combustión.

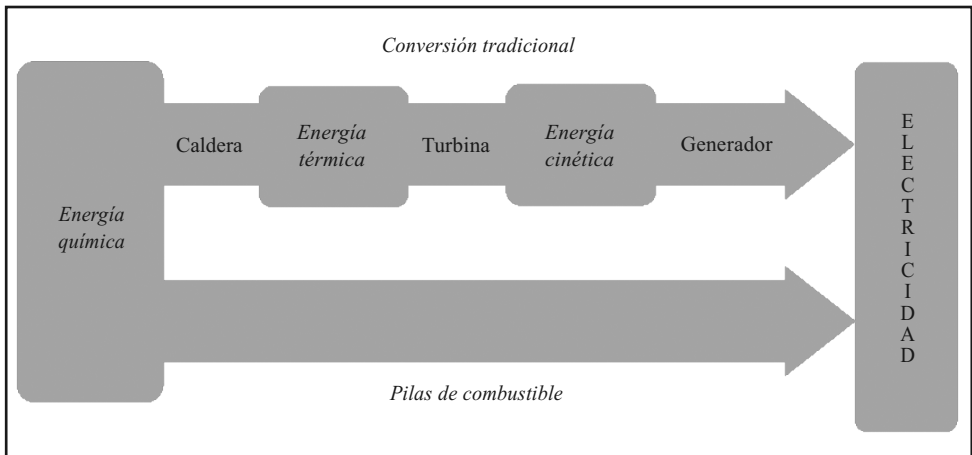


FIGURA 6.1. Comparación del proceso de conversión de energía en sistemas tradicionales y en un sistema de pila de combustible. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

El sistema inmediatamente comparable con la pila de combustible es la batería eléctrica; ambos son dispositivos electroquímicos de componentes y características similares. No obstante, la máxima energía disponible en una batería está determinada por la cantidad de reactante químico almacenado dentro de la propia batería, por lo que esta dejará de producir energía eléctrica cuando se consuman los reactantes químicos, es decir, cuando se descargue. En una batería, los reactantes se regeneran por recargas, lo cual supone introducir energía en la batería mediante una fuente externa. A diferencia de las baterías, que son un dispositivo de

almacenamiento de energía, las celdas de combustible no se agotan ni requieren recarga. Las celdas de combustible son dispositivos de conversión de energía que teóricamente tienen la capacidad de producir electricidad y calor indefinidamente mientras se les suministre combustible y oxidante a los electrodos. No obstante, en la práctica, la degradación, corrosión, o mal funcionamiento de los componentes, limitan la vida práctica de operación de las celdas de combustible.

Entre las ventajas que aportan las pilas de combustible hay que destacar que se trata de dispositivos pequeños, modulares, limpios, con un nivel de emisiones muy bajo; silenciosos, no produciendo ruidos ni vibraciones; y con un rendimiento superior al establecido en el ciclo de Carnot que, como se observa en la figura 6.2, es prácticamente independiente del tamaño de la pila considerada.

Los principales inconvenientes son su elevado coste, resultante de que la demanda actual no es competitiva frente a otros dispositivos convencionales y de que se trata de una tecnología emergente que se enfrenta todavía a muchos retos y que, además, es muy sensible frente a los contaminantes de la alimentación.

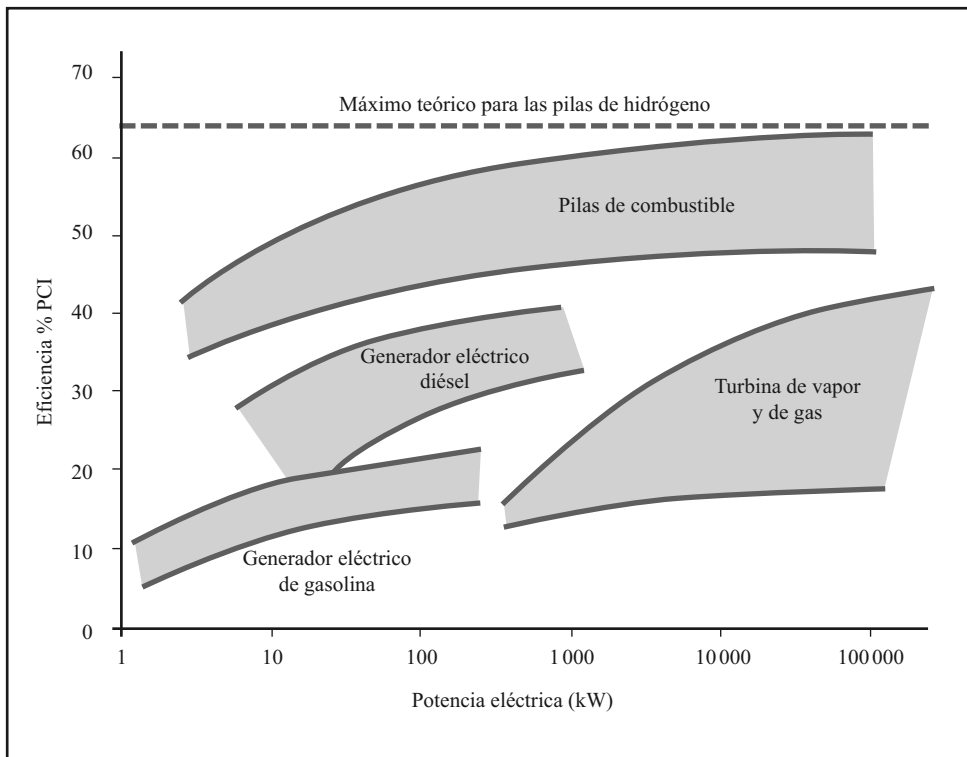


FIGURA 6.2. Eficiencia vs potencia eléctrica de distintos sistemas de producción de electricidad.

Las pilas de combustible son muy versátiles en cuanto al combustible. Si bien el hidrógeno gaseoso es el combustible más utilizado, también existen pilas que funcionan directamente con metanol o etanol y pilas con reformado interno. Estas últimas están provistas de sistemas que transforman un gas o un líquido combustible (gas natural, derivados del petróleo, gas sintético, biogás) en mezclas de hidrógeno y otros gases inocuos para los catalizadores, o en hidrógeno de alta pureza, haciendo posible que las pilas sean alimentadas directamente con el combustible.

6.2. Principio de funcionamiento de una celda de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos, formados por varias celdas interconectadas, que convierten directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica de tipo continuo (DC) y calor.

Una celda de combustible está constituida básicamente por una capa de electrolito (líquido o sólido) en contacto con dos electrodos porosos (un ánodo o electrodo negativo y un cátodo o electrodo positivo). En la figura 6.3 se muestra una representación esquemática de una celda de combustible con los gases reactantes/productos, y las direcciones de los flujos de conducción iónica a través de la celda.

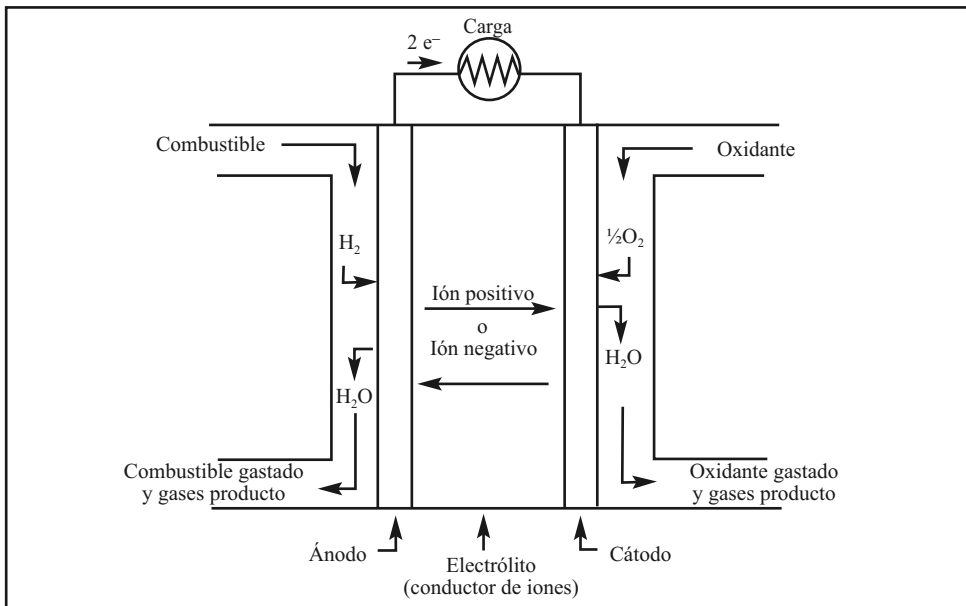


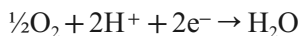
FIGURA 6.3. Esquema de una celda de combustible individual. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

En una típica celda de combustible, el combustible gaseoso alimenta continuamente al compartimento anódico, mientras que el compartimento catódico se alimenta continuamente con un oxidante (por ejemplo, oxígeno del aire). Las reacciones electroquímicas, que varían dependiendo del tipo de pila de combustible considerado, tienen lugar en los electrodos para producir una corriente eléctrica continua. A modo de ejemplo, en una pila de combustible polimérica (PEMFC), las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

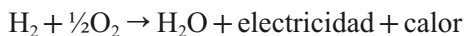
- Reacción en el ánodo (oxidación):



- Reacción en el cátodo (reducción):



- Reacción global:



Hay que señalar que la especie iónica y la dirección en la que se transporta pueden diferir en función del tipo de pila de combustible considerado, influyendo sobre la producción y eliminación de agua, con el consiguiente impacto sobre el sistema. El ión puede ser tanto un ión positivo como un ión negativo, es decir, que el ión transporta tanto carga positiva, como negativa (defecto o exceso de electrones). El flujo de gases combustibles y oxidantes atraviesa la superficie del ánodo o cátodo opuesto al electrolito, y se genera energía eléctrica por la oxidación electroquímica de combustible, generalmente hidrógeno, y la reducción electroquímica del oxidante, generalmente oxígeno.

El hidrógeno gaseoso ha llegado a ser el combustible de preferencia para muchas aplicaciones, a causa de su alta reactividad cuando se usan los catalizadores adecuados; la posibilidad de producirlo a partir de hidrocarburos para aplicaciones terrestres, y su alta densidad de energía cuando se almacena criogénicamente para aplicaciones de ambiente cerrado, como en el espacio.

Igualmente, el oxidante más común es el oxígeno gaseoso, disponible en el aire de forma rápida y económicamente para aplicaciones terrestres, y también fácilmente almacenable en un ambiente cerrado.

En una celda de combustible, se establece una interfase de tres fases entre los reactantes, electrolito y catalizador en la región del electrodo poroso. La naturaleza de esta interfase desempeña un papel crítico en el rendimiento electroquímico de la celda de combustible, particularmente aquellas celdas con electrolitos líquidos. En

tales celdas de combustible, los gases reactantes se difunden a través de una fina capa de electrolito que humedece porciones del electrodo poroso y reaccionan electroquímicamente en la respectiva superficie electródica.

Si el electrodo poroso contiene una excesiva cantidad de electrolito, el electrodo puede «inundarse» y limitar el transporte de especies gaseosas en la fase a los puntos activos. La consecuencia es una reducción del rendimiento electroquímico del electrodo poroso. De este modo, debe mantenerse un delicado balance entre electrodo, electrolito, y fases gaseosas en la estructura del electrodo poroso.

Muchos de los recientes esfuerzos en el desarrollo de la tecnología de pilas de combustible se han dedicado a reducir el espesor de los componentes de la celda mientras se perfecciona la estructura del electrodo y la fase electrolítica, con el propósito de obtener un rendimiento electroquímico más alto y estable, al tiempo que se reducen los costes.

6.3. Elementos constitutivos de una celda de combustible

Al igual que sucede con las baterías, las celdas de combustible individuales deben interconectarse formando una pila (*stack*) para producir niveles apreciables de tensión, ya que el voltaje aprovechable de una celda es tan solo de 0,7 V, aproximadamente.

Los elementos básicos de una celda de combustible son los electrodos (ánodo y cátodo); el electrolito, sustancia encargada de transportar los iones producidos en las reacciones redox; la matriz, que contiene el electrolito y que no es necesaria cuando este es sólido y la placa bipolar que actúa como colector de corriente y distribuidor de los gases.

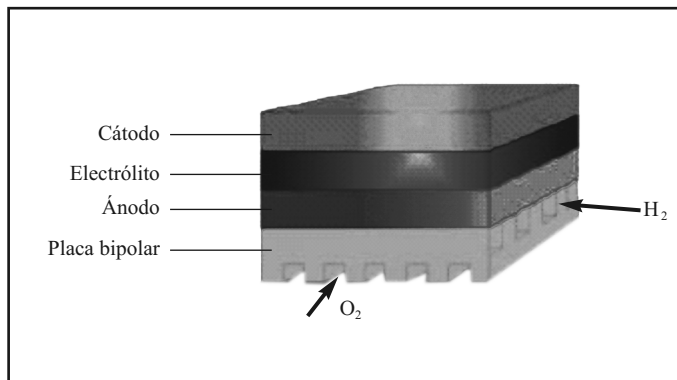


FIGURA 6.4. Componentes básicos de una celda de combustible. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

Las funciones de los electrodos porosos en las celdas de combustible son:

1. Proporcionar puntos activos en la superficie, donde tengan lugar las reacciones de ionización o desionización gas/líquido.
2. Conducir los iones fuera o dentro de la interfase de tres fases una vez se hayan formado (por lo que un electrodo debe estar fabricado de materiales que tengan una buena conductividad eléctrica).
3. Proporcionar una barrera física que separe la fase gas y el electrólito.

Una consecuencia del primer punto es que, para incrementar la velocidad de las reacciones, el material del electrodo debe ser tan buen catalizador como conductor, poroso antes que sólido. La función catalítica de los electrodos es más importante en las pilas de combustible de baja temperatura y menos en las pilas de combustible de alta temperatura, porque la velocidad de las reacciones de ionización aumenta con la temperatura. También es un corolario que los electrodos porosos deben ser permeables para electrólito y gases, pero no tanto como para que el material pueda ser fácilmente «inundado» por el electrólito, o «secado» por los gases.

El electrólito no solo transporta reactantes disueltos al electrodo; también conduce carga iónica entre los electrodos y por lo tanto completa el circuito eléctrico de la celda. También proporciona una barrera física para impedir que las corrientes de gas combustible y oxidante se mezclen directamente.

La matriz tiene un tamaño de poro pequeño, menor que el de los electrodos, para que, por capilaridad, el electrólito se mantenga dentro de ella, impidiendo que migre fuera de la celda a través de los poros de los electrodos.

Las placas bipolares, además de actuar como colectores de corriente, sirven de separación de las celdas en una pila, impidiendo el contacto entre combustible y oxidante de celdas adyacentes. Asimismo actúan como sistema de distribución de reactivos sobre la superficie de los electrodos y sistema de evacuación del agua formada en la reacción. Además pueden constituir un elemento de refrigeración de la pila cuando se hace pasar aire o agua a su través. Por todo ello, las placas deben ser resistentes para soportar la presión de cierre y asegurar la estanqueidad, así como tener una alta conductividad térmica y eléctrica, una baja permeabilidad a los gases y una alta resistencia a la corrosión. El material más utilizado para las placas es el grafito.

6.4. Curva de polarización y rendimiento de una pila de combustible

El voltaje real de una pila disminuye con respecto a su valor ideal (conocido como potencial de Nernst) debido a las pérdidas irreversibles que se producen en su funcionamiento, entre las que cabe destacar:

- *Pérdidas por activación:* Se deben a la lentitud de la cinética de los electrodos. Son el resultado de complejas reacciones superficiales multipasos, cada una de las cuales tiene su propia energía de activación.
- *Pérdidas óhmicas:* Se deben a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y de electrones a través de los electrodos.
- *Pérdidas por concentración:* Se deben a la limitación de suministro de reactivos frescos por la tasa de transferencia de masa y a la evacuación de productos. Como consecuencia se genera un gradiente de concentración, que es el que controla el proceso de transporte de masa.

La siguiente figura presenta la influencia de estos tres tipos de pérdidas a través de la curva de funcionamiento (polarización) de una pila de combustible tipo PEM. En este tipo de pilas y en condiciones estándar, el potencial de Nerst es igual a 1,229 V, que coincide con el punto de mayor voltaje (voltaje ideal).

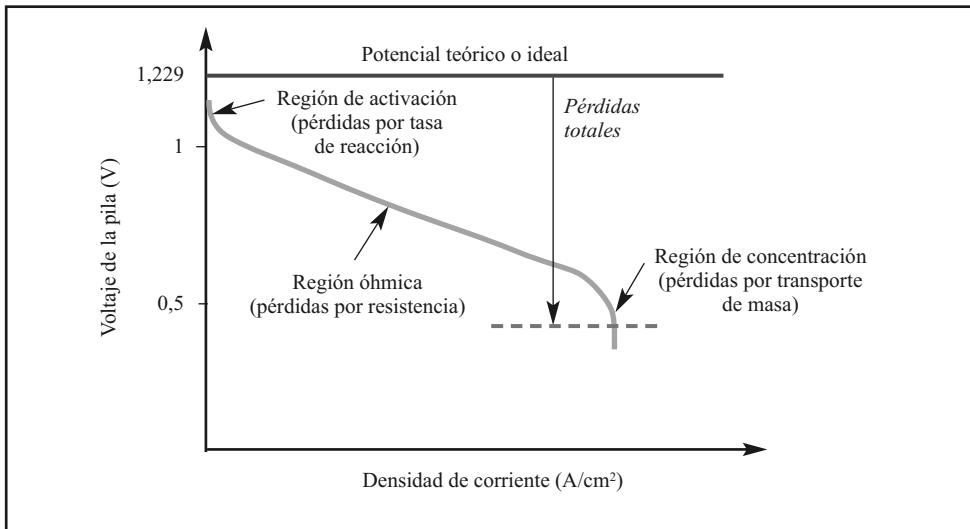


FIGURA 6.5. Curva de polarización de una pila de combustible tipo PEM. Fuente: LITEC.

Para seleccionar el punto de operación más adecuado para una pila de combustible es preciso encontrar un equilibrio entre las pérdidas y la potencia eléctrica de salida de la pila. Tal como muestra la siguiente figura, si se trabaja a altas densidades de corriente se obtienen bajos voltajes y el rendimiento de la pila baja. Si se trabaja cerca del pico de máxima potencia se pueden producir inestabilidades. Por tanto, la recomendación sería trabajar a la izquierda del punto de corte entre las curvas.

vas de tensión-intensidad y de potencia-intensidad, intentando en cualquier caso balancear costes de operación con costes de capital.

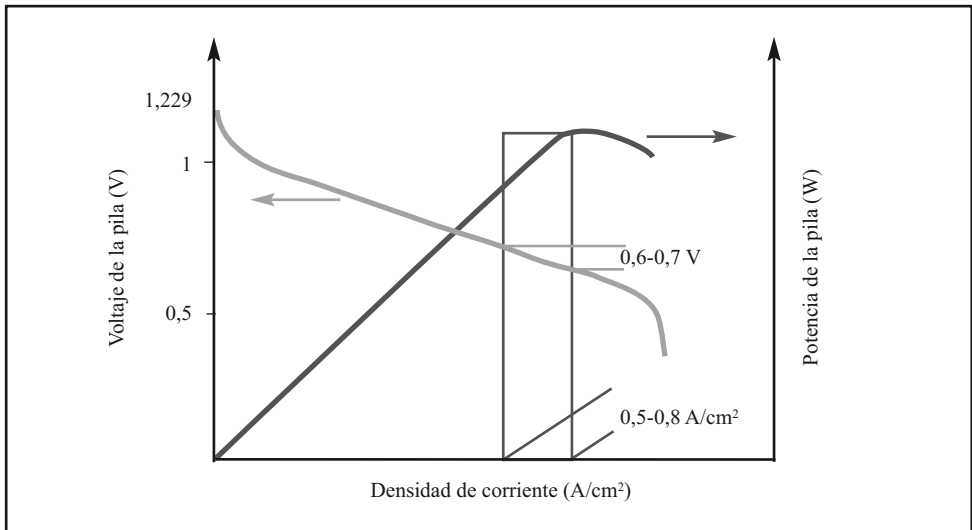


FIGURA 6.6. Curvas de tensión-intensidad y potencia-intensidad de una pila de combustible. Fuente: LITEC.

La eficiencia energética de una pila de combustible se define como la relación entre la energía útil producida con respecto a la variación de entalpía entre sus flujos de entrada y salida. En el proceso de conversión del hidrógeno a energía eléctrica, la pila de combustible también produce calor. Si este calor no es aprovechado, se considera como energía perdida, lo que limita la eficiencia desde el principio. Para tener en cuenta esto, se define la eficiencia ideal (η_{id}) de la pila de combustible, como la ratio entre la entalpía libre de la reacción (ΔG), que representa el trabajo liberado durante la reacción (p. ej., en forma de energía eléctrica), y la entalpía de reacción (ΔH), que representa la energía liberada durante la reacción.

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

La diferencia entre la entalpía libre de reacción (ΔG) y la entalpía de reacción (ΔH) es el calor liberado (Q), que se puede expresar como:

$$Q = T \cdot \Delta S$$

donde:

T : Temperatura ambiente (K).

ΔS : Entropía de reacción (J/mol).

Por tanto, la eficiencia ideal de una pila se podría calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H}$$

Para una pila de tipo PEM en condiciones estándar ($P=1$ atm y $T=298$ K), $\Delta G=237,4$ kJ/mol y $\Delta H=285,8$ kJ/mol, por lo que sustituyendo en la fórmula anterior, se concluye que su eficiencia ideal (η_{id}) es de 0,829.

La eficiencia eléctrica de una pila de combustible, se define como el cociente entre la energía útil, que en este caso es la energía eléctrica, y la entalpía de reacción.

$$\begin{aligned} \eta_{el} &= \frac{\text{Energía eléctrica útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Voltaje real} \times \text{Intensidad} \times \text{tiempo}}{\Delta G / \eta_{id}} = \\ &= \frac{\text{Voltaje real} \times \text{Intensidad} \times \text{tiempo}}{\text{Voltaje ideal} \times \text{Intensidad} \times \text{tiempo} / \eta_{id}} = \eta_{id} \times \frac{\text{Voltaje real}}{\text{Voltaje ideal}} \end{aligned}$$

Considerando nuevamente la pila de tipo PEM en condiciones estándar, se deduce que su eficiencia eléctrica es:

$$\eta_{el} = 0,829 \times \frac{\text{Voltaje real}}{1,229} = 0,675 \times \text{Voltaje real}$$

6.5. Tipos de pilas de combustible

Existe una variedad de pilas de combustible en distintas etapas de desarrollo. Se pueden clasificar en diversas categorías, dependiendo de la combinación del tipo de combustible y oxidante, si el combustible se procesa fuera (reformado externo) o dentro (reformado interno) de la pila de combustible, el tipo de electrólito, la temperatura de operación, si el reactante se alimenta a la pila por colectores internos o externos, etc.

No obstante, la clasificación más común de las pilas de combustible se basa en el tipo de electrólito utilizado, según la cual existen los siguientes tipos:

- Pilas de combustible con electrólito de membrana polimérica de intercambio de protones (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* - PEMFC), que incluyen las pilas de metanol directo (*Direct Metanol Fuel Cell* - DMFC).
- Pilas de combustible alcalinas (*Alkaline Fuel Cell* - AFC).
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* - PAFC).
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell* - MCFC).
- Pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC) de tecnología planar o tubular.

Estas pilas están ordenadas en función de la temperatura aproximada de operación, variando desde aproximadamente 80 °C para PEMFC, 100 °C para AFC, 200 °C para PAFC, 650 °C para MCFC, y entre 800 y 1 000 °C para SOFC.

La temperatura de operación y la vida útil de la pila de combustible imponen las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas de los materiales usados en los componentes de cada celda (p. ej., electrodos, electrólito, interconectores, colector de corriente, etc). Los electrólitos acuosos están limitados a temperaturas de unos 200 °C o menos, a causa de la elevada presión de vapor del agua y/o rápida degradación a altas temperaturas.

La temperatura de operación también juega un papel importante en el tipo de combustible que se puede utilizar en una pila. Las pilas de combustible de baja temperatura con electrólitos acuosos quedan limitadas, en muchas aplicaciones, a emplear el hidrógeno como combustible. En las pilas de alta temperatura se puede usar monóxido de carbono e incluso metano a causa de que la cinética de las reacciones en los electrodos es inherentemente más rápida y la poca necesidad de una alta actividad catalítica a altas temperaturas.

A continuación, se expone una breve descripción de las principales tecnologías de pilas de combustible existentes.

6.5.1. Pila de combustible con electrólito de membrana polimérica (PEMFC)

Las pilas de membrana polimérica (PEM), también llamadas pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, proporcionan una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño, si se las compara con otras pilas.

Las pilas PEM usan como electrólito un polímero sólido (polímero de ácido sulfónico fluorado u otros polímeros similares) que es un excelente conductor de protones.

Los electrodos porosos de carbono contienen un catalizador de platino lo que, además de encarecer el sistema, limita el tipo de combustible que puede alimentarse dado que este tipo de catalizador es extremadamente sensible a la contaminación por monóxido de carbono (CO). Este problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de un combustible de alcohol o de hidrocarburo por lo que la pureza del hidrógeno es un factor importante en la operación de este tipo de pilas.

El único líquido en esta pila es agua; de este modo, los problemas de corrosión son mínimos.

La gestión del agua en la membrana es crítica para un funcionamiento eficiente; la pila de combustible debe operar bajo condiciones tales que el agua obtenida como subproducto no se evapore más rápidamente de lo que es producida porque la membrana tiene que mantenerse hidratada.

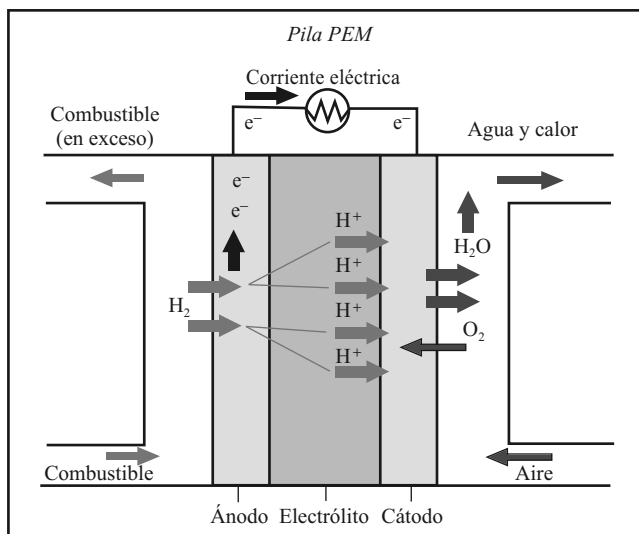


FIGURA 6.7. Esquema básico de la celda de una pila PEM.

A causa de la limitación de la temperatura de operación impuesta por el polímero, generalmente por debajo de 120 °C, y debido a los problemas con el balance de agua, se utiliza un gas rico en hidrógeno con un mínimo de monóxido de carbono (un veneno a baja temperatura) o sin él. Asimismo se necesitan cargas catalíticas mayores (platino en muchos casos) que las usadas en las PAFC, tanto en el ánodo como en el cátodo.

Las pilas de membrana de electrolito polímero operan a relativamente bajas temperaturas (80 °C). Esto permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento. Esto representa una ventaja, ya que supone menor desgaste entre los componentes del sistema y, por tanto, aumenta la duración del mismo.

Las pilas PEM se usan fundamentalmente para aplicaciones en el transporte e instalaciones estacionarias. Debido a su rapidez para el arranque, baja sensibilidad a la orientación, y su relación favorable entre peso y energía producida, las pilas de combustible PEM son especialmente adecuadas para su uso en vehículos de pasajeros, como, por ejemplo, coches y autobuses.

Por el contrario, el calor residual no es aprovechable para cogeneración u otro fin energético útil.

6.5.2. Pila de combustible alcalina (AFC)

Las pilas de combustible alcalinas (AFC) fueron de las primeras pilas de combustible en ser desarrolladas, a principios de los años sesenta. Su primera aplicación fue la de proporcionar energía eléctrica a bordo del vehículo espacial Apollo.

En esta celda el electrolito es hidróxido de potasio (KOH) concentrado (85% en peso) en celdas que operan a alta temperatura (250 °C), o KOH menos concentrado (35-50% en peso) para temperaturas de operación menores (<120 °C). El electrolito se retiene en una matriz, y se pueden utilizar una gran variedad de metales no preciosos como catalizadores en el ánodo y el cátodo (por ejemplo, níquel, plata, óxidos metálicos, espinela y metales nobles).

Una de las ventajas es su excelente funcionamiento con hidrógeno y oxígeno en comparación con otras pilas debido a la rápida cinética del oxígeno en el electrodo y su flexibilidad para usar un amplio rango de electrocatalizadores (por ejemplo, níquel, plata, óxidos metálicos, espinela y metales nobles).

Las pilas AFC son de alto rendimiento debido a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones que se producen en ellas. También son muy eficientes, alcanzando un 60% de rendimiento en aplicaciones espaciales.

Su desventaja reside en su sensibilidad a la contaminación por dióxido de carbono (CO₂). De hecho, incluso una pequeña cantidad de CO₂ en el aire puede afectar el funcionamiento de la pila, haciendo necesario purificar tanto el hidrógeno

como el oxígeno utilizados. Este proceso de purificación incrementa el coste de la pila, y además duran menos debido a la susceptibilidad que presentan a este tipo de contaminación.

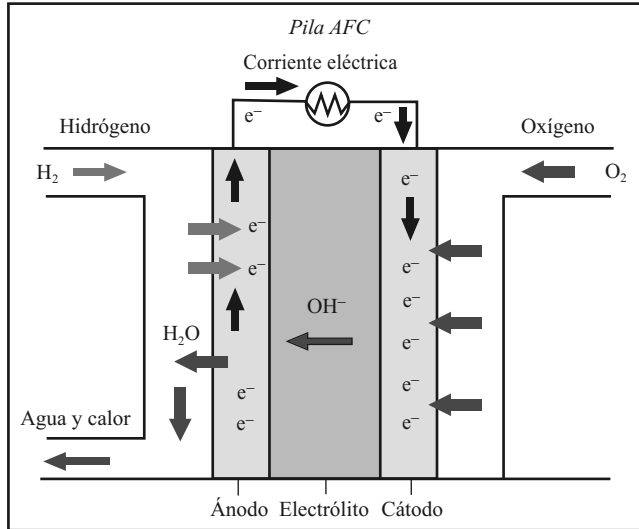


FIGURA 6.8. Esquema básico de la celda de una pila AFC.

6.5.3. Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Este es el tipo de pila de combustible más desarrollado a nivel comercial y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como hospitales, hoteles, edificios de oficinas o escuelas. Los sistemas PAFC consiguen un rendimiento eléctrico del 37-42% basado en el PCI del gas natural, rendimiento mínimo admisible para las plantas de pilas de combustible. Las PAFC usan catalizadores de metal precioso de alto coste como el platino. El combustible debe ser reformado en el exterior de la pila, y el monóxido de carbono se debe reducir mediante una reacción de gas de vapor a menos de un 3-5% en la entrada del ánodo de cada celda de combustible.

En esta pila, que opera entre 150 °C y 220 °C, se usa ácido fosfórico concentrado al 100% como electrolito. A temperaturas más bajas, el ácido fosfórico es un mal conductor iónico, y el envenenamiento por monóxido de carbono del electrocatalizador de platino en el ánodo llega a ser severo. El uso del ácido concentrado (100%) minimiza la presión de vapor del agua por lo que la gestión del agua en la pila no es difícil. La matriz que se usa universalmente para contener el ácido es carburo de silicio.

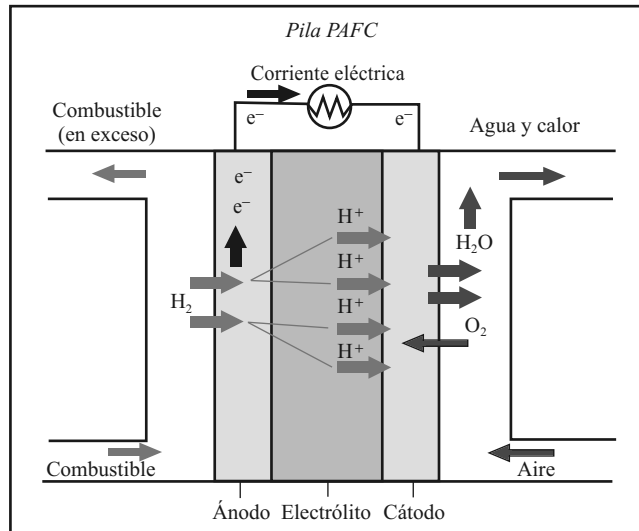


FIGURA 6.9. Esquema básico de la celda de una pila PAFC.

El dióxido de carbono en la corriente de gas combustible reformado y en el aire no reacciona con el electrolito en una pila electrolítica ácida, sino que actúa como diluyente. La temperatura del calor residual de la pila es suficientemente alta para calentar agua o aire por lo que resulta interesante para aplicaciones de cogeneración.

6.5.4. Pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

El electrolito en esta pila de combustible es generalmente una combinación de carbonatos alcalinos (sodio y potasio), que se retiene en una matriz cerámica de aluminato de litio ($LiAlO_2$). La pila opera a 600-700 °C donde los carbonatos alcalinos forman una sal fundida altamente conductiva, en la que los iones carbonatos proporcionan la conducción iónica.

La alta temperatura de trabajo proporciona diversos beneficios: La pila puede estar fabricada por chapas de metales fácilmente disponibles con menor coste de fabricación, las reacciones en la celda se producen con catalizador de níquel, sin necesidad de los caros metales preciosos, el reformado puede tener lugar dentro de la celda cuando se incluye el catalizador adecuado (lo que aumenta la eficiencia), el monóxido de carbono es un combustible que se usa directamente. Además el calor residual tiene una temperatura suficientemente alta para impulsar una turbina de gas y/o producir vapor de alta presión para una turbina de vapor o cogeneración.

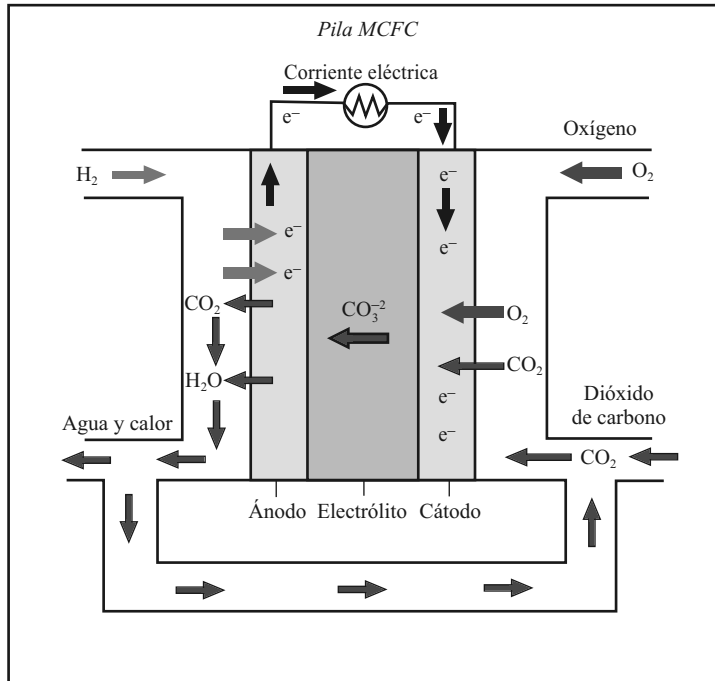


FIGURA 6.10. Esquema básico de la celda de una pila MCFC.

No obstante, las pilas MCFC tienen algunos inconvenientes: el electrólito es muy corrosivo y móvil, y se requiere una fuente de dióxido de carbono en el cátodo (reciclado normalmente del escape del ánodo) para formar el ión carbonato. La tolerancia al azufre es baja, igual que en todas las celdas que tengan reformado catalítico y las altas temperaturas provocan problemas en los materiales, particularmente de estabilidad mecánica, que afectan a la vida útil.

6.5.5. Pila de combustible de óxido sólido (SOFC)

El electrólito en esta pila es un material cerámico duro y sólido consistente en un óxido metálico no poroso, usualmente óxido de zirconio (ZrO_2) estabilizado con óxido de itrio (Y_2O_3). La pila opera a 650-1 000 °C, donde tiene lugar la conducción iónica por iones oxígeno. Típicamente, el ánodo es un cermet cobalto-óxido de zirconio o níquel-óxido de zirconio, y el cátodo es un óxido compuesto de lantano y manganeso ($LaMnO_3$) dopado con estroncio.

Como el electrólito es sólido, la pila admite configuraciones muy diversas, como la tubular y la plana o monolítica. La construcción de la pila con cerámica

sólida elimina los problemas de corrosión de las celdas de electrólito líquido, y tiene la ventaja de impedir el paso directo del gas de un electrodo a otro. La ausencia de líquido también elimina el problema de movimiento o inundación del electrólito en los electrodos. La cinética de las celdas es rápida, y el monóxido de carbono es un combustible que se puede utilizar directamente al igual que en las MCFC. A la temperatura de operación de la SOFC, el combustible se puede reformar dentro de la pila.

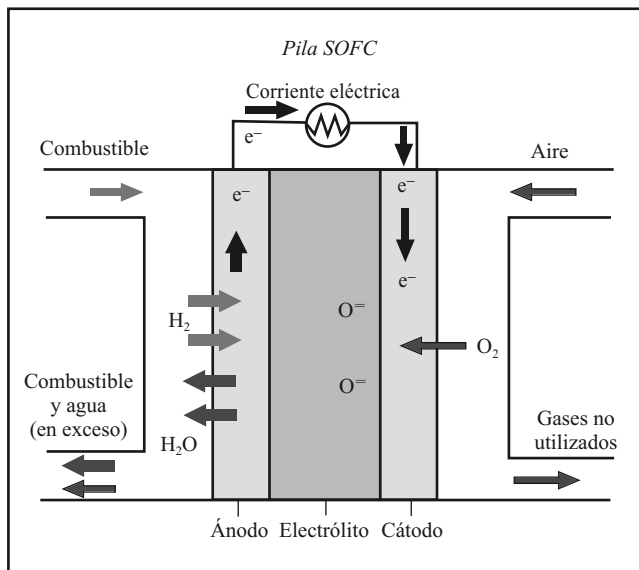


FIGURA 6.11. Esquema básico de la celda de una pila SOFC.

La alta temperatura de la SOFC tiene sus inconvenientes. Hay desajustes de expansión térmica entre los materiales y la estanqueidad entre celdas es difícil en las configuraciones de placas planas. Además da lugar a fuertes restricciones en la selección de los materiales, lo cual conlleva difíciles procesos de fabricación.

La figura 6.12 resume las reacciones electroquímicas que tienen lugar en las diferentes pilas de combustible. En las pilas de combustible de baja temperatura (PEMFC, AFC y PAFC), los mejores portadores de carga en el electrólito son los protones o los iones hidroxilo, mientras que en las pilas de alta temperatura (MCFC y SOFC), los iones carbonato y los iones oxígeno son los portadores de carga, respectivamente.

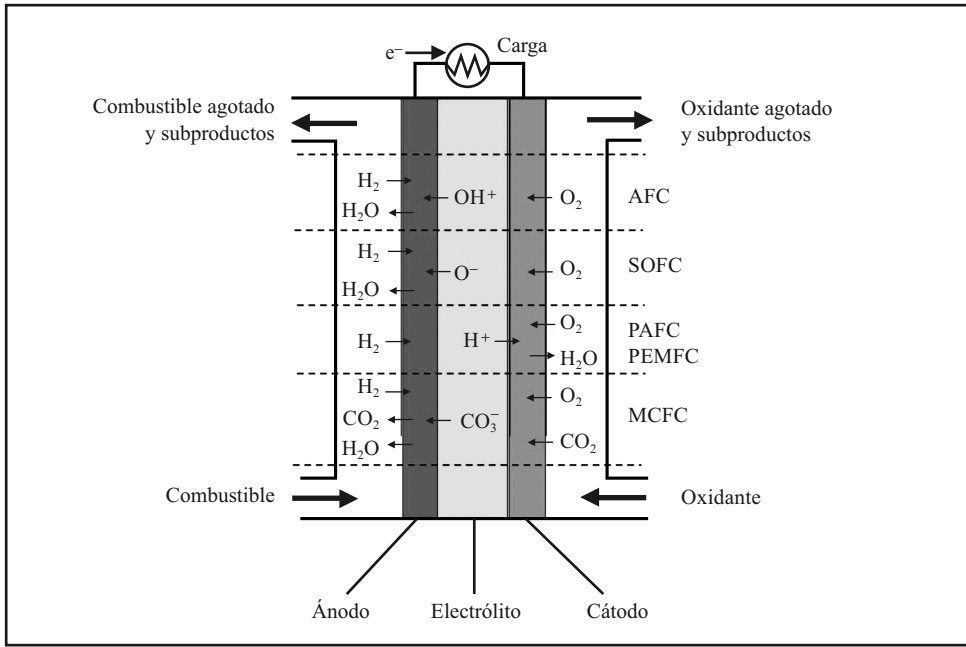


FIGURA 6.12. Principales tipos de tecnologías de pilas de combustible y sus reacciones electroquímicas. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

Aunque las pilas de combustible admiten una amplia gama de combustibles, son en cambio sensibles a ciertos contaminantes, que deben ser minimizados en el gas combustible. La siguiente tabla muestra el impacto de los principales constituyentes de los gases de combustible en los diversos tipos de pilas.

| Especies gaseosas | PEMFC | AFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|------------------------------------|------------------|-------------|------------------|-------------------|-----------------|
| H ₂ | Combustible | Combustible | Combustible | Combustible | Combustible |
| CO | Veneno (>10 ppm) | Veneno | Veneno (>0,5%) | Combustible* | Combustible |
| CH ₄ | Disolvente | Veneno | Disolvente | Disolvente** | Combustible* |
| CO ₂ y H ₂ O | Disolvente | Veneno | Disolvente | Disolvente | Disolvente |
| S (como H ₂ S y COS) | Veneno (>1 ppm) | Veneno | Veneno (>50 ppm) | Veneno (>0,5 ppm) | Veneno (>1 ppm) |

* En realidad, el CO, con H₂O, da H₂ y CO₂, y el CH₄, con H₂O, se transforma en H₂ y CO más rápidamente que reaccionando como combustible en el electrodo.

** Combustible en MCFC de reformado interno.

TABLA 6.1. Impacto de los principales constituyentes del combustible en las pilas de combustible. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

El hidrógeno necesario para alimentar una pila de combustible se puede obtener por reformado del gas natural y vapor en presencia de un catalizador a partir de una temperatura de 760 °C, por medio de una reacción endotérmica. Las temperaturas de operación de las MCFC y SOFC son suficientemente altas para que el proceso de reformado pueda producirse dentro de la pila, lo que se denomina reformado interno.

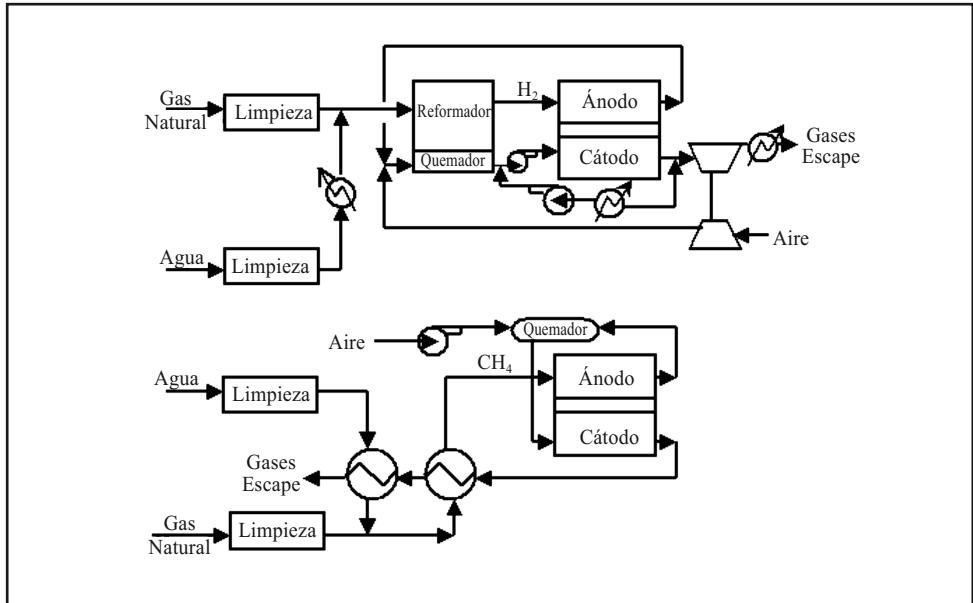


FIGURA 6.13. Comparación entre reformado externo e interno en un sistema MCFC. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

La figura 6.13 muestra una comparación entre el reformado interno y reformado externo en una pila MCFC. La reacción de reformado es controlada por la disminución en hidrógeno cuando la pila produce potencia. Este reformado interno puede ser beneficioso para la eficiencia del sistema porque la reacción exotérmica de la pila provee el calor demandado por la reacción endotérmica de reformado. Se necesita un catalizador del reformado anexo a la cámara de gas anódica para que se produzca la reacción. Así se elimina el coste de un reformado externo y la eficiencia del sistema mejora, pero a expensas de una configuración de pila más compleja y más problemas de mantenimiento. El proyectista de pilas de alta temperatura puede elegir, pues, entre el reformado interno o externo.

Las actuales MCFC de reformado interno solo pueden operar a presión ambiente, mientras que las MCFC de reformado externo más recientes pueden operar

a presiones por encima de las 3 atm. La lenta velocidad de la reacción de reformado hace impracticable el reformado interno en pilas de temperaturas más bajas. Por ello recurren a un reformado externo separado.

Se podría concluir que cada tecnología de pila de combustible considerada tiene regímenes de operación significativamente diferentes, por lo que difieren sus materiales de construcción, técnicas de fabricación y requisitos de sistema.

En la tabla 6.2, se resumen las principales características, ventajas e inconvenientes de las distintas tecnologías de pila de combustible analizadas.

| <i>Tipos de pila</i> | <i>PEMFC</i> | <i>AFC</i> | <i>PAFC</i> | <i>MCFC</i> | <i>SOFC</i> |
|--|---|---|---|---|---|
| <i>Electrolito</i> | Membrana de polímero sólido. | Solución acuosa de hidróxido de potasio. | Ácido fosfórico líquido inmovilizado. | Solución líquida de litio, sodio y potasio. | Óxido de zirconio sólido con adiciones de itrio. |
| <i>Aplicaciones</i> | Vehículos. Portátiles. Generación estacionaria. | Espacio. Militar. | Generación estacionaria. Portátiles. | Generación estacionaria. | Generación estacionaria. |
| <i>Ventajas</i> | Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento. Baja temperatura. Arranque rápido. | Reacción catódica más rápida en electrolito alcalino. Mayor eficiencia. | 65% de eficiencia en cogeneración. Acepta H ₂ impuro. | Ventajas por alta temperatura: mayor eficiencia, catalizadores más baratos. | Ventajas por alta temperatura. Ventajas por electrolito sólido. |
| <i>Inconvenientes</i> | Catalizadores costosos. Sensible a impurezas en H ₂ u otro combustible. | Muy sensible a impurezas. | Catalizador de platino. Baja corriente y potencia. Gran peso y volumen. | Corrosión debido al tipo de electrolito. Baja vida útil. | Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil. |
| <i>Temperatura operación</i> | 60-100 °C | 90-100 °C | 175-200 °C | 600-900 °C | 600-1000 °C |
| <i>Portador de carga</i> | H ⁺ | OH ⁻ | H ⁺ | CO ₃ ⁼ | O ⁼ |
| <i>Necesidad de reformador externo para metano</i> | Sí | Sí | Sí | No | No |
| <i>Componentes electrodos</i> | Platino-carbono. | Níquel, plata, metales nobles. | Platino-carbono. | Níquel | Níquel-óxido de estroncio. |
| <i>Aplicación del calor producido</i> | Gas de proceso + medio refrigerador independiente. | Gas de proceso + medio refrigerador independiente. | Gas de proceso + medio refrigerador independiente. | Reformado interno + gas de proceso. | Reformado interno + gas de proceso. |

TABLA 6.2. Resumen de las principales diferencias de tecnologías de pilas de combustible. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

En la actualidad, el mercado de pilas de combustible está liderado por Estados Unidos destacando las empresas Ballard, Plug and Power, International Fuel Cells (IFC) y H. Power.

Se está haciendo un importante esfuerzo de I+D en el ámbito de pilas de combustible. En términos de componentes hay tres principales áreas de I+D: el apilamiento (*stack*), el procesador de combustible y el sistema de acondicionamiento de potencia.

En relación con el apilamiento de celdas, el enfoque sobre las pilas de combustible de alta temperatura está en alcanzar mayores densidades de potencia, lo cual permitirá el uso de menores tamaños de apilamientos (*stack*) y operación con mejores eficiencias, las pilas de combustible MCFC necesitan mejorar también la vida del *stack*, mientras que las pilas de combustible SOFC han demostrado unas buenas características de vida. En relación con las pilas de combustible de baja temperatura, particularmente PEMFC, el enfoque está en reducir costes y optimizar el *stack* para la operación sobre combustibles reformados, así como, el desarrollo de membranas de alta temperatura, lo cual permitirá la operación en condiciones más favorables con respecto a la eficiencia y tolerancia al monóxido de carbono. Para las pilas de combustible PAFC, la cuales están cerca de convertirse en una tecnología madura, la reducción de costes es uno de los aspectos más importantes, mediante el uso de materiales alternativos (por ejemplo, para los platos separadores) e incrementado el volumen de producción.

El procesador de combustible es un elemento crítico para las pilas de combustible, particularmente para las pilas de baja temperatura, ya que representa un componente del coste total del sistema y tiene una influencia muy importante sobre la eficiencia del sistema. Los combustibles principales utilizados son el gas natural y el metanol, pero para acceder a otros segmentos de mercado como el transporte y otros (sistemas remotos de generación), se necesita además la posibilidad de utilizar otros combustibles como la gasolina y el diesel. Se necesita además desarrollar sistemas de bajo costo y fiables, y que puedan ser fácilmente integrados, mejorar los catalizadores y los sistemas de control.

Los avances en la electrónica de potencia, a su vez, beneficiarán las pilas de combustible a través de la disminución de pérdidas en la conversión DC/AC, la reducción de costes y la mejor integración en la red eléctrica.

6.6. Aplicaciones de las pilas de combustible

Las pilas de combustible tienen muchas características que las hacen idóneas como dispositivos de conversión de energía, entre las que destacan su eficiencia relativamente alta y su bajo impacto ambiental prácticamente sin emisiones gaseosas ni partículas sólidas. Las características, ventajas, e inconvenientes comentados anteriormente son la base para seleccionar el tipo de pila de combustible que responde a las necesidades de una variedad de aplicaciones.

Las principales aplicaciones se pueden englobar dentro de tres grandes grupos:

- *Aplicaciones estacionarias*: Generación eléctrica distribuida y cogeneración.
- *Aplicaciones móviles*: Fuerza motriz y unidad auxiliar de generación (APU) en vehículos de transporte terrestre, marítimo y aéreo.
- *Aplicaciones portátiles*: Fuente de alimentación para teléfonos móviles, ordenadores, juguetes y dispositivos portátiles en general.

| | | <i>PAFC</i> | <i>MCFC</i> | <i>SOFC</i> | <i>AFC</i> | <i>PEMFC</i> |
|---|---|-------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| <i>Producción de electricidad</i> | <i>Centralizado 100-1 000 MW</i> | | ● | ● | | |
| | <i>Descentralizado 1-100 MW</i> | ● | ● | ● | | |
| | <i>Autónomos 50-100 kW</i> | ● | ● | ● | ● | ● |
| <i>Cogeneración</i> | <i>Industriales 1-20 MW</i> | ● | ● | ● | | |
| | <i>Servicio público 30-1 000 kW</i> | ● | ● | ● | | |
| | <i>Unidades pequeñas 1-30 kW</i> | | | | | ● |
| <i>Transporte y aplicaciones especiales</i> | <i>Hasta 100 kW</i> | | | | ● | ● |

TABLA 6.3. Tipos de pilas de combustible y aplicaciones. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

6.6.1. Generación eléctrica distribuida

La generación distribuida es una de las aplicaciones que mejor se adapta a las pilas de combustible. Frente al sistema convencional de distribución de energía formado por grandes centrales y largas redes de transporte, la generación eléctrica distribuida consiste en disponer de múltiples plantas de pequeño tamaño (<30 MW) instaladas en las propias zonas residenciales e industriales, junto a los puntos de consumo.

Las principales ventajas de la generación distribuida son:

- Buena combinación con energías renovables, pilas de combustible y micro-turbinas de gas, por lo que resulta ventajosa para el medioambiente.
- Abaratamiento de los costes de instalación y distribución.
- Reducción de las pérdidas de las líneas de transporte y aumento de la eficiencia.
- Complemento y apoyo a la generación centralizada, mejorando la calidad del suministro.

Aunque basta una pila de combustible para generar electricidad, un sistema de potencia de pilas de combustible requiere la integración de muchos componentes además del propio *stack* de celdas, ya que este producirá solo corriente continua y utilizará solo un combustible procesado. Se requieren diversos subsistemas para permitir la operación con combustibles convencionales, para conectarse a la red de alterna y, a menudo, utilizar el calor disponible para alcanzar una alta eficiencia. A grandes rasgos, los sistemas de potencia de pilas de combustible consisten en un procesador de combustible, el convertidor de energía (pila), un acondicionador de potencia y, probablemente, una cogeneración o un ciclo de recuperación para utilizar el calor residual. En la figura siguiente, se presenta un esquema simple de estos sistemas básicos y sus interconexiones.

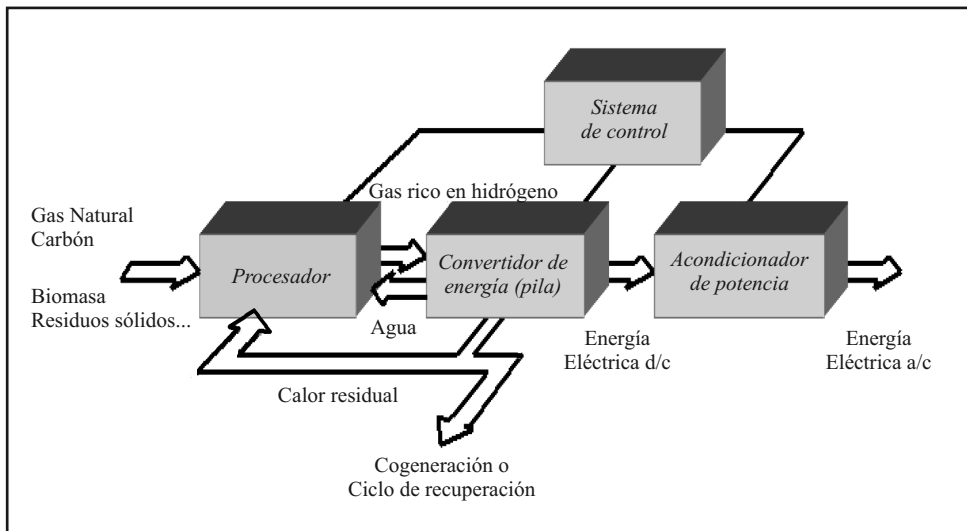


FIGURA 6.14. Esquema básico de una planta de potencia con pila de combustible. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

Para una planta de suministro de corriente alterna, se requiere la inversión de continua a alterna, el control de tensión, corriente y frecuencia, la elevación o reducción de tensión mediante un transformador, y el mantenimiento del contenido de armónicos en un nivel aceptable. También ha de considerarse la respuesta transitoria del equipo. Para la conexión a la red, también se deben tener en cuenta la sincronización, el ritmo de subida de potencia y el control de energía reactiva. En la fase inicial del análisis de sistemas, el aspecto más importante del acondicionamiento de potencia es la eficiencia de la conversión y la incorporación de la pequeña

pérdida de potencia en el cálculo de la eficiencia. Las eficiencias del acondicionamiento de potencia generalmente están en el orden del 94 al 98%.

El calor residual (es decir, el calor no utilizado en el procesamiento del combustible y en los subsistemas de la celda de combustible) se puede usar para proporcionar agua caliente, vapor o electricidad adicional. La utilización del calor residual depende tanto de las necesidades del usuario final como de las especificaciones del proceso. Las pilas de combustible de alta temperatura (MCFC y SOFC) pueden generar cantidades significativas de vapor sobrecalentado de alta presión a causa de la alta temperatura del calor residual. En un gran sistema de potencia de pilas de combustible, del orden de 100 a 200 MW o más, puede ser ventajosa la producción de electricidad mediante una turbina de vapor en ciclo de cola. En sistemas de pilas de combustible presurizadas, también puede ser ventajoso utilizar un turboexpansor de gas antes de la generación de vapor. Otras posibles áreas para la recuperación del calor residual son el efluente del gasificador, antes de la limpieza de gas frío, alrededor de la pila de combustible, y en el escape de la pila de combustible o del quemador.

La eficiencia energética de las plantas de pilas de combustible actuales están en el rango del 40-55%, basado en el poder calorífico inferior del combustible, si bien se han propuesto sistemas híbridos de pila de combustible-turbina de gas con recalentamiento, que ofrecen eficiencias por encima del 70%. Estos sistemas híbridos, que generan electricidad usando el mismo flujo de aire y combustible, ofrecen una reducción del kilovatio instalado del 25% con respecto a una pila de combustible convencional.

Como se ha visto, las pilas de combustible operan a una temperatura constante, y el calor de la reacción electroquímica se puede aprovechar para aplicaciones de cogeneración. Como las celdas operan a una eficiencia prácticamente constante e independiente del tamaño, las plantas con pilas de combustible de pequeño tamaño funcionan prácticamente con la misma eficiencia que las grandes. Por ello, las plantas de pila de combustible pueden ser configuradas en un amplio rango de potencia de salida, de vatios a megavatios.

Las principales ventajas que ofrecen las pilas de combustible para la generación distribuida son:

- Conversión directa de energía (sin combustión).
- No hay partes móviles en el convertidor de energía.
- Silenciosas.
- Alta disponibilidad demostrada de las unidades de baja temperatura.
- Facilidad de emplazamiento y flexibilidad de combustible.
- Resistencia y fiabilidad demostradas para unidades de baja temperatura.

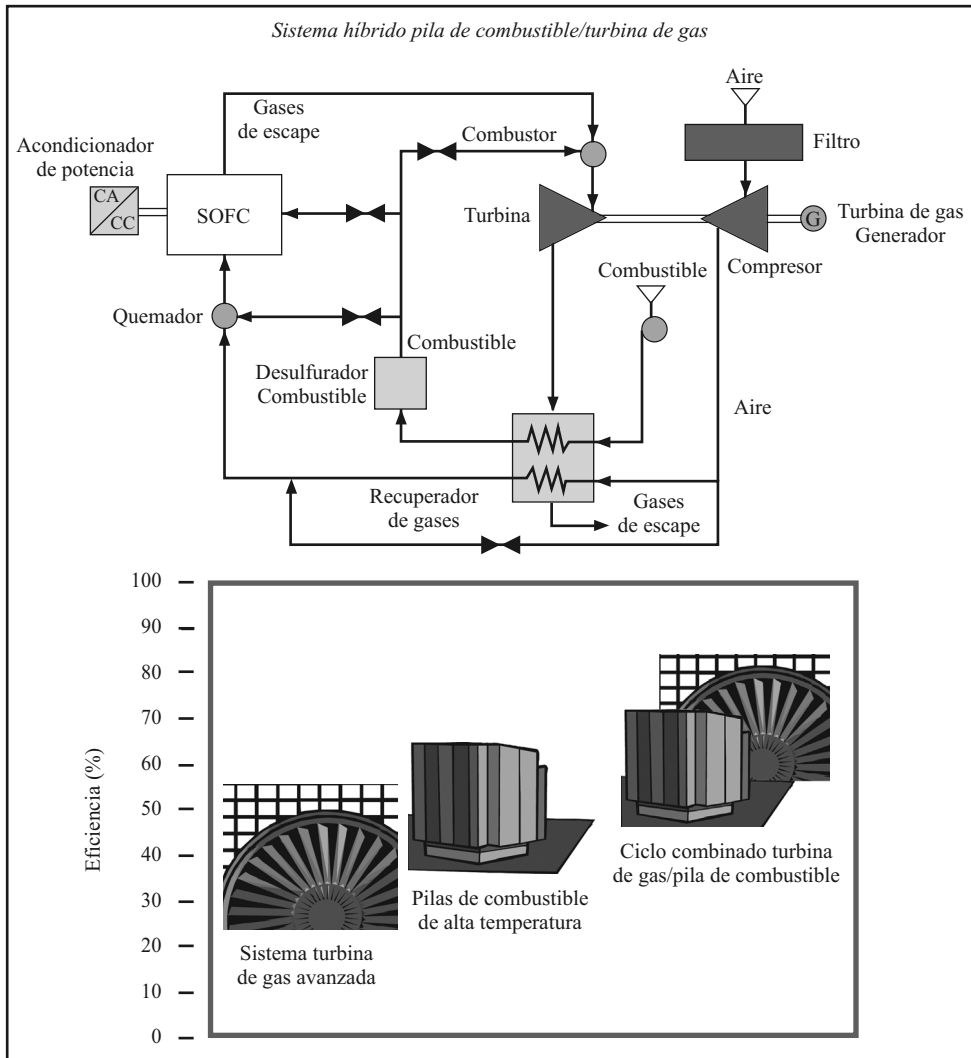


FIGURA 6.15. Combinación de una pila SOFC y una turbina de gas para mejorar la eficiencia. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

- Buen rendimiento en operación con carga fuera de diseño.
- Instalaciones modulares para adaptarse a la carga e incrementar la fiabilidad.
- Operación a distancia, sin personal.
- Flexibilidad de tamaño.
- Capacidad rápida de seguimiento de la carga.

Por el contrario, los principales factores que frenan un amplio uso de las pilas de combustible son el alto coste inicial y las dificultades de operación prolongada de las pilas a temperaturas elevadas. Otros inconvenientes son:

- Alto coste de entrada en el mercado.
- Resistencia o fiabilidad no demostradas para unidades de alta temperatura.
- Tecnología nueva para la industria energética.
- Falta de infraestructura.

Una de las características de los sistemas de pilas de combustible es que su eficiencia prácticamente no se ve afectada por el tamaño. Esto significa que se pueden desarrollar plantas pequeñas con una eficiencia relativamente alta, soslayando así los mayores costes asociados con el desarrollo de las plantas grandes. Como resultado, el desarrollo inicial de plantas estacionarias se ha centrado sobre plantas de una capacidad de unos cientos de kW a unos pocos MW. Las plantas pequeñas (unos cientos de kW a 1-2 MW) se pueden situar junto al consumidor y sirven para la operación de cogeneración, esto es, producción de energía eléctrica y térmica. Las plantas dispersas más grandes (1 a 10 MW) son apropiadas para ser usadas para autogeneración exclusivamente eléctrica. El combustible principal de las plantas es gas natural. Una vez se comercialicen estas plantas y se materialicen las mejoras de precio, las pilas de combustible podrán considerarse para grandes plantas de base, debido a su alta eficiencia. El combustible de las plantas de base puede ser gas natural o carbón. El combustible producido con un gasificador de carbón, una vez limpio, es adecuado para usarlo con pilas de combustible. Las pilas de combustible de alta temperatura se prestan para una buena integración energética con el gasificador de carbón.

La posibilidad de integrar la tecnología de gasificación de carbón en ciclo combinado (IGCC) con la tecnología de pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) abre un nuevo campo de investigación y desarrollo con un prometedor futuro dados los altos rendimientos que se pueden obtener y el mínimo impacto medioambiental.

Las pilas de combustible competirán entre los distintos tipos para algunas de sus aplicaciones, pero en otros tendrán que competir con otras tecnologías alternativas. En relación con las aplicaciones de microgeneración, las pilas de combustible tienen la mayoría de las propiedades que favorecen su aplicación, incluyendo, alta eficiencia eléctrica, baja contaminación acústica y vibraciones, emisiones cercanas a cero, ello unido a ratios relativamente atractivas para aplicaciones de cogeneración y factores relativamente altos de carga (especialmente para aplicaciones en hospitales y hoteles), por tanto, el sector comercial ofrece las características más atractivas para la aplicación de las pilas de combustible. Recientemente el sector residencial ha recibido una mayor atención para la aplicación de esta tecnología.

6.6.1.1. Ejemplos de plantas con pilas de combustible

A continuación, se presentan dos ejemplos de plantas con un sistema PEMFC y con un sistema MCFC de reformado interno. En ambos casos, el gas natural se utiliza como combustible.

En el sistema PEMFC, el combustible entra en un compresor y en un dispositivo de limpieza de combustible (un eliminador de azufre para prevenir el envenenamiento del catalizador del ciclo). El gas limpio se mezcla con agua en un vaporizador, el cual convierte el agua líquida en vapor de agua con el calor residual del reformado. Este combustible humidificado pasa al reformador por vapor. Como el gas natural reformado tiene un alto contenido en monóxido de carbono, se envía a un convertidor *shift* y a un oxidante selectivo para reducir el monóxido de carbono a 10-15 ppm. Este combustible rico en hidrógeno y pobre en monóxido de carbono entra en el *stack* PEM donde reacciona electroquímicamente con el aire comprimido.

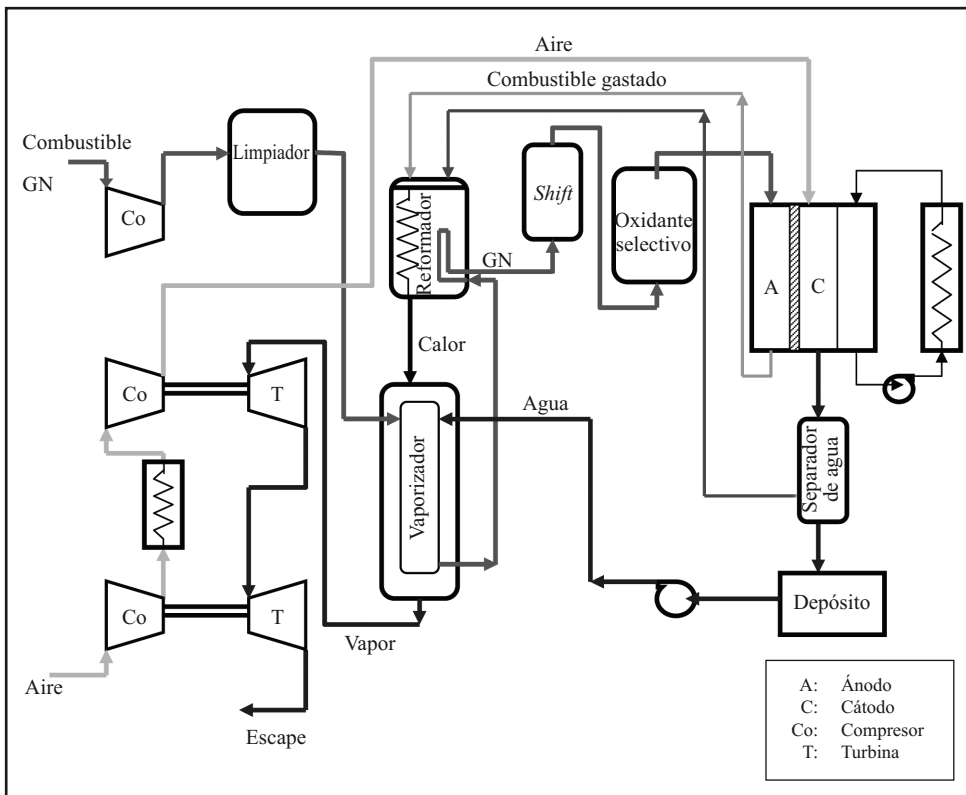


FIGURA 6.16. Planta de potencia PEMFC con gas natural como combustible.

El aire atmosférico se comprime en un turbocompresor, accionado por un turboexpansor de los gases de escape calientes y a presión. A continuación, el aire se enfría en un refrigerador intermedio de rodete térmico y pasa a un segundo turbocompresor. El aire comprimido entra directamente al *stack* PEM. El agua producto de la celda de combustible se mezcla con la corriente de gas oxidante. La corriente de oxidante gastado abandona la celda de combustible y un separador de agua elimina una gran parte de esta agua, la cual se usa posteriormente para humidificar el gas combustible previamente a su entrada al reformador. Ambas corrientes de combustible y oxidante gastados se usan en el quemador del reformado para proporcionar el calor requerido por las reacciones endotérmicas de reformado. El escape del reformador se usa para proporcionar el calor requerido por el vaporizador. Finalmente, la presión y el calor residual de esta corriente de escape se usan en los turbocompresores para impulsar el grupo compresor de aire.

La celda de combustible libera calor (se supone que la PEMFC opera a, aproximadamente, 80 °C), que se puede utilizar para calefacción del ambiente o agua caliente.

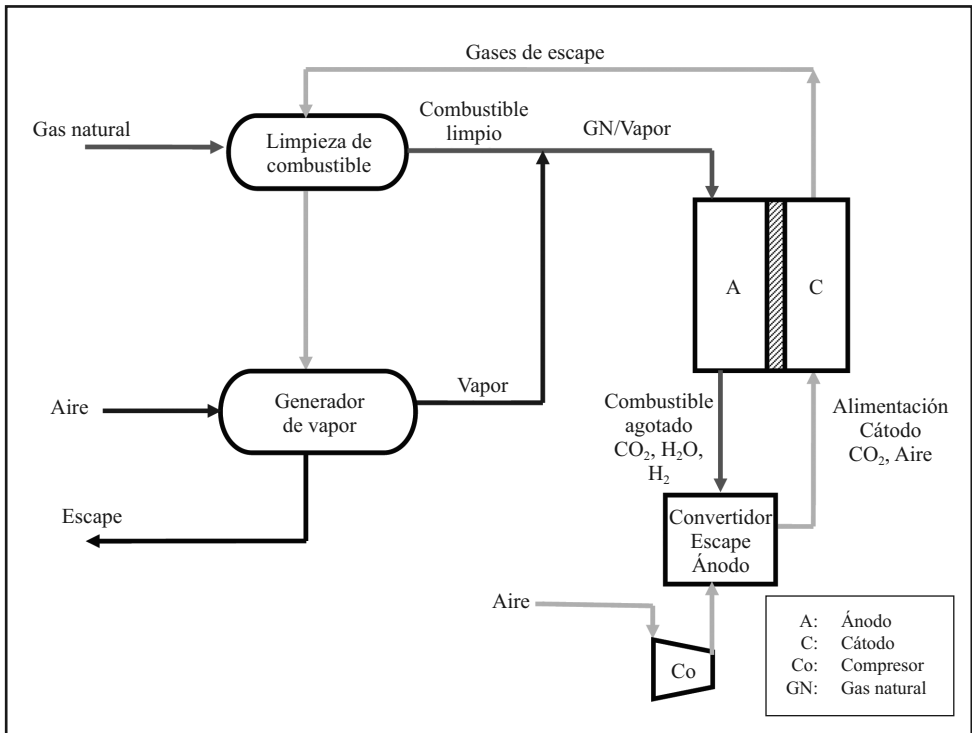


FIGURA 6.17. Planta de potencia MCFC con reformado interno y gas natural como combustible.

En la figura 6.17 se presenta el funcionamiento de una planta de potencia nominal de 3 MW de *ERC (Energy Research Corporation)* con un sistema MCFC de reformado interno. En esta planta, el gas natural combustible se limpia de sus contaminantes de azufre en un dispositivo de limpieza de combustible y se añade vapor a la corriente de combustible previamente a su entrada a la celda de combustible de reformado interno. El combustible reacciona electroquímicamente con el oxidante dentro de la celda para producir 3 MW de potencia en corriente continua. El combustible agotado reacciona a continuación en el convertidor de la salida del ánodo para proporcionar solamente dióxido de carbono y agua, que se mezclan con la corriente de aire de alimentación. Esta mezcla de aire rica en dióxido de carbono entra directamente en el cátodo de la celda de combustible. El escape del cátodo tiene un calor utilizable significativo, que se utiliza en la limpieza de combustible y en la generación de vapor. El calor residual se puede utilizar para calentar aire, agua o vapor para aplicaciones de cogeneración.

6.6.2. El sector automovilístico

Por numerosas razones, uno de los puntos de introducción para la energía del hidrógeno es el sector transporte. Los consumidores pagan considerablemente mucho más por la energía utilizada en el transporte que por la electricidad o el gas empleado para fines domésticos.

Para tener una idea de la magnitud del problema basta examinar el crecimiento experimentado por el parque automovilístico mundial. Así, mientras la población humana se ha duplicado desde 1950, el número de automóviles se ha multiplicado por siete.

En los países más desarrollados la velocidad de crecimiento del parque automovilístico se espera que se estabilice alrededor del 1% por año, aunque la distancia promedia a recorrer aumenta con mayor velocidad (en Estados Unidos puede alcanzar un 4% por año). A ello se debe añadir el crecimiento explosivo que está experimentando el tráfico rodado en algunos países.

La cuestión inmediata que se plantea es cómo se pueden mitigar los efectos contaminantes resultantes del incremento progresivo del tráfico rodado como consecuencia de las emisiones en los gases de escape de los motores, tales como hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NOx).

En los últimos años los constructores de automóviles han ido incorporando convertidores catalíticos postcombustión con el objetivo de reducir las emisiones contaminantes localizadas.

La forma más simple de reducir las emisiones de dióxido de carbono producidas por el tráfico rodado, que constituyen la emisión más importante, es aumentar

la eficiencia de los motores mediante la mejora de los diseños de los motores de combustión y la estructura del propio vehículo.

Además, están surgiendo tecnologías alternativas, basadas en el uso del hidrógeno como combustible asociado a un motor de combustión interna o a una pila de combustible capaz de mover un motor eléctrico. El hidrógeno es un combustible limpio cuando se quema con aire en un motor de combustión interna y conlleva una reducción significativa de las emisiones de NOx. Por otra parte, las tecnologías basadas en pilas de combustibles conllevan un aumento de la eficiencia al transformar directamente la energía química, almacenada en el enlace H-H de la molécula hidrógeno, en energía eléctrica y vapor de agua, que constituye la única emisión producida.

Desde finales de los años ochenta, se ha producido un fuerte impulso en el desarrollo de pilas de combustible para su uso en propulsión de vehículos de pequeñas y grandes dimensiones. Un objetivo principal para este desarrollo es la necesidad de conseguir coches, camiones y autobuses eficientes y limpios que puedan funcionar tanto con combustibles convencionales (gasolina, gasóleo), como con combustibles alternativos y renovables (hidrógeno, metanol, etanol, gas natural y otros hidrocarburos). Con hidrógeno producido a partir de fuentes renovables como combustible principal, estos vehículos no tendrían emisiones. Con otros combustibles principales que no sean hidrógeno, los sistemas de pilas de combustible podrían emplear un procesador de combustible a bordo del vehículo apropiado para convertirlo en hidrógeno, ofreciendo una fuerza motriz de muy bajas emisiones y grandes eficiencias. Los vehículos de pila de combustible ofrecen la ventaja de un accionamiento eléctrico y bajo mantenimiento a causa de las pocas partes móviles críticas. Este desarrollo está siendo patrocinado por diversos gobiernos en Norteamérica, Europa y Japón, así como por los principales fabricantes de automóviles del mundo.

A principios de los años setenta, K. Kordesch convirtió un automóvil Austin A-40 de 1961, en un coche híbrido de pilas de combustible aire-hidrógeno y batería. Este vehículo utilizó una pila de combustible alcalina de 6 kW conjuntamente con baterías de plomo, y operó con hidrógeno transportado en cilindros de gas comprimido instalados en el techo. El coche circuló por carreteras públicas durante tres años y alcanzando unos 21 000 km.

En 1994 y 1995, H-Power (Belleville, New Jersey) encabezó un equipo que construyó tres autobuses de línea híbridos PAFC/batería. Estos autobuses empleaban una pila de combustible de 50 kW y una batería de níquel-cadmio de 100 kW y 180 Ah.

Durante la década de los noventa, la principal actividad en el desarrollo de pilas de combustible para transporte se ha centrado en las pilas de combustible de electrólito

polímero (PEMFC). En 1993, Ballard Power Systems (Canadá) construyó un autobús urbano ligero de demostración con un sistema de pilas de combustible de 120 kW, seguido de un autobús pesado de 200 kW en 1995. Estos autobuses no emplean baterías de tracción. Funcionan con hidrógeno comprimido como combustible. En 1997, Ballard proporcionó unidades PEMFC de 205 kW de combustible hidrógeno para una pequeña flota de autobuses urbanos de demostración en Chicago, Illinois y Vancouver. Trabajando en colaboración con Ballard, Daimler-Benz construyó una serie de vehículos accionados por PEMFC, en un rango desde turismos a autobuses.

Los primeros de estos vehículos empleaban hidrógeno como combustible. Un coche de PEMFC con metanol como combustible, presentado por Daimler-Benz en 1997 tenía una autonomía de 640 km. En 1996 Toyota construyó un turismo híbrido de pila de combustible/batería con hidrógeno como combustible (hidruro metálico para almacenamiento de hidrógeno), seguido en 1997 por un coche con metanol como combustible con la misma plataforma RAV4.

Alrededor de 2002-2004 tuvo lugar la primera producción de vehículos con pilas de combustible (FCVs) como vehículos de flota para demostración en Estados Unidos, Europa y Japón. Sin embargo, a día de hoy, se puede afirmar que este hito no se ha cumplido completamente. En 2006-2007 se desarrolló una segunda generación de sistemas de pilas de combustible incorporados a los FCVs y expansión de las flotas de FCVs en Estados Unidos, Europa y Japón.

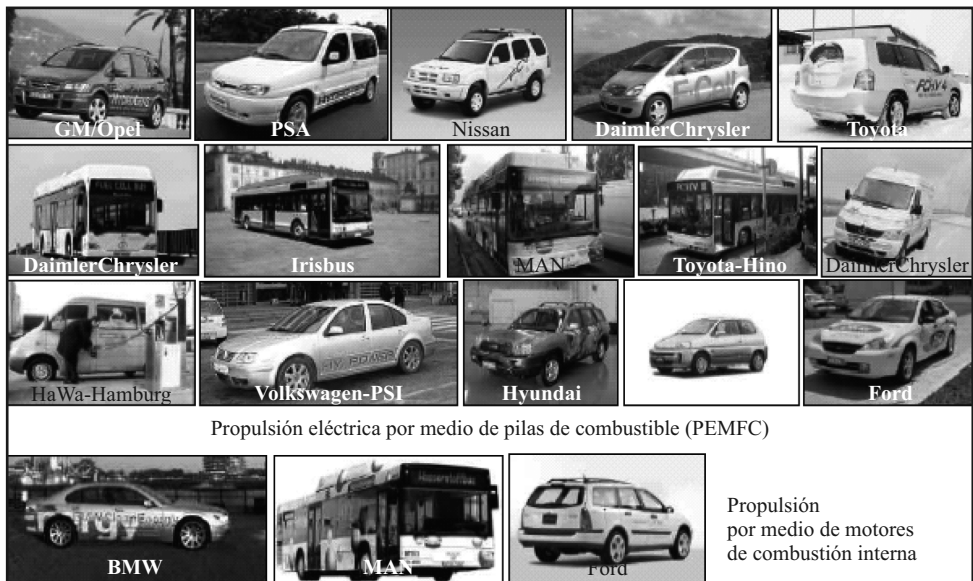


FIGURA 6.18. Prototipos de vehículos alimentados con hidrógeno.

En la actualidad, los principales fabricantes están investigando y desarrollando diversos prototipos de vehículos movidos por hidrógeno. Básicamente se está trabajando en tres posibilidades para la propulsión de estos vehículos:

- Propulsión eléctrica utilizando hidrógeno como fuente de energía para una pila de combustible asociada a un motor eléctrico.
- Propulsión mecánica utilizando hidrógeno como combustible para un motor de combustión interna.
- Propulsión híbrida.

Para avanzar en el desarrollo tecnológico y acelerar el calendario para la producción del FCV a precios viables, la mayor parte de fabricantes de vehículos han establecido diversas alianzas entre sí y con los fabricantes de pilas de combustible.

La tecnología de pilas más utilizada en los FCVs es la de membrana polimérica (PEMFC) con una potencia de 50-100 kW. Los vehículos movidos con pilas de combustible conllevan un aumento del rendimiento. Frente a una eficiencia del 15-20% en los vehículos actuales, estos nuevos vehículos pueden alcanzar una eficiencia del 45-50%.

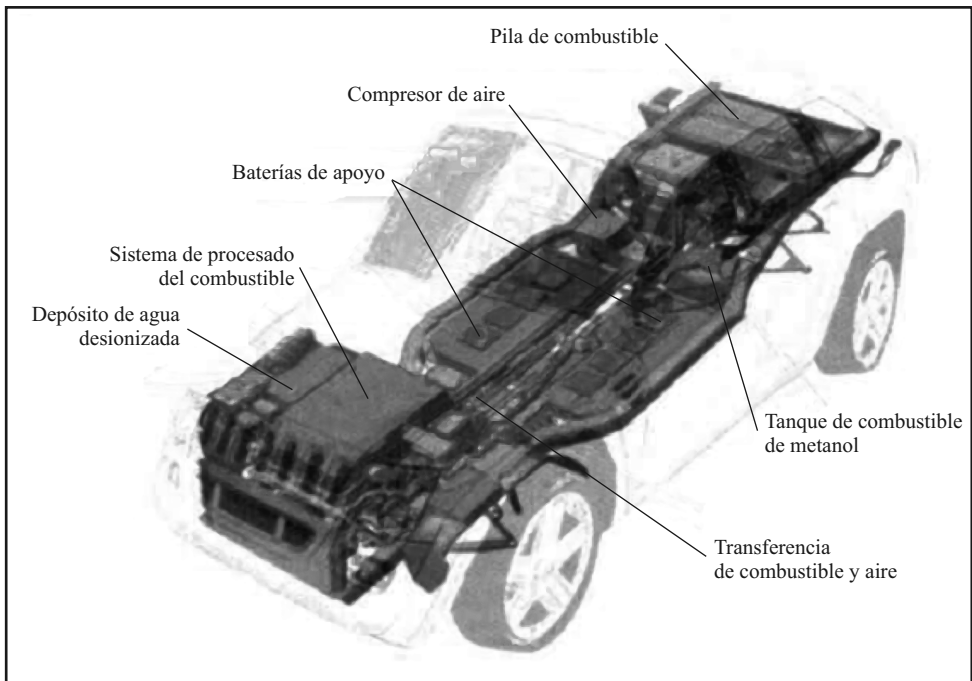


FIGURA 6.19. Principales elementos de un automóvil propulsado por hidrógeno y pila de combustible. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

En la tabla siguiente, se muestran las principales características de algunos prototipos de vehículos híbridos de pila de combustible (FCHV) desarrollados por diversos fabricantes.

| <i>Vehículo</i> | <i>Pila de combustible Potencia neta continua/máxima (kW)</i> | <i>Baterías Potencia continua/pico (kW)</i> | <i>Combustible Presión (bar) Capacidad (kg)</i> | <i>Autonomía (km)</i> | <i>Peso en vacío (kg)</i> |
|-----------------------------|---|---|---|---------------------------|-------------------------------|
| DaimlerChrysler FCCell | Ballard 68/72 | NiMH 15/20 | CH ₂ 350 bar 1,8 kg | 177 | 1 500 |
| Ford Focus FCV | Ballard 68/n.d. | NiMH n.d./20 | CH ₂ 350 bar 4 kg | 307 | 1 600 |
| Ford Explorer TDV2 | Ballard 68/n.d. | NiMH n.d./40 | CH ₂ 700 bar 10 kg | 563 | 2 561 |
| General Motors HydroGen3 | GM 94/94 | n.d. 60/60 | CH ₂ 700 bar 3,1 kg | 270 | 1 590 |
| General Motors HydroGen3 | GM 94/94 | n.d. 60/60 | LH ₂ 4,6 kg | 401 | 1 590 |
| General Motors Equinox | GM 93/93 | n.d. 90/100 | CH ₂ 700 bar 4,2 kg | 322 | 2 010 |
| 2003 Honda FCX | Ballard 78/78 | Ultra capacitor n.d. | CH ₂ 350 bar 3,3 kg | 274 | 1 680 |
| 2006 Honda FCX | Honda 86/86 | Ultra capacitor n.d. | CH ₂ 350 bar 3,6 kg | 338 | 1 670 |
| Hyundai Tucson FCEV | UTC Power n.d./80 | Li Ion n.d./n.d. | CH ₂ 350 bar n.d. | 299 | n.d. |
| KIA Sprotage FCEV | UTC Power n.d./80 | Li Ion n.d./n.d. | CH ₂ 350 bar n.d. | n.d. | n.d. |
| Nissan X-Trail FCV | Nissan 90/90 | Li Ion n.d./25 | CH ₂ 700 bar 3,6 kg | 377 | 1 860 |
| Toyota FCHV | Toyota 75/90 | NiMH n.d./25 | CH ₂ 350 bar 3,2 kg | 311 | 1 862 |

CH₂: hidrógeno gaseoso comprimido.

LH₂: hidrógeno líquido.

Ni-MH: níquel-hidruro metálico.

Li Ion: ión de litio.

n.d.: no disponible.

TABLA 6.4. Algunos prototipos de vehículos de pila de combustible desarrollados actualmente. Fuente: Elaboración propia a partir de ZEV Panel Final Report April 2007.

Además de proporcionar la fuerza motriz de los vehículos, una de las aplicaciones más interesantes de las pilas de combustible en la automoción es como Unidad Auxiliar de Generación (*Auxiliar Power Unit - APU*) capaz de suministrar la energía necesaria para el sistema eléctrico del vehículo con una alta eficiencia. Actualmente las pilas tipo PEMFC y SOFC son las que más se están desarrollando para esta aplicación.

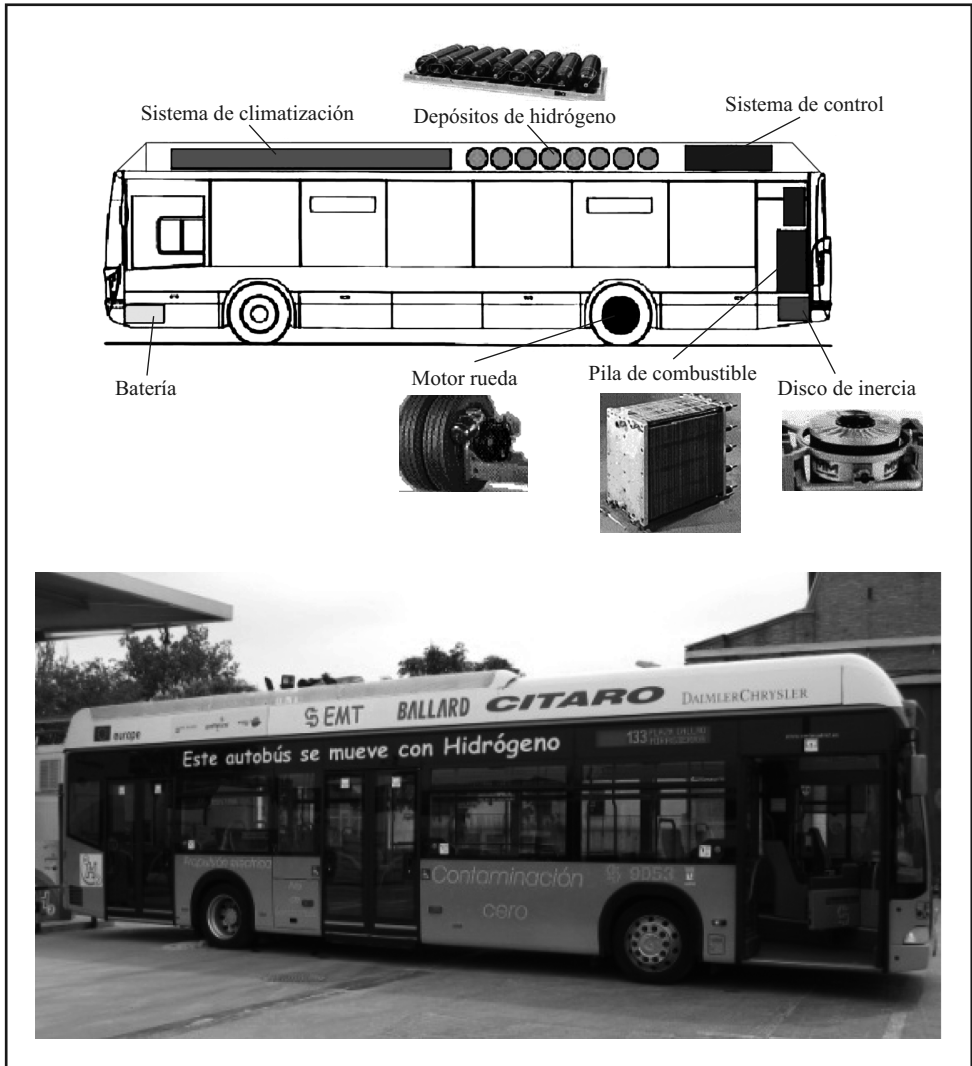


FIGURA 6.20. Principales elementos de un autobús propulsado por hidrógeno y pila de combustible. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

Considerando que el equipamiento de los vehículos es cada vez más completo incluyendo bombas de agua eléctricas, dirección asistida eléctrica, frenos activados eléctricamente, modernos equipos de comunicación, etc., es de esperar que los actuales consumos eléctricos en los vehículos se dupliquen en los próximos años.

A diferencia de las baterías convencionales que se cargan mediante un alternador, un sistema de APU funciona independientemente del motor, alimentándose desde el depósito de hidrógeno. De esta manera es posible utilizar, por ejemplo, el sistema de aire acondicionado o de calefacción, incluso si el motor no está en marcha.

Además, un generador convencional, accionado mecánicamente y con suministro de 1 kW de electricidad, requiere alrededor de 1,5 litros de carburante cada cien kilómetros, mientras que, usando un sistema de APU por medio de una pila de combustible tipo SOFC, esta cifra se puede reducir en torno al 46%, con un ahorro sustancial de consumo y beneficios medioambientales.

En el calendario previsto para la plena comercialización de los FCVs, los vehículos de flota (autobuses urbanos, camiones recogedores de basura, etc.) representan la mejor manera de ganar experiencia real con estas tecnologías mientras continúa su perfeccionamiento. Además, de esta forma, se evita el problema de la prácticamente nula infraestructura existente para el suministro de combustible, ya que la mayor parte de las flotas son abastecidas y mantenidas desde una única estación de servicio centralizada.

Las siguientes tablas muestran las principales especificaciones de algunos prototipos de autobús con pilas de combustibles desarrollados en el periodo 2000-2010.

| | <i>Tipo de pila</i> | <i>Fabricante</i> | <i>Potencia (kW)</i> | <i>Volumen H₂ (l)</i> | <i>Estado del H₂</i> | <i>Autonomía (km)</i> |
|-----------------|---------------------|-------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Ansaldo | PEMFC | De Nora | 45 | 600 | Líquido | 400 |
| NEBUS | PEMFC | Ballard | 250 | 1050 | Gas | 250 |
| Midi City | PEMFC | De Nora | 60 | 500 | Gas | 250 |
| Berlín | PEMFC | De Nora | 120 | 700 | Líquido | – |
| Eureka | PAFC | De Nora | 78 | 700 | Líquido | 300 |
| NEOPLAN | PEMFC | De Nora | 55 | 588 | Gas | 600 |
| Bavarian FCB I | PEMFC | Siemens | 160 | 1548 | Gas | 250 |
| Bavarian FCB II | PEMFC | Proton Motor | 80 | 600 | Gas | 150 |
| CITARO | PEMFC | Ballard | 250 | 1050 | Gas | 300 |

TABLA 6.5. Prototipos europeos de autobuses. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

| | Tipo de pila | Fabricante | Potencia (kW) | Volumen H ₂ (l) | Estado del H ₂ | Autonomía (km) |
|----------------------|--------------|------------|---------------|----------------------------|---------------------------|----------------|
| Prototipo Ballard I | PEMFC | Ballard | 93 | – | Gas | 160 |
| Prototipo Ballard II | PEMFC | Ballard | 205 | – | Gas | 400 |
| CTA | PEMFC | Ballard | 205 | 1 050 | Gas | 400 |
| BC Transit | PEMFC | Ballard | 205 | 1 050 | Gas | 400 |
| Comercial Ballard | PEMFC | Ballard | 205 | 1 050 | Gas | 560 |
| NOVABUS | PEMFC y PAFC | XCelasis | 100/110 | Metanol + reformador | Líquido | 560 |

TABLA 6.6. Prototipos no europeos de autobuses. Fuente: Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón.

La mayoría de los prototipos construidos han experimentado con diversos tipos de combustible, pero solo el hidrógeno obtenido a partir de fuentes renovables garantiza un Vehículo de Emisión Cero (ZEV). No obstante, sea cual sea el combustible del FCV, se requerirá una gran inversión en infraestructuras para el suministro de los nuevos combustibles.

6.6.3. Aplicaciones portátiles

A causa de la naturaleza modular de las pilas de combustible, son adecuadas para pequeñas unidades portátiles, por ejemplo, como fuente de alimentación para ordenadores portátiles o teléfonos móviles, en un rango de niveles de potencia desde 5 W o menos, hasta 100 W.

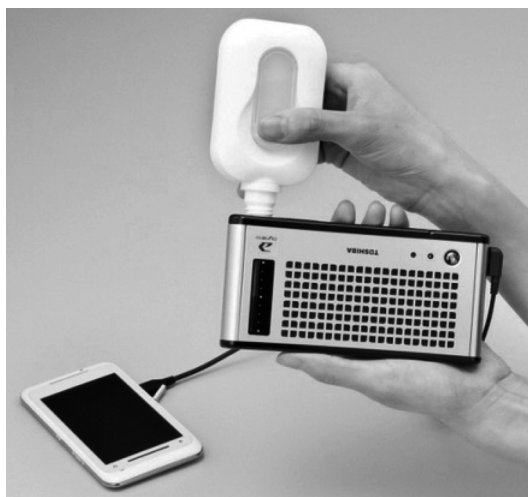


FIGURA 6.21. Sistema de pila DMFC-Dynario desarrollado por Toshiba para teléfonos móviles mediante cartuchos de metanol. Fuente: <www.itechnews.net>.



FIGURA 6.22. Sistema de pila DMFC-Laptop '04 desarrollado por Samsung para ordenadores portátiles. Fuente: <www.fuelcelltoday.com>.

Para estas aplicaciones se están desarrollando principalmente pilas de combustible tipo PEMFC o DMFC.

Bibliografía

- BURKE, A. y M. GARDNER, *Hydrogen Storage Options: Technologies and comparisons for light duty vehicle applications*, Paper UCD-ITS-RR-05-01, Institute of Transportation Studies, University of California, Davis, 2005.
- COLLEGE OF THE DESERT, *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*, Course Manual, 2001.
- FUNDACIÓN PARA EL DESARROLLO DE LAS NUEVAS TECNOLOGÍAS DE HIDRÓGENO EN ARAGÓN, *Hidrógeno y pilas de combustible: estado de la técnica y posibilidades en Aragón*, Zaragoza, 2005.
- LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN TECNOLOGÍAS DE LA COMBUSTIÓN, Centro Superior de Investigaciones Científicas - Universidad de Zaragoza - Gobierno de Aragón.
- LINARES HURTADO, J. I. y B. Y. MORATILLA SORIA, *El hidrógeno y la energía. Avances de Ingeniería. Análisis de situación y perspectiva de nuevas tecnologías energéticas*, 2, Universidad Pontificia de Comillas, 2007, ISBN 978-84-932772-9-1.
- MILNE, T. A., C. C. ELAM y R. J. EVANS, *Hydrogen from biomass-state of the art and research challenges*, IEA/H2/TR-02/001, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 2002.
- SRI CONSULTING, <<http://www.sriconsulting.com>>, 2010.
- UNPA, Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Grupo H₂.
- WANG, D., S. CZERNIK, D. MONTANE, M. MANN y E. CHORNET, «Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions», *Ind Eng Chem Res* 36, 1507-1518, 1997.
- ZEV Panel, *Status and Prospects for Zero Emissions Vehicle Technology*, Final Report, <http://www.arb.ca.gov/msprog/zevprog/zevreview/zev_panel_report.pdf>, abril 2007.

Índice

| | |
|--|----|
| PRESENTACIÓN | 7 |
| PRÓLOGO | 9 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 13 |
| 2. PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO | 17 |
| 2.1. Introducción | 17 |
| 2.2. Propiedades químicas | 17 |
| 2.3. Propiedades físicas | 18 |
| 2.3.1. Densidad y medidas relacionadas | 18 |
| 2.3.2. Temperaturas de cambio de fase | 19 |
| 2.3.3. Factor de compresibilidad | 21 |
| 2.4. Contenido energético | 23 |
| 2.5. Propiedades relacionadas con la seguridad | 25 |
| 2.5.1. Punto de inflamación o <i>flash-point</i> | 26 |
| 2.5.2. Rango de inflamabilidad | 27 |
| 2.5.3. Temperatura de autoignición | 28 |
| 2.5.4. Energía de ignición | 29 |
| 2.5.5. Número de octano | 29 |
| 2.5.6. Características de la llama | 30 |
| 2.5.7. Fragilización | 31 |
| 2.5.8. Toxicidad | 31 |
| 3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO | 33 |
| 3.1. Introducción | 33 |
| 3.2. Procesos termoquímicos | 37 |
| 3.2.1. Los procesos de reformado | 38 |
| 3.2.2. La pirólisis | 50 |
| 3.2.3. La gasificación | 51 |
| 3.2.4. La obtención de hidrógeno a partir de biomasa | 54 |
| 3.3. Procesos electrolíticos | 59 |
| 3.3.1. La electrólisis y la celda electrolítica | 59 |
| 3.3.2. Electrolizadores | 67 |
| 3.3.3. Hidrógeno a partir de electricidad renovable | 73 |

| | |
|--|-----|
| 4. ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO | 79 |
| 4.1. Introducción | 79 |
| 4.2. Almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado | 81 |
| 4.3. Almacenamiento de hidrógeno líquido | 86 |
| 4.4. Almacenamiento del hidrógeno sólido | 89 |
| 4.5. Comparativa de los distintos sistemas de almacenamiento | 91 |
| 5. TRANSPORTE Y SUMINISTRO | 95 |
| 5.1. Introducción | 95 |
| 5.2. Distribución por tuberías | 95 |
| 5.3. Distribución mediante medios de transporte | 96 |
| 5.3.1. Transporte de hidrógeno gaseoso | 97 |
| 5.3.2. Transporte de hidrógeno líquido | 98 |
| 5.3.3. Transporte de hidruros metálicos | 98 |
| 5.4. Estaciones de suministro de hidrógeno | 98 |
| 6. PILAS DE COMBUSTIBLE | 103 |
| 6.1. Introducción | 103 |
| 6.2. Principio de funcionamiento de una celda de combustible | 105 |
| 6.3. Elementos constitutivos de una celda de combustible | 107 |
| 6.4. Curva de polarización y rendimiento de una pila de combustible | 108 |
| 6.5. Tipos de pilas de combustible | 112 |
| 6.5.1. Pila de combustible con electrólito de membrana polimérica (PEMFC) | 113 |
| 6.5.2. Pila de combustible alcalina (AFC) | 114 |
| 6.5.3. Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) | 115 |
| 6.5.4. Pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) | 116 |
| 6.5.5. Pila de combustible de óxido sólido (SOFC) | 117 |
| 6.6. Aplicaciones de las pilas de combustible | 122 |
| 6.6.1. Generación eléctrica distribuida | 123 |
| 6.6.2. El sector automovilístico | 130 |
| 6.6.3. Aplicaciones portátiles | 137 |
| BIBLIOGRAFÍA | 139 |