

# Alternativa a los combustibles fósiles. Utilización de hidrógeno a bordo de buques

Autor: José J. de Troya Calatayud

---

Tese de doutoramento UDC / 2015

Director: Luis M. Carral Couce

Departamento de Ingeniería Naval y Oceánica



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

## **RESUMEN**

El objeto de la presente tesis es contribuir a la reducción de la contaminación medioambiental ocasionada por los buques, proponiendo el uso del hidrógeno como alternativa al uso de los combustibles fósiles.

Además del medioambiente, el agotamiento del petróleo, el alza y la inestabilidad de los precios, y la geolocalización de la producción en zonas conflictivas contribuyen a estudiar alternativas a los combustibles tradicionales utilizados en la propulsión y generación eléctrica en buques.

El procedimiento llevado a cabo comienza con una exposición del estado del arte, que nos permite delimitar la aplicación en el buque de los sistemas que utilizan hidrógeno, normalmente empleados en instalaciones terrestres.

A continuación, se analiza la integración de cada una de estas técnicas en el buque, considerando su viabilidad técnica en la producción de energía eléctrica o en la propulsión. Se estudia su rendimiento, servicios afectados, almacenamiento del combustible y disponibilidad logística.

Una vez analizada la viabilidad técnica y que las aplicaciones sean viables, se procede a su análisis económico, para establecer cómo afecta a los costes de explotación del buque esta nueva alternativa.

Por último, en las conclusiones, se exponen los resultados y se proponen desarrollos futuros.

## **RESUMO**

O obxecto da presente tese é contribuír á redución da contaminación ambiental ocasionada polos buques, propoñendo o uso do hidróxeno como alternativa ao uso dos combustibles fósiles.

Ademais do medioambiente, o esgotamento do petróleo, a alza e a inestabilidade dos prezos e a xeolocalización da produción en zonas conflitivas contribúen a estudar alternativas aos combustibles tradicionais, utilizados na propulsión e xeneración eléctrica en buques.

O procedemento levado a cabo comeza cunha exposición do estado da arte, que nos permite delimitar a aplicación no buque dos sistemas que utilizan hidróxeno, normalmente empregados en instalacións terrestres.

A continuación, analízase a integración de cada unha destas técnicas no buque, considerando a súa viabilidade técnica na produción de enerxía eléctrica ou na propulsión. Estúdase o seu rendemento, servizos afectados, almacenamento do combustible e dispoñibilidade lóxística.

Unha vez analizada a viabilidade técnica e que as aplicacións sexan viables, procédese á súa análise económica, para establecer como afecta aos custos de explotación do buque.

Por último, nas conclusións, expóñense os resultados e propóñense desenvolvementos futuros.

## **ABSTRACT**

The object of this thesis is to contribute to reduce environmental pollution from ships, by proposing the use of hydrogen as an alternative to fossil fuels.

Besides the environment, oil depletion, rising and volatile prices, and the geolocation of production in conflict zones contribute to study alternatives to traditional fuels used in propulsion and power generation on ships.

The procedure carried out begins with a presentation of the state of the art, which allows us to define the application on the ship of systems using hydrogen, normally employed in land-based facilities.

Then, the integration of each of these techniques in the vessel is analyzed, considering technical viability in the production of electric power or propulsion. Performance, affected services, fuel storage and logistics availability are studied.

After analyzing the technical feasibility and viable applications, we proceed to do the economic analysis, to establish how this new alternative affects the operating costs of the vessel.

Finally, in the conclusions, the results are presented and future developments are proposed.

## Contenido

1. INTRODUCCIÓN .....	8
1.1. Problemática específica del sector marítimo .....	12
1.1.1. Acción de la Unión Europea (UE).....	13
2. OBJETIVOS. ....	18
2.1. Objetivos generales.....	18
2.3. El buque de emisión cero (ZEMSHIP) .....	19
3. ESTADO DEL ARTE. ....	23
3.1. PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO. ....	23
3.1.1. Estructura atómica. ....	23
3.1.2. Propiedades físicas. ....	23
3.1.3. Propiedades químicas.....	26
3.1.3.1. Reactividad.....	26
3.1.3.2. Energía .....	27
3.1.3.3. Inflamabilidad.....	28
3.1.3.4. Fragilización por hidrógeno.....	33
3.2. PRODUCCIÓN .....	36
3.2.1. Procesos de producción. ....	36
3.2.1.1. Conversión química.....	37
3.2.1.1.1. Procesos de reformado. ....	37
3.2.1.1.1.1. Reformado con vapor de agua (SMR).....	38
3.2.1.1.1.2. Oxidación parcial (POX). ....	39
3.2.1.1.1.3. Reformado autotérmico (ATR). ....	40
3.2.1.1.2. Procesos de pirólisis. ....	40
3.2.1.1.3. Procesos de gasificación. ....	40
3.2.1.2. Termólisis. ....	44
3.2.1.2.1. Procesos de clase I .....	46
3.2.1.2.1.1. Familia del azufre .....	46
3.2.1.2.1.2. Ciclo UT3 .....	47
3.2.1.2.2. Procesos de clase II .....	48
3.2.1.2.2.1. Procesos de descarbonización .....	48

---

3.2.1.2.2.2. Procesos por reducción de óxidos metálicos.....	49
3.2.1.3. Electrólisis .....	50
3.2.1.3.1. Electrólisis a baja temperatura.....	51
3.2.1.3.2. Electrólisis de alta temperatura.....	52
3.2.1.4. Fermentación .....	52
3.2.1.4.1 Fermentación alcohólica .....	52
3.2.1.4.2. Fermentación anaerobia.....	53
3.2.1.5. Procesos fotolíticos.....	54
3.2.1.5.1. Procesos fotobiológicos.....	54
3.2.1.5.2. Procesos fotoelectroquímicos.....	55
3.2.2. Implantación de las fuentes.....	55
3.2.2.1. Combustibles fósiles .....	56
3.2.2.1.1. Gas natural.....	56
3.2.2.1.2. Carbón .....	57
3.2.2.2. Energía nuclear .....	58
3.2.2.2.1. Electrólisis de alta temperatura.....	62
3.2.2.2.2. Ciclo termoquímico SI.....	62
3.2.2.2.3. Reformado con vapor de gas natural .....	63
3.2.2.3. Energías renovables.....	64
3.2.2.3.1. Solar.....	65
3.2.2.3.2. Biomasa .....	66
3.2.2.3.3. Eólica .....	67
3.3. ALMACENAMIENTO.....	69
3.3.1. Hidrógeno comprimido.....	70
3.3.2. Hidrógeno líquido.....	72
3.3.3. Hidruros metálicos .....	73
3.3.4. Otros métodos de almacenamiento.....	74
3.4. TRANSPORTE Y DISTRIBUCIÓN.....	76
3.5. APLICACIONES.....	83
3.5.1. PILA DE COMBUSTIBLE .....	83
3.5.1.1. Introducción.....	83
3.5.1.2. Principio de funcionamiento.....	84

---

3.5.1.3. Componentes de una pila de combustible.....	85
3.5.1.4. Conexión de las Celdas.....	87
3.5.1.5. Alimentación de gas y refrigeración. ....	89
3.5.1.6. Potencial estándar de electrodo y celda.....	90
3.5.1.7. Proceso electroquímico en una celda elemental .....	92
3.5.1.8. Trabajo reversible y potencial de equilibrio.....	94
3.5.1.9. Funcionamiento real. Polarización .....	99
3.5.1.9.1. Polarización de activación. ....	100
3.5.1.9.2. Polarización óhmica. ....	101
3.5.1.9.3. Polarización de concentración. ....	102
3.5.1.9.4. Suma de las polarizaciones de los electrodos.....	102
3.5.1.9.5. Obtención del voltaje de celda: .....	103
3.5.1.10. Clasificación.....	103
3.5.1.11. Estudio de los diferentes tipos. ....	104
3.5.1.11.1. Pila de combustible alcalina, “Alkaline Fuel Cell” (AFC). ....	104
3.5.1.11.2. Pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC).....	106
3.5.1.11.2.1. Pila de combustible PEM de alta temperatura (HTPEM).....	110
3.5.1.11.3. Pila de combustión directa de metanol (DMFC). ....	111
3.5.1.11.4. Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) .....	112
3.5.1.11.5. Pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) .....	115
3.5.1.11.6. Pilas de óxidos sólidos (SOFC).....	117
3.5.2. MOTOR DE HIDRÓGENO. ....	123
3.5.2.1. Historia de los motores de hidrógeno .....	123
3.5.2.2. Propiedades del hidrógeno como combustible.....	124
3.5.2.2.1. Amplia gama de inflamabilidad .....	124
3.5.2.2.2. Baja energía de ignición .....	125
3.5.2.2.3. Pequeña distancia de apagado .....	126
3.5.2.2.4. Temperatura de autoignición elevada .....	127
3.5.2.2.5. Alta velocidad de llama .....	127
3.5.2.2.6. Alta difusividad .....	128
3.5.2.2.7. Baja densidad.....	128
3.5.2.3. Relación aire combustible. ....	128

---

3.5.2.4. Problemas y soluciones del preencendido.....	131
3.5.2.5. Transformación de los motores de gasolina a hidrógeno.....	134
3.5.2.5.1. Control del aceite del motor.....	135
3.5.2.5.2. Culata y refrigeración.....	135
3.5.2.5.3. Sistemas de ignición.....	136
3.5.2.5.4. Cambios estructurales.....	137
3.5.2.5.5. Sistemas de suministro de combustible.....	137
3.5.2.5.6. Ventilación del cárter del motor.....	141
3.5.2.5.7. Sistema de escape.....	141
3.5.2.5.8. Aceite lubricante.....	142
3.5.2.6. Eficiencia térmica.....	142
3.5.2.7. Emisiones.....	143
3.5.2.8. Potencia obtenida.....	145
3.5.3 COMBUSTIÓN DE HIDRÓGENO EN TURBINAS DE GAS.....	147
3.5.3.1. Desarrollo.....	147
3.5.3.2. Mezclas de hidrógeno.....	149
3.5.3.3. Proyectos significativos.....	150
4. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	154
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	156
5.1. POSIBILIDADES DE APLICACIÓN EN BUQUES.....	156
5.2. PROPULSIÓN CON MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA USANDO HIDRÓGENO.....	157
5.2.1. Cálculo del peso y volumen necesario de hidrógeno.....	160
5.2.2 Efectos sobre el buque.....	164
5.2.2.1. Almacenamiento a bordo.....	164
5.2.2.1.1. Consideraciones sobre el hidrógeno licuado.....	166
5.2.2.2. Nuevos sistemas a bordo.....	167
5.3. GENERACIÓN ELÉCTRICA CON PILAS DE COMBUSTIBLE.....	172
5.3.1. Estudios y proyectos de instalaciones de pilas de combustible en buques.....	173
5.3.1.1. USCGC VINDICATOR.....	173
5.3.1.2 METHAPU PROJECT.....	175
5.3.1.3. FELLOW SHIP - VIKING LADY.....	178
5.3.1.4. PROYECTO e4ships – FUEL CELLS IN MARINE APPLICATIONS.....	181



---

5.3.1.5. ZEMSHIP (Zero Emission Ships) .....	182
5.3.1.6. Sistemas de pila de combustible para la Marina de los EEUU .....	184
5.3.1.7. SUBMARINOS .....	185
5.3.1.7.1. Clase 212A .....	185
5.3.1.7.2. Submarino S80 .....	188
5.3.2. Consideraciones sobre la instalación de pilas de combustible en buques .....	190
5.3.2.1. Elección de la pila .....	190
5.3.2.2. Reformador o Procesador de combustible .....	192
5.3.2.3. Acondicionador de potencia .....	193
5.3.2.4. El controlador .....	193
5.3.2.5. Arranque y respuesta a cambios de régimen.....	193
5.3.2.6. Elección del combustible para la pila de combustible .....	195
5.3.2.6.1. Especificación de combustible .....	197
5.3.2.6.2. Interfaces para el tratamiento de combustible .....	197
5.3.2.6.3. Módulo del sistema de tratamiento de combustible.....	198
5.3.2.7. Método de enfriamiento y calor residual .....	198
5.3.2.7.1. Interfaces de tratamiento de aire .....	199
5.3.2.7.2. Sistema de exhaustación .....	200
5.3.2.8. Producción de agua .....	200
5.3.2.8.1. Interfaces para el tratamiento de agua.....	200
5.3.2.9 Vida de servicio del módulo .....	201
5.3.3. Impacto en los sistemas del buque .....	202
5.3.3.1. Autonomía.....	206
5.3.3.2. Cambios en los sistemas del buque.....	206
5.3.3.3. Cambios en el peso en rosca .....	207
5.3.3.4. Impacto medioambiental.....	208
5.4. INFLUENCIA DE LA INSTALACIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE LA EXPLOTACIÓN ECONÓMICA .....	209
5.4.1. Análisis previo .....	209
5.4.2. Costes de construcción y explotación .....	211
5.4.2.1. Distribución de costes .....	213
5.4.2.2. Variación de costes .....	214
5.4.2.2.1. Costes fijos.....	214

---

5.4.2.2.1.1. Costes de inversión (capital) .....	215
5.4.2.2.1.2. Costes fijos corrientes o de operación .....	215
5.4.2.2.2. Costes variables .....	216
5.4.2.2.2.1. Costes de viaje.....	216
5.4.2.2.2.2. Costes derivados de la manipulación de la carga.....	217
5.4.2.3. Cuantificación de la variación de costes .....	218
5.4.3. Resultados de costes .....	219
6. CONCLUSIONES.....	222
6.1. INTRODUCCIÓN.....	222
6.2. DISCUSIÓN .....	222
6.2.1. Obtención.....	222
6.2.2. Almacenamiento .....	224
6.2.3 Transporte y distribución.....	226
6.2.4. Propulsión con motores de combustión interna utilizando hidrógeno.....	228
6.2.5. Pilas de combustible .....	228
6.3. APORTACIONES FINALES.....	231
6.4. DESARROLLOS FUTUROS .....	235
ACRÓNIMOS .....	238
BIBLIOGRAFÍA .....	243

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUCCIÓN**

## 1. INTRODUCCIÓN

El modelo energético actual, basado en los combustibles fósiles, presenta serios problemas de sostenibilidad. Ya sea por las emisiones de gases contaminantes de efecto invernadero o por las tensiones económicas y políticas. Por ello, resulta evidente la necesidad de buscar nuevas alternativas energéticas, estando dedicada la presente tesis a una de ellas: el hidrógeno, del que muchos sostienen que permitirá hablar en el futuro de una “economía del hidrógeno”, esto es, que dicho combustible será el sustituto futuro de los combustibles fósiles, descansando sobre él el desarrollo tecnológico de la humanidad, como sucede ahora mayoritariamente sobre los combustibles fósiles. No obstante, para que la economía del hidrógeno pueda ser una realidad es preciso que el hidrógeno, que no es una fuente energética, se pueda producir a partir de recursos autóctonos, a bajo coste y de manera respetuosa con el medioambiente, y que las tecnologías de uso final ganen una cuota de mercado significativa.

El hidrógeno no es un recurso energético, pues no se encuentra aislado en la naturaleza, sino que es preciso producirlo a partir de diferentes energías primarias (fósil, nuclear o renovables). En este sentido, es un portador de energía (un vector energético), y éste es uno de los principales aspectos a tener en cuenta para lograr los beneficios que promete la economía del hidrógeno. Para tener esto presente, la primera parte de la tesis analiza los principales métodos de obtención de hidrógeno, exponiendo por un lado los procedimientos y, seguidamente, cómo se pueden implantar. Existe un amplio abanico de posibilidades para producir hidrógeno: procedimientos químicos, disociación del agua por calor (termólisis), disociación del agua por electricidad (electrólisis), fermentación y disociación del agua mediante luz (fotólisis). Dichos procedimientos pueden ser implantados utilizando diferentes recursos energéticos: combustibles fósiles, energía nuclear y energías renovables, pudiendo varios de ellos recurrir a más de una fuente (como por ejemplo la termólisis o la electrólisis de alta temperatura, que se pueden lograr tanto a partir de la energía nuclear como de la energía solar de alta temperatura).

Hoy día, casi todo el hidrógeno se obtiene por procesos químicos (fundamentalmente procesos de reformado) a partir de combustibles fósiles (fundamentalmente, gas natural). Pese a resultar

una opción barata y tecnológicamente madura, resulta evidente que, si se pretende que el hidrógeno sustituya a los combustibles fósiles y sea sostenible, es preciso que la energía primaria sea o bien renovable o bien nuclear; o, siendo fósil, que el combustible tenga un elevado nivel de recursos (carbón).

La energía nuclear se presenta como una tecnología carente de emisiones de efecto invernadero y con soluciones tecnológicas viables para el tratamiento de sus residuos. Comparte asimismo los procedimientos para producir hidrógeno con la energía solar de alta temperatura (electrólisis de alta temperatura y termólisis), aunque con menores costes previstos. No obstante, estas aplicaciones no son inmediatas, sino que serán posibles con la llamada Generación IV, cuyo prototipo más avanzado es el reactor PBMR, y que pertenece a los reactores de muy alta temperatura (VHTR) que figuran entre los más prometedores para producir hidrógeno, incluso de forma combinada con electricidad, como en las centrales GICC.

Además de la necesidad de un procedimiento para su obtención, las propiedades físicas del hidrógeno hacen que su almacenamiento sea realmente complejo, pues se trata de un gas muy ligero. En este sentido hoy día el hidrógeno gaseoso presurizado (actualmente a 350 bar y a corto plazo a 700 bar) es el medio que tecnológicamente está más maduro y presenta unos ratios aceptables de masa almacenada respecto a la masa total del sistema. El sistema que presenta el índice más elevado es el hidrógeno líquido, pero sus condiciones criogénicas dificultan su manejo, siendo por otra parte muy elevado el consumo energético en el proceso de licuefacción (del orden del 30% de la energía contenida en el hidrógeno almacenado). La tecnología de hidruros metálicos está muy desarrollada, pero presenta el inconveniente de su elevado peso. Finalmente, otras técnicas como nanotubos de carbono y clatratos se prevén para más largo plazo.

A nivel de infraestructuras de transporte, son precisos grandes cambios. Para el suministro a grandes núcleos, el sistema puede ser como el actual, por carretera en botellas presurizadas, transporte licuado en ferrocarril o barco, o bien como gas canalizado. Sin embargo, los principales cambios los demandará el sector transporte a través de la red de “hidrogeneras”, donde está por determinar tanto el sistema de almacenamiento como de repostaje.

Desde el punto de vista de la seguridad, el hidrógeno no es más peligroso que otros combustibles, siendo sus riesgos reducidos en espacios abiertos. La normativa que le es aplicable está razonablemente desarrollada para aplicaciones estacionarias, aunque presenta muchas lagunas en aplicaciones de transporte, lo que se está tratando de resolver mediante proyectos internacionales.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, la más común es la conversión directa de la energía química del hidrógeno en electricidad a través de la pila de combustible, la cual tiene un elevado rendimiento, al tratarse de un proceso electroquímico. Esta parte de la tesis comienza analizando las ecuaciones básicas de las pilas, comunes a todas ellas, para luego describir brevemente sus componentes y funciones, finalizando esta parte descriptiva con la exposición de los principales tipos de pilas, presentando su problemática, ventajas e inconvenientes, y analizando la aplicación adecuada de cada pila. Así, las PEMFC, AFC y DMFC se destinan a transporte y aplicaciones portátiles, las PAFC a aplicaciones de micro-cogeneración, las MCFC a aplicaciones estacionarias de cogeneración y las SOFC a estacionarias con hibridación con microturbinas de gas.

Tras esta descripción de las pilas, se realiza un recorrido por sus aplicaciones: estacionaria, de transporte y portátil. Las aplicaciones estacionarias se centran en la producción eléctrica, especialmente mediante generación distribuida. Actualmente el alto coste de inversión de las pilas hace que se busquen interesantes soluciones que traten de integrar el sistema de generación eléctrica con otros, que pueden ir desde la simple cogeneración hasta la hibridación con otro tipo de tecnologías, como las microturbinas de gas o los ciclos de Rankine orgánicos, que permiten, con un pequeño incremento de la inversión aumentar considerablemente la rentabilidad del sistema.

Las aplicaciones de transporte se centran, hoy por hoy, en el transporte por carretera, tanto para turismos como para autobuses. Casi todos los fabricantes de automóviles tienen ya prototipos que funcionan con pila de combustible, existiendo muchos proyectos internacionales de demostración. En este sentido, los mayores éxitos se dan en autobuses urbanos o vehículos industriales dedicados a reparto, debido a que las autonomías conseguidas son escasas. Por otra parte, la ausencia de emisiones de la pila la hace especialmente recomendable para el uso

urbano, quedando disimuladas en este uso las normalmente bajas prestaciones de aceleración.

En cuanto a las aplicaciones portátiles, se prevé que sea éste el sector de mayor penetración, donde el volumen del mercado permita reducir los costes rápidamente.

El otro posible campo de aplicación del hidrógeno es la combustión directa en motores alternativos o turbinas de gas. Este uso directo no tiene el aliciente de la elevada eficiencia lograda por las pilas, presentando una serie de problemas técnicos importantes, derivados en gran medida de la elevada temperatura de combustión del hidrógeno. Pese a esto, el hidrógeno puede jugar un importante papel usado en mezclas con otros combustibles. En efecto, al incrementar la estabilidad de la llama, permite el empleo de mezclas ultra-pobres que presentan grandes ventajas desde el punto de vista de las emisiones.

Todo lo anterior hace que, a nivel social, el hidrógeno sea aceptado como una energía del futuro, limpia y que nos va a permitir liberarnos de la tiranía de los combustibles fósiles. Debido a esto, tanto desde Estados Unidos como desde la Unión Europea se ha dado un importante apoyo a toda la investigación alrededor del hidrógeno y las pilas de combustible. Este apoyo debe ser celebrado, pues permitirá avanzar en el conocimiento y dominio de esta tecnología, pero no nos debe hacer perder la referencia de que el hidrógeno no es la energía del futuro, sino un portador de energía (quizás del futuro) que se debe apoyar en energías primarias, y que su limpieza dependerá de cuáles sean estas energías primarias. Por otra parte, tampoco la elevada eficiencia de las pilas de combustible (superior al 50%) ha de llevarnos a confusión, pues, si se analiza el proceso completo, ese 50% habrá de ser multiplicado por no más del 80% (y alrededor del 40% en los futuros sistemas masivos de producción por termólisis), obteniendo finalmente un 40% de eficiencia global en el uso de la energía primaria del hidrógeno, lo que sólo será soportado si ésta es renovable o muy abundante (carbón con secuestro de CO<sub>2</sub>, nuclear o solar). Además, muchos sistemas de almacenamiento presentan importantes consumos energéticos (compresión, licuefacción...). Esto no quiere decir en absoluto que el hidrógeno sea un espejismo, sino que llama la atención el hecho de que no puede ser la solución única al problema energético, devolviéndonos la idea de que el modelo energético se debe basar en una cesta que combine diferentes fuentes, aprovechando cada una de la manera más eficiente posible. Así, por ejemplo, sería muy importante el uso del

hidrógeno como almacén energético, facilitando la penetración de ciertas energías como la eólica o la nuclear en el sector transporte, impensable hoy día.

### **1.1. Problemática específica del sector marítimo**

Aun siendo el transporte marítimo, con gran diferencia, el medio de transporte más eficiente en el uso de la energía, según la Agencia Internacional de la Energía (IEA), en 2009 las emisiones totales de CO<sub>2</sub> producidas por el sector transporte eran de un 22,6% del total. De ese porcentaje un 2,4% lo producía el transporte marítimo. Por lo tanto, dentro del reto global, aceptado por la sociedad, de que todos los sectores productivos contribuyan, de una forma equilibrada, a la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, el transporte marítimo debe también asumir su cuota y los legisladores están volviendo de forma creciente su atención a este campo.

Hasta ahora, la Convención Marco de la ONU sobre el Cambio Climático (UNFCCC) ha excluido al transporte marítimo de su regulación internacional sobre emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y ha delegado en la Organización Marítima Internacional (OMI) esta tarea, tanto en los objetivos como en los instrumentos.

También la Comisión Europea ha manifestado en numerosas ocasiones su intención de fomentar un acuerdo en el seno de la OMI, que regule las emisiones de CO<sub>2</sub>, en el transporte marítimo. No obstante, también ha declarado que, en caso de que los avances en la OMI no sean satisfactorios en plazo o contenidos, propondrá una regulación a nivel europeo, posiblemente mediante la inclusión del transporte marítimo en el Sistema Europeo de Comercio de Emisiones (ETS).

A nivel mundial, la contaminación del aire está regulada por la OMI a través de su Convención Internacional para la Prevención de la Contaminación por los Buques (MARPOL) y su anexo VI. El Comité de Protección del Medio Marino (MEPC) celebró una conferencia en Londres, del 15 al 26 de septiembre de 1997, donde adoptó el Protocolo de 1997 al Convenio MARPOL por el que se añadió a dicho Convenio un nuevo anexo VI, titulado “Reglas para prevenir la contaminación atmosférica ocasionada por los buques”. La Conferencia también adoptó, mediante la Resolución 2 de la misma, el Código Técnico relativo al control de las emisiones



de nitrógeno de los motores diésel marinos, que tiene carácter obligatorio en virtud de lo dispuesto en el Anexo VI. Dicho código limita los principales contaminantes contenidos en los gases de escape de los buques, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> y prohíbe las emisiones deliberadas de sustancias que reduzcan la capa de ozono.

En 2005, el Comité de Protección del Medio Marino (MEPC) convino en revisar el anexo VI de MARPOL y el Código Técnico sobre los NO<sub>x</sub>, con el objeto de reforzar significativamente los límites de emisión, en vista de las mejoras tecnológicas y la experiencia adquirida con la implantación. En octubre de 2008, la OMI adoptó las enmiendas al anexo VI que, entre otras cosas, aumentaban los requisitos sobre los niveles permitidos de azufre en combustibles de buques. Los principales cambios al anexo VI de MARPOL consisten en una reducción progresiva a nivel mundial en las emisiones de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y partículas sólidas. Las enmiendas entraron en vigor el 1 de julio de 2010.

En esta revisión del anexo VI de MARPOL, la cantidad de azufre global se reduce inicialmente del 4,50% al 3,50%, a partir del 1 de enero de 2012. Progresivamente se irá reduciendo hasta alcanzar el 0,50%, a partir del 1 de enero de 2020, sin embargo, antes de 2018 se hará una revisión a estos límites para ver si es factible su aplicación. En Zonas de Control de Emisiones (ECAs) los límites aplicables para SO<sub>x</sub> y partículas se redujeron a partir del 1 de julio de 2010 del 1,50% al 1,00%, a partir del 1 de enero de 2015 se reducirán al 0,10%. También se incluyen reducciones progresivas en las emisiones de NO<sub>x</sub> de motores diésel marinos instalados en buques

Se espera que las medidas revisadas tengan un impacto beneficioso sobre la atmósfera y la salud humana, especialmente para aquellas personas que viven en las ciudades portuarias y las comunidades costeras.

### **1.1.1. Acción de la Unión Europea (UE)**

La estrategia apunta a reducir significativamente las muertes prematuras causadas por la contaminación del aire en 2020, y al mismo tiempo dar solución a impactos ambientales como la acidificación, eutrofización y las pérdidas asociadas en biodiversidad. La herramienta

consistirá en la reducción de emisiones de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y partículas sólidas (PM), entre ellas las generadas en el transporte marítimo.

La Directiva 1999/32/CE establece límites sobre el contenido máximo de azufre en los gasóleos, y el fuel oil pesado, en aplicaciones basadas en tierra, así como en combustibles para uso marino. Todo ello con el fin de que sirva como instrumento legal de la UE para incorporar las disposiciones de contenido en azufre del MARPOL anexo VI. La Directiva también contiene algunos requisitos específicos de combustible adicionales para los buques que recalán en puertos de la UE, las obligaciones relacionadas con el uso de combustibles cubiertos por la Directiva y la puesta en el mercado de determinados combustibles (por ejemplo gasóleos marinos). La Directiva no contiene disposiciones para regular las emisiones de buques de NO<sub>x</sub> y partículas en suspensión.

La Directiva 2005/33/CE, modificación de la Directiva 1999/32/CE, introdujo en la UE requisitos paralelos a los del MARPOL anexo VI respecto del contenido de azufre de los combustibles para uso marino. Además, desde el 1 de enero de 2010, añadió un requisito de 0,1% máximo de azufre de los combustibles utilizados por los buques atracados en puertos de la UE.

Esta directiva ha sido modificada recientemente por la Directiva 2012/33/CE con el fin de adaptar la legislación de la Unión Europea a los últimos desarrollos en este campo a nivel internacional, bajo legislación del anexo VI de MARPOL. Esto implica especialmente la introducción de, entre otras cosas, límites de azufre más estrictos en combustible marino en ECAs (1,00% hasta el 31 de diciembre de 2014 y 0,10% a partir del 1 de enero de 2015) así como en las zonas marinas fuera de ECAs (3,50% a partir del 18 de junio de 2014 y, en principio, 0,50% a partir del 1 de enero de 2020).

El 42% del transporte interno dentro la UE y el 90% de su comercio con países no europeos se transporta por mar. La energía consumida y las emisiones de CO<sub>2</sub> por tonelada y milla recorrida por barco es aproximadamente el 25% del consumo de combustible por carretera. Por lo tanto, la UE ha establecido como un objetivo estratégico fundamental en la reducción de las emisiones de gases contaminantes y de efecto invernadero, la transferencia del transporte de

mercancías por carretera a Short Sea Shipping y autopistas del mar. A pesar de estas medidas, se estima que, en 2020, las emisiones de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) de los buques, óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y partículas ( $\text{PM}_{2.5}$ ) en aguas de la Unión Europea aumentarán un 40%, 50% y 55%, respectivamente, en comparación con los niveles de 2000.

Los precios del petróleo son fluctuantes. El azufre se eliminará gradualmente de los combustibles, obligando a los armadores a utilizar combustible diésel de alta calidad (un 50% más caro que los combustibles residuales). Por otra parte, ha habido un firme respaldo a las sanciones contra los buques que emiten  $\text{CO}_2$  por encima de los valores establecidos. El sector marítimo se enfrenta a la obligación y al reto de buscar alternativas a los combustibles fósiles y contribuir a prevenir la contaminación ambiental. Al mismo tiempo, las empresas tienen que obtener unos beneficios razonables al operar con los buques.

Una de las alternativas que contribuye al control de la contaminación medioambiental es el hidrógeno. El objetivo de esta Tesis es precisamente estudiar su aplicación en buques.

En principio se expondrá el estado del arte del uso del hidrógeno en instalaciones terrestres. Se comenzará por exponer las características físico-químicas de este elemento que hacen de él un vector energético atractivo.

El análisis de su obtención y almacenamiento es clave para ver las posibilidades de disponer de una infraestructura que permita su uso y que sea económicamente viable. Se analizarán los diferentes métodos de obtención, donde además de los clásicos de la industria química, se analizarán los procedentes de las energías alternativas y también de la energía nuclear.

A continuación se expondrán las tres formas más habituales de uso del hidrógeno para producir energía:

- Células de combustible.
- Motores de combustión interna.

- Turbinas de gas.

Se estudiarán las ventajas e inconvenientes de cada una y las más adecuadas al uso previsto a bordo, ya sean como generación eléctrica o propulsión.

Finalizado el estado del arte, se estudiará la viabilidad técnica, adaptaciones necesarias, dimensionamiento y cambios a efectuar en un buque e instalaciones portuarias que permitan poder considerar al hidrógeno como una alternativa técnicamente viable a los combustibles fósiles.

Una vez realizado el estudio técnico, se expondrán las conclusiones finales sobre la viabilidad del uso de hidrógeno a bordo, para conseguir un *buque de emisión cero*. No se entrará a analizar los aspectos económicos.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

## 2. OBJETIVOS.

### 2.1. Objetivos generales

Los objetivos generales de las aplicaciones del hidrógeno en buques están relacionados con la reducción de la contaminación causada por las emisiones aéreas a la atmósfera y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Estos objetivos se recogen fundamentalmente en el Protocolo de Kioto, ratificado por la mayor parte de los países industrializados, y consisten en “lograr la estabilización de las concentraciones de gases invernadero, a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático y en un plazo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten naturalmente al cambio climático, asegurando que la producción de alimentos no se vea amenazada y permitiendo que el desarrollo económico prosiga de manera sostenible”.

En definitiva, no se trata de frenar el desarrollo sino de hacerlo compatible con una explotación racional y no indiscriminada de los recursos del planeta: que sea capaz de preservar el entorno natural.

Estos objetivos generales se han ido traspasando a los distintos sectores industriales, siendo organismos como la UE y la IMO en el sector marítimo, los encargados de regular las emisiones atmosféricas contaminantes desde los buques, estableciendo límites a las mismas para cumplir con dichos objetivos.

### 2.2. Objetivos particulares

Como objetivos particulares cabe citar tres tipos:

- Objetivos de la Tesis Doctoral: contribuir a la reducción de la contaminación atmosférica ocasionada por los buques, proponiendo una alternativa a los combustibles fósiles para la generación de energía a bordo.

La alternativa que se va a proponer es el hidrógeno y su aplicación será factible desde el

punto de vista técnico. Las alternativas pasan por el uso de sistemas híbridos que combinen los sistemas actuales con el uso del hidrógeno, para conducirnos en un futuro al “buque de emisión cero”, en el que se perseguirá su dependencia exclusiva del hidrógeno obtenido a través de energías renovables, en aras de alcanzar una explotación sostenible de los buques en el sector del tráfico marítimo.

- Objetivos de los Armadores de los buques: al ser los armadores los que explotan económicamente los buques, sus objetivos se centran en la minimización de los costes de explotación del buque y la obtención del máximo beneficio económico, en la medida que puedan acceder a todas las zonas del planeta con sus buques

Teniendo en cuenta los altos precios de los combustibles fósiles en los últimos años (lo que ha reducido preocupantemente el margen de explotación de los buques) los armadores buscan desesperadamente soluciones alternativas de generación de energía a bordo, que les permita incrementar el margen de beneficio.

- Objetivos de los astilleros: como constructores de buques, son los responsables de integrar las nuevas tecnologías respetuosas con el medio ambiente, producir buques seguros, fiables, económicamente competitivos y cumplidores de la legalidad en las aguas en las que naveguen.

El uso del hidrógeno en buques trae consigo unos condicionantes técnicos que el personal de astilleros será responsable de integrar en las futuras construcciones, lo que supondrá un esfuerzo técnico, formativo y económico.

### **2.3. El buque de emisión cero (ZEMSHIP)**

El buque de emisión cero o “Zero Emission Ship” (ZEMSHIP) es un buque que no emite gases de efecto invernadero ni contaminantes, tanto para su propulsión como para la generación de energía eléctrica a bordo. El objetivo, por tanto, será proyectar un buque que prescinda de los combustibles fósiles para la producción de energía con cualquiera de esos fines. Dentro de las alternativas limpias solamente se estudiará el uso del hidrógeno.

La compañía Wartsila Ship Desing diseñó y la empresa West Contractors construyó, en la costa oeste de noruega, un buque que está en la línea del concepto de buque ZEMSHIP, este buque es el Viking Lady. Se entregó a su armador, la compañía naviera noruega Eidesvik Offshore en abril de 2009.



*Figura 2.1.- Buque Viking Lady*

La tecnología usada en el Viking Lady es el resultado del proyecto FellowSHIP, una unión empresarial para el desarrollo de un proyecto de I+D consistente en la aplicación de la tecnología de celdas de combustible en la propulsión de buques.

El proyecto fue iniciado por el Det Norske Veritas (DNV), la armadora Eidesvik y Wartsila en 2003. Se está desarrollando en tres fases y lo financia el Research Council de Noruega, Innovation Norway y la red Eureka. También apoya el proyecto el Ministerio Federal Alemán de Economía y Tecnología.

El buque “Viking Lady” fue el elegido para este desarrollo. Durante la Primera Fase (2003 - 2006) se realizó un estudio sobre la viabilidad, desarrollo conceptual y diseño inicial. La Segunda Fase (2007-2010) integró un paquete propulsivo compuesto por una celda de combustible marinizada, nuevos sistemas electrónicos, electrónica de potencia y tecnología de sistemas de control.



La pila de combustible se instaló en el buque en diciembre de 2009. En la Fase Tres, se desarrollará una versión de la celda para producir mayor potencia. El proyecto se prevé que finalice a lo largo del año 2013.

La planta propulsora instalada es eléctrica pudiendo funcionar en modo dual, con gas natural (LNG)/diésel. Si es necesario, se puede reconfigurar el buque para operar con metanol.

La electricidad para la propulsión es obtenida de cuatro motores Wartsila que entregan una potencia de 2.010 kW cada uno. Los generadores son Alconza produciendo 1.950 kW cada uno. El generador de emergencia es un Volvo Penta.

El motor del buque usa la pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y el gas LNG para producir toda la energía del buque.

La pila de combustible opera a 650°C y produce 320 kW de potencia. El gas de hidrógeno es el mejor combustible para la pila, pero la tecnología que se ha desarrollado permite trabajar también con metanol, LNG y biocombustibles.

Debido al uso combinado de la pila de combustible y el motor de gas, el buque puede reducir el óxido de azufre en un 100%, el óxido de nitrógeno en un 85% y el dióxido de carbono en un 20%.

**CAPÍTULO 3**  
**ESTADO DEL ARTE**

### **3. ESTADO DEL ARTE.**

#### **3.1. PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO.**

##### **3.1.1. Estructura atómica.**

El hidrógeno es el más simple de todos los elementos y el más abundante del universo, suponiendo más del 75% en masa y más del 90% en número de átomos. En el universo, el hidrógeno se encuentra principalmente en su forma atómica y en estado de plasma, cuyas propiedades son bastante diferentes a las del hidrógeno molecular.

Bajo condiciones ordinarias en la tierra, el hidrógeno existe como gas diatómico, H<sub>2</sub>, incoloro, inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Con una masa atómica de 1,00794 kg/mol.

El hidrógeno posee tres isótopos naturales que se denotan como <sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H, <sup>3</sup>H. El isótopo del hidrógeno más común en la naturaleza, con una abundancia de más del 99,98%, se denomina “protio” <sup>1</sup>H, tiene un solo protón y ningún neutrón.

<sup>2</sup>H el otro isótopo estable del hidrógeno, es conocido como “deuterio” y su núcleo contiene un protón y un neutrón. El deuterio representa el 0,0026% o el 0,0184%, (según sea en fracción molar o fracción atómica) del hidrógeno presente en la tierra.

<sup>3</sup>H se conoce como tritio y contiene un protón y dos neutrones en su núcleo. Es radiactivo, desintegrándose en <sup>3</sup><sub>2</sub>He<sup>+</sup> a través de una emisión beta. Pequeñas cantidades de tritio se encuentran en la naturaleza.

##### **3.1.2. Propiedades físicas.**

El hidrógeno es el segundo elemento de la tabla periódica que dispone de los puntos de ebullición y de fusión más bajos. Es líquido por debajo de su punto de ebullición, a - 252,77 °C,

encontrándose en estado sólido por debajo de su punto de fusión a  $-259,2\text{ °C}$  y presión atmosférica. El punto de ebullición del hidrógeno puede aumentarse únicamente hasta un máximo de  $-240\text{°C}$  aplicando aproximadamente  $13\text{ bar}_g$ .

Se consideran temperaturas criogénicas las que se encuentren por debajo de  $-73\text{°C}$ , con lo que todos aquellos líquidos que se encuentren a esas temperaturas serán denominados líquidos criogénicos.

Resumen de propiedades:

- A  $25\text{°C}$  y  $1\text{ atm}$  ( $101,325\text{ kPa}$ ) está en estado gaseoso.
- Masa atómica:  $M_H = 1,007940\text{ kg/mol}$
- Masa molecular:  $M_{H_2} = 2,01588\text{ kg/mol}$
- Constante específica del gas:  $R'$

$$R' = \frac{R}{M_{H_2}} = \frac{8314}{2,01588} = 4124,3\text{J}/(\text{kgK})$$

- Constante de difusión:  $D = 0,61\text{ cm}^2/\text{s}$
- Capacidades caloríficas
  - Calor específico a presión constante:  $c_p = 28,623\text{ kJ}/(\text{kmol K})$
  - Calor específico a volumen constante:  $c_v = 20,309\text{ kJ}/(\text{kmol K})$

### Olor, color y gusto

El hidrógeno puro es inodoro, no tiene color y es insípido. Si se produjese un escape, éste resultaría casi invisible a la luz del día. Obtenido a partir de otros combustibles fósiles viene acompañado de carbono y otros gases. Todos ellos son también en la mayoría de los casos inodoros, descoloridos e insípidos.

El hidrógeno en si no resulta tóxico, pero puede actuar como asfixiante ya que desplaza al oxígeno que se encuentra en el aire.

### Toxicidad

Los niveles de oxígeno por debajo del 19,5% resultan insuficientes para los seres humanos. Con concentraciones inferiores al 12% de oxígeno, se produce inconsciencia inmediata, sin síntomas de alerta anteriores. Se debe tener precaución en caso de manipular hidrógeno en recintos pequeños y cerrados, ya que una fuga puede causar la muerte por asfixia.

El hidrógeno inhalado puede dar lugar a una mezcla inflamable dentro del cuerpo. La inhalación de hidrógeno puede producir inconsciencia y asfixia.

Hay que tener en cuenta, además, que el resto de gases que puedan encontrarse mezclados con el hidrógeno, al haber sido éste extraído de otros combustibles fósiles, como el nitrógeno, monóxido de carbono, bióxido de carbono y otros, pueden también actuar como asfixiadores desplazando al oxígeno.

### Densidad y medidas relacionadas

La densidad en estado gaseoso (20°C y 1atm) es 0,08376 kg/m<sup>3</sup>, siendo la densidad en estado líquido de 0,0708 kg/l.

El volumen específico del gas hidrógeno, con unas condiciones de 20°C y 1 atm, es de 11,9 m<sup>3</sup>/kg, mientras que el volumen específico del hidrógeno líquido (a -253°C y 1 atm) es de 0,014 m<sup>3</sup>/kg.

#### - Relación de expansión

El hidrógeno líquido almacenado se evapora durante su expansión a condiciones atmosféricas, con un aumento en su volumen. La relación de expansión del hidrógeno es de 1:848, y significa que el hidrógeno, en su estado gaseoso en condiciones atmosféricas, ocupa 848 veces más que cuando se encuentra en estado líquido.

## Fugas

Las moléculas del gas de hidrógeno son mucho más pequeñas que las del resto de gases, con lo que pueden difundirse a través de muchos materiales considerados herméticos o impermeables a otros gases. Esta característica hace del hidrógeno un elemento más difícil de contener que otros gases.

Si se produce un escape de hidrógeno, la fuga se evaporará muy rápidamente, ya que el punto de ebullición del hidrógeno es extremadamente bajo. Las fugas de hidrógeno son peligrosas, ya que con ellas existe el riesgo de que se produzca fuego al mezclarse con el aire. No obstante, el pequeño tamaño de la molécula que aumenta la probabilidad de que se produzca una fuga, también da lugar a que el hidrógeno que haya escapado del lugar donde estaba almacenado se diluya rápidamente, especialmente si nos encontramos al aire libre.

### **3.1.3. Propiedades químicas**

#### **3.1.3.1. Reactividad**

La alta reactividad es una característica de todos los combustibles químicos. Se produce una reacción química cuando las moléculas de combustible forman enlaces con el oxígeno que hay en el aire, de modo que al final, las moléculas que han reaccionado dispondrán de menor energía que cuando se encontraban en su estado inicial, sin reaccionar.

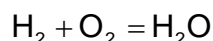
Las reacciones químicas de este tipo, para que se produzcan, requieren a menudo una cierta cantidad de energía de activación. Cuando se proporciona una cantidad pequeña de energía de activación a una mezcla de hidrógeno y oxígeno, por ejemplo en forma de chispa, las moléculas reaccionan lanzando una cantidad considerable de calor, y obteniendo agua como producto final. La formación de agua mediante la reacción de hidrógeno y oxígeno es reversible, es decir, que si disponemos de agua en un estado de baja energía, si aplicamos una cierta cantidad de energía podremos obtener hidrógeno y oxígeno. Este es el principio en el que se basa la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua.

### 3.1.3.2. Energía

- Contenido en energía.

Todo combustible libera una cierta cantidad de energía cuando reacciona con el oxígeno para formar agua. Esta cantidad de energía se mide experimentalmente y se cuantifica como el poder calorífico superior de un combustible (PCS), y como el poder calorífico inferior (PCI). La diferencia entre los dos es el “calor de vaporización” y representa la cantidad de energía requerida para vaporizar un combustible líquido en un combustible gaseoso.

La idea básica de utilizar el H<sub>2</sub> como vector energético estriba en su alto contenido energético y en el hecho de que la única sustancia que produce, tanto en la utilización eléctrica o calorífica, es agua. En ambos caso la reacción es la misma.



El PCI (si en la combustión se produce agua vapor) y PCS (si en la combustión se produce agua líquida) es:

$$\text{PCI} = 242,0 \text{ MJ/kmol} = 120,05 \text{ MJ/kg} = 33,35 \text{ kWh/kg} = 33,35 \cdot 0,0899 = 3,0 \text{ kWh/Nm}^3$$

$$\text{PCS} = 286,0 \text{ MJ/kmol} = 141,87 \text{ MJ/kg} = 39,41 \text{ kWh/kg} = 39,41 \cdot 0,0899 = 3,54 \text{ kWh/Nm}^3$$

Estos valores podríamos compararlos con los de otros combustibles.

Sustancia	Poder calorífico (kWh/kg)
Hidrógeno	33,35 (PCI)
Carbono	9,42
Metano	13,9 (PCI)
Gasolina	12,1 (PCI)
Gas-oil	11,9 (PCI)

Tabla 3.1.- Poder calorífico de algunos combustibles

El hidrógeno dispone de la relación peso-energía más alta que cualquier combustible. La

cantidad de energía liberada durante la reacción del hidrógeno, es cerca de 2,5 veces el calor producido en la combustión de los hidrocarburos más comunes.

- Densidad de energía

Mientras que el contenido en energía nos informa de la cantidad de energía que hay en un determinado peso de combustible, la densidad de energía es el producto del contenido en energía (PCI) y de la densidad de un combustible determinado. Es en realidad una medida que nos informa sobre lo compactados que se encuentran los átomos de hidrógeno en un combustible.

A continuación, se ofrece una tabla donde se compara la densidad de la energía de varios combustibles.

Combustible	Densidad de la energía (PCI)
<b>Hidrógeno</b>	10.050 kJ/m <sup>3</sup> ; gas a 1 atm y 15°C 1.825.000 kJ/m <sup>3</sup> ; gas a 200 bar <sub>g</sub> y 15°C 4.500.000 kJ/m <sup>3</sup> ; gas a 690 bar <sub>g</sub> y 15°C 8.491.000 kJ/m <sup>3</sup> ; líquido
<b>Metano</b>	32.560 kJ/m <sup>3</sup> ; gas a 1 atm y 15°C 6.860.300 kJ/m <sup>3</sup> ; gas a 200 bar <sub>g</sub> y 15°C 20.920.400 kJ/m <sup>3</sup> ; líquido
<b>Propano</b>	86.670 kJ/m <sup>3</sup> ; gas a 1 atm y 15°C 23.488.800 kJ/m <sup>3</sup> ; líquido
<b>Gasolina</b>	31.150.000 kJ/m <sup>3</sup> ; líquido
<b>Diesel</b>	31.435.800 kJ/m <sup>3</sup> ; líquido
<b>Metanol</b>	15.800.100 kJ/m <sup>3</sup> ; líquido

Tabla 3.2.- Densidad de energía de varios combustibles

### 3.1.3.3. Inflamabilidad

Para que se produzca fuego o una explosión, son necesarias tres cosas: combustible (hidrógeno), comburente (oxígeno) y una fuente de ignición.

- Punto de inflamación.



Todos los combustibles queman únicamente cuando se encuentran en estado gaseoso o de vapor. El punto de inflamación es la característica que describe la facilidad de evaporar los combustibles. Se define como la temperatura mínima a la cual el combustible desprende vapores inflamables suficientes a la presión atmosférica, es decir que ardan al entrar en contacto con una fuente de ignición, pero sin propagarse la combustión a la masa líquida del combustible.

<b>Combustible</b>	<b>Punto de inflamación</b>
Hidrógeno	< -253°C
Metano	-188°C
Propano	-104°C
Gasolina	Aproxim. A -43°C
Metanol	11°C

Tabla 3.3.- Punto de inflamación de algunos combustibles.

- Rango de inflamabilidad

El rango de inflamabilidad de un gas se define como aquél comprendido entre los límites superior (UFL; *Upper Flammability Limit*) e inferior (LFL; *Lower Flammability Limit*) de inflamabilidad del mismo. El límite inferior de inflamabilidad de un gas es la mínima concentración de ese gas que puede admitir una llama que se propaga al ser mezclada con el aire y encendida, para seguir quemando. Por debajo del límite inferior de inflamabilidad no hay suficiente combustible como para permitir la combustión; la mezcla de aire/combustible es muy pobre.

El límite superior de inflamabilidad de un gas es la máxima concentración de ese gas que puede admitir una llama que se propaga después de haberse mezclado con el aire y haber sido encendida, para poder seguir quemando. Por encima de este límite, hay una deficiencia de oxígeno que no permite continuar la combustión, es decir, que ocurre lo contrario al caso anterior: la mezcla de aire/combustible es demasiado rica. Entre estos dos límites encontraremos la gama inflamable en la cual el gas y el aire disponen de unas proporciones correctas para permitir la combustión una vez se haya encendido.

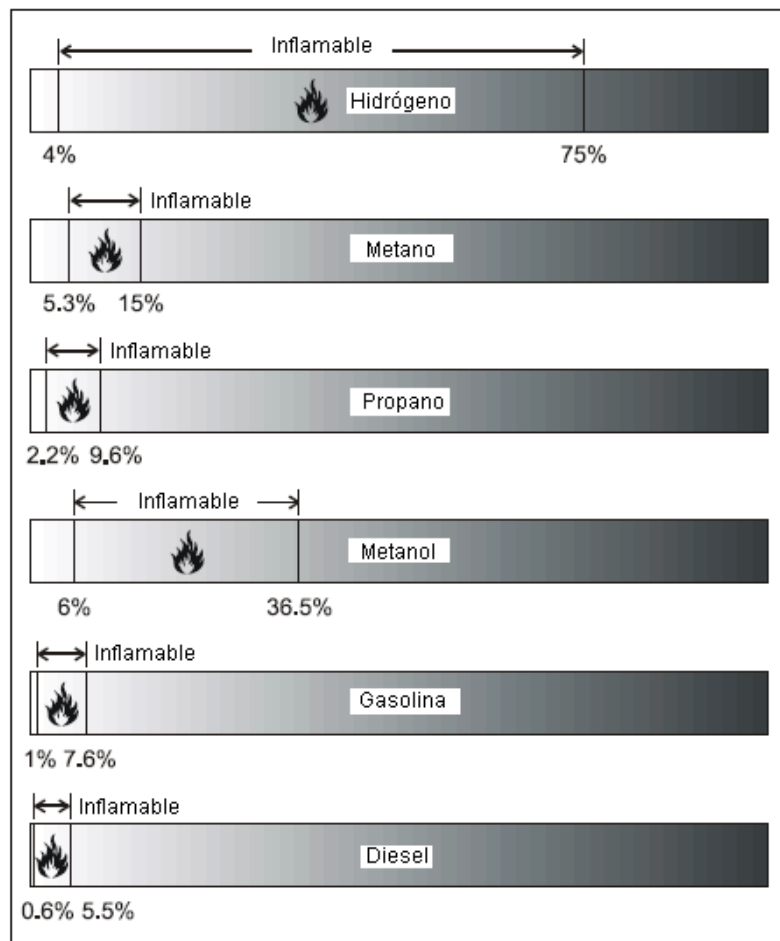


Figura 3.1.- Rangos de inflamabilidad de diferentes combustibles a temperatura ambiente

Los límites de inflamabilidad del hidrógeno en aire seco a una presión de 101,3 kPa y a una temperatura de 25°C son de 4,1% y 74,8%, para los límites inferior y superior respectivamente. Para el caso de la mezcla hidrógeno-oxígeno son de 4,1% y 94%. Una reducción en la presión por debajo de 101,3 kPa tiende a estrechar el rango de inflamabilidad, aumentando el límite inferior y disminuyendo el superior.

Como consecuencia, incluso las pequeñas fugas de hidrógeno corren el peligro de incendiarse o estallar. Si además nos encontramos en un recinto cerrado, la fuga de hidrógeno puede concentrarse, de tal modo que se aumenta el riesgo de combustión y explosión.

- Temperatura de autoignición.

Es la mínima temperatura necesaria para iniciar la combustión de una mezcla de combustible en ausencia de fuente de ignición. El combustible se calienta hasta que se inflama.

Para el hidrógeno, la temperatura de autoencendido es relativamente alta (unos 558°C). Esto hace que sea difícil prender una mezcla de aire/hidrógeno únicamente con calor, sin una fuente adicional de ignición (una chispa por ejemplo).

Combustible	T <sup>a</sup> de autoencendido
Hidrógeno	585°C
Metano	540°C
Propano	490°C
Gasolina	Entre 230°C y 480°C
Metanol	385°C

Tabla 3.4.- Temperatura de autoignición de algunos combustibles

- Número de octano

El número de octano describe las características antidetonantes de un combustible cuando se utiliza en un motor de combustión interna. Los golpeteos o picados son detonaciones secundarias, que ocurren después de la ignición del combustible debido a la acumulación de calor en ciertas zonas de la cámara de combustión. Cuando la temperatura local excede de la temperatura de autoencendido ocurren estos golpeteos.

El hidrógeno posee un elevado número de octano, con lo que es especialmente resistente a golpeteos, aún cuando se realizan combustiones muy pobres.

Combustible	Número de octano
Hidrógeno	130
Metano	125
Propano	105
Octano	100
Gasolina	87
Diesel	30

Tabla 3.5.- Número de octano de diferentes combustibles.

- Energía de ignición

La energía de ignición es la cantidad de energía externa que se debe aplicar para encender una mezcla de combustible. La energía de una fuente externa debe ser mayor que la temperatura de autoencendido y durar lo suficiente como para poder calentar el vapor del combustible hasta su temperatura de ignición. Las fuentes de ignición en motores de combustión interna son las bujías.

Aunque el hidrógeno tenga una temperatura más elevada de autoencendido que el metano, el propano o la gasolina, su energía de ignición de 0,02 mJ es mucho más baja y resulta más propenso a inflamarse. Incluso una chispa invisible o una descarga de electricidad estática procedente del cuerpo humano (en condiciones secas) pueden tener la suficiente energía como para provocar su ignición.

Además, el hidrógeno tiene la característica agregada de la baja electroconductividad, de modo que el flujo o la agitación del gas o líquido de hidrógeno puede generar cargas electrostáticas que pueden dar lugar a chispas. Por esta razón el equipo que transporta el hidrógeno debe disponer de una toma de tierra.

- Velocidad de quemado.

La velocidad de quemado es la velocidad a la cual la llama viaja a través de la mezcla del gas combustible. La velocidad de quemado es diferente de la velocidad de llama. La velocidad de quemado indica la severidad de una explosión puesto que las altas velocidades de quemado tienen una mejor tendencia a apoyar la transición desde la deflagración hasta la detonación en largos túneles o tubos. La velocidad de llama es la suma de la velocidad de quemado y la velocidad de desplazamiento de la mezcla del gas que no haya sido quemada.

La velocidad de quemado del hidrógeno varía entre 2,65 m/s y 3,25 m/s. De este modo, una fuga de hidrógeno quemará rápidamente y, consecuentemente, su combustión tenderá a ser de breve duración.

- Distancia de apagado.

La distancia de apagado describe las propiedades de extinción de la llama de un combustible cuando éste se usa en un motor de combustión interna. Concretamente, la distancia de apagado se refiere a la distancia a la que se apaga la llama tomando como referencia la pared del cilindro, debido a las pérdidas de calor.

La distancia de apagado del hidrógeno es de 0,064 cm; aproximadamente 3 veces menos que la distancia de apagado de otros combustibles como la gasolina. De este modo, las llamas que produce el hidrógeno al quemarse circulan más cerca de la pared del cilindro antes de extinguirse, con lo que resultan más difíciles de apagar que las llamas que produce la gasolina. Esta menor distancia de apagado puede aumentar también la tendencia al petardeo, ya que la llama de una mezcla de aire/hidrógeno puede pasar más fácilmente cerca de una válvula entreabierta que en el caso de la combustión de una mezcla de aire/hidrocarburo.

- Características de la llama.

Las llamas de hidrógeno presentan un color azul muy claro y resultan casi invisibles a la luz del día debido a la ausencia de hollín. La visibilidad es realizada por la presencia de humedad o impurezas (tales como sulfuro) en el aire. En cambio, las llamas de hidrógeno son fácilmente visibles en la oscuridad o bien con luz artificial. Una combustión de hidrógeno puede ser indirectamente visible al observar la emanación de una especie de “ondulaciones” y la radiación termal, especialmente en los grandes fuegos.

El gas de hidrógeno se eleva más rápidamente debido a sus altos valores de difusividad y flotabilidad. De esta manera, los incendios de hidrógeno son verticales y altamente localizados.

#### **3.1.3.4. Fragilización por hidrógeno.**

La exposición constante al hidrógeno causa un fenómeno conocido como fragilización por hidrógeno en muchos materiales. La fragilización por hidrógeno ha sido definida como la pérdida de resistencia y ductilidad inducida por el hidrógeno que puede derivar en la iniciación o

propagación de fracturas mecánicas.

La fragilización por hidrógeno es especialmente devastadora debido a la naturaleza del fallo originado. Dicho fallo sucede a tensiones muy pequeñas (en comparación a las que serían necesarias en ausencia del hidrógeno), es bastante frágil y tiene un periodo de “incubación” tan variable que lo hace prácticamente impredecible.

Los mecanismos que causan los efectos de la fragilización por hidrógeno no están del todo bien definidos. Los factores conocidos que influyen en el índice y la severidad del fenómeno incluyen: la concentración de hidrógeno, su presión, temperatura, pureza, tipos de impurezas, composición del metal, nivel de fatiga, medida de grano, historia sobre su microestructura y tratamiento térmico. La existencia de humedad en el gas de hidrógeno puede conducir a la fragilización del metal debido a la formación de grietas como consecuencia de la fatiga.

El problema de la fragilización por hidrógeno afecta a los tres sistemas básicos de cualquier industria que emplee el hidrógeno:

- Producción.
- Transporte/Almacenamiento.
- Utilización.

La elección de los materiales para el confinamiento del hidrógeno para una aplicación específica dependerá de la fiabilidad y coste que requiera el sistema.

Las aleaciones que son capaces de resistir a la fragilización por hidrógeno son:

- Acero inoxidable (austenita).
- Aleaciones de cobre.
- Aleaciones de aluminio.

Por otro lado, las aleaciones que no se recomienda utilizar con hidrógeno, por resultar poco resistentes a la fragilización son:

- Aleaciones de hierro (ferrita, martensita y bainita).
- Titanio y aleaciones de titanio.
- Algunas aleaciones de níquel.

### 3.2. PRODUCCIÓN

Puesto que el hidrógeno no se encuentra aislado en la naturaleza, es preciso obtenerlo a partir de otras materias primas, llevando a cabo ciertos procesos de transformación. Aparentemente la producción de hidrógeno no debería ser un problema que requiriese investigación, pues hoy en día se produce hidrógeno con fines industriales mediante procedimientos suficientemente probados. Sin embargo, los sistemas productivos actuales no están preparados para satisfacer las demandas de la “sociedad del hidrógeno”, siendo preciso actualizarlos.

Afortunadamente, los métodos para producir hidrógeno son muy variados, admitiendo varios de ellos tanto esquemas centralizados y masivos como descentralizados. En la Figura 3.2 se muestran los principales caminos de obtención. En la gráfica se aprecia que, si se realiza una clasificación atendiendo a las fuentes, varias de ellas comparten el mismo proceso. Así, la electrólisis se puede llevar a cabo a partir de energía nuclear o de energía eólica, siendo el proceso físico el mismo. Para no repetir contenidos, se va a establecer, en primer lugar, una exposición de los métodos de obtención de hidrógeno basada en los procesos y no en las fuentes. Seguidamente, se abordarán los sistemas de implantación desde las diferentes fuentes para utilizar los procedimientos descritos.

#### 3.2.1. Procesos de producción.

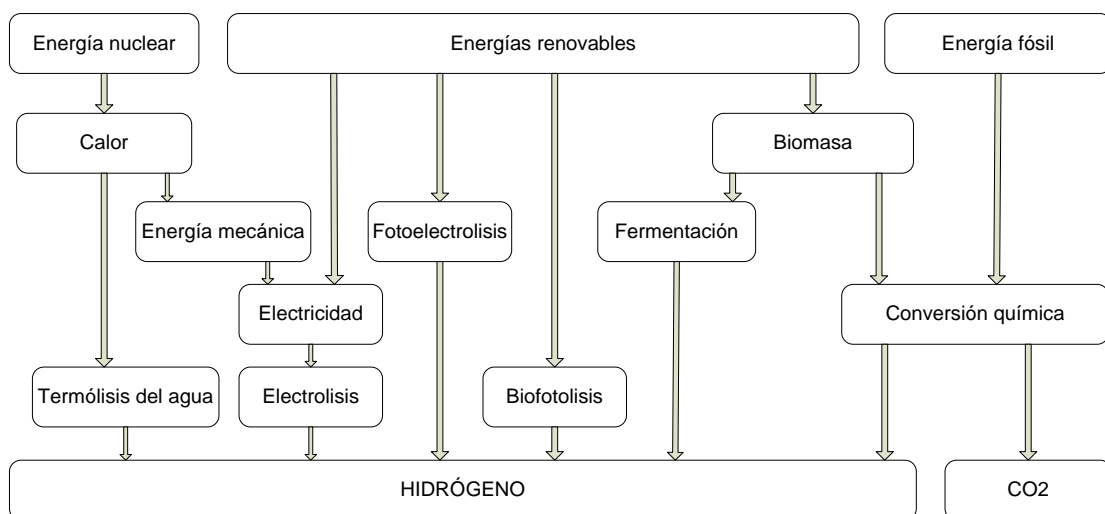


Figura 3.2.- Esquema de los procesos de producción del hidrógeno



### 3.2.1.1. Conversión química.

La designación de procesos de conversión química resulta muy amplia, pudiendo aplicarse tanto a combustibles fósiles (carbón e hidrocarburos) como a fuentes renovables (biomasa). Los principales procesos son:

- Reformado.
  - Reformado con vapor de agua.
  - Oxidación parcial.
  - Reformado autotérmico.
- Pirólisis
- Gasificación

En todos los procesos anteriores se produce  $\text{CO}_2$ , siendo posible secuestrarlo. Este secuestro resulta necesario si el proceso se aplica a un combustible fósil, de cara a lograr la limpieza medioambiental atribuible al hidrógeno. Si el proceso se aplica a biomasa, la captura de  $\text{CO}_2$ , produciría una emisión negativa de  $\text{CO}_2$ , aunque quizás el coste económico no se vea justificado.

#### 3.2.1.1.1. Procesos de reformado.

Los procesos de reformado son los más habituales hoy en día para la obtención de hidrógeno. Desde un punto de vista termodinámico, se pueden clasificar en endotérmicos y exotérmicos. Los primeros requieren el aporte de calor desde una fuente de calor externa, como en el reformado con vapor de agua; los segundos liberan calor en la reacción, siendo el caso de la oxidación parcial. En el reformado autotérmico se produce una combinación de los procesos, obteniéndose un balance neto de calor nulo.

### 3.2.1.1.1. Reformado con vapor de agua (SMR).

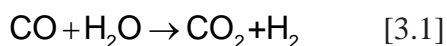
El proceso de reformado con vapor de agua (SMR, “Steam Methane Reformer”) se puede aplicar a gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLPs, hidrocarburos líquidos,...) y alcoholes. De todos ellos, el más utilizado por su disponibilidad y facilidad de manejo es el gas natural, que es para el que se particularizan las reacciones químicas expuestas seguidamente. El proceso consta de tres fases que se desarrollan en equipos diferentes.

La reacción que se verifica en la primera fase es la del reformado propiamente dicho.



Con una entalpía de reacción estándar de +206,14 kJ/mol, es decir, endotérmica, se produce a temperaturas alrededor de 900°C en unos tubos por los que circulan el metano y el vapor de agua a través de lechos catalizadores de base de níquel.

Al salir del reformador, el gas se dirige a la unidad de desplazamiento de CO (“CO-shift”) en la que se verifica la reacción.



Esta reacción posee una entalpía de reacción estándar de -41,17 kJ/mol, siendo por tanto exotérmica.

El gas producido como consecuencia de estas reacciones, pasa por un condensador en el que se le retira el vapor de agua y finalmente llega a la tercera fase del proceso, la de depuración. El gas que llega a esta unidad es un gas rico en H<sub>2</sub> con CO<sub>2</sub>, restos de agua, CO y CH<sub>4</sub>. Esta corriente gaseosa se depura en un sistema separador de membranas o de adsorción – desorción (PSA, “Pressure Swing Adsorption”) de donde se obtiene hidrógeno con una pureza de 99,999%. Los gases absorbidos constituyen el llamado “gas de cola” que, al ser combustible, se recircula hacia los quemadores del reformador.

El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente en el 80% (medido respecto a los poderes caloríficos inferiores del hidrógeno producido y del gas natural consumido).

Aunque minoritario, también es posible aplicar el reformado con vapor de agua a alcoholes y a gasolinas. La utilización de alcoholes, especialmente de metanol, resulta menos endotérmica que la del gas natural y se verifica a temperaturas mucho más bajas (200 a 300°C), alcanzándose conversiones próximas al 99%. Este hecho hace que este tipo de reformado sea interesante para producir hidrógeno embarcado en aplicaciones de transporte a partir de metanol, mediante un reformador. Sin embargo, esta aplicación está perdiendo interés, a medida que las pilas de combustible de metanol directo (supresión del reformador) van alcanzando un nivel de desarrollo.

#### **3.2.1.1.1.2. Oxidación parcial (POX).**

La oxidación parcial (POX, "Partial OXidation") consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo gas natural, donde sólo se oxida el carbono (y sólo hasta CO), quedando libre el hidrógeno, según la reacción [3.2]. La entalpía estándar de reacción es de -36 kJ/mol, siendo por tanto una reacción exotérmica, pudiendo así prescindir de quemadores externos para mantener la reacción.



La reacción se verifica con oxígeno puro o con aire en presencia de catalizadores y transcurre a temperaturas superiores a 800°C. El CO formado se puede eliminar oxidándolo para formar CO<sub>2</sub> o bien desplazándolo con agua según la reacción  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  para obtener más hidrógeno y nuevamente CO<sub>2</sub>.

La eficiencia del proceso es de alrededor del 70%, en grandes producciones industriales.

### **3.2.1.1.1.3. Reformado autotérmico (ATR).**

El reformado autotérmico (ATR, “Auto-Thermal Reforming”) es un proceso bien estudiado, aplicado industrialmente en grandes unidades centralizadas. Sólo recientemente se ha trasladado esta tecnología a pequeños equipos. Se trata de un método que combina el SMR y el POX, de modo que el calor liberado en el último se aproveche para el primero, dando lugar a un balance neto nulo. El CO producido es desplazado con agua para producir más hidrógeno y CO<sub>2</sub>. La eficiencia del proceso es similar a la del método de oxidación parcial.

### **3.2.1.1.2. Procesos de 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 oxígeno. Los productos que se pueden obtener son:

- Gases compuestos por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos (normalmente metano).
- Líquidos hidrocarbonatos.
- Residuos carbonosos (coque).

Desde el punto de vista de la producción de hidrógeno, interesa controlar la reacción para que se produzca un gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>) que, posteriormente, puede ser acondicionado mediante la reacción de desplazamiento Ecuación [3.1] y un proceso de purificación similar a las dos últimas fases del reformado con vapor de gas natural.

Resulta interesante la aplicación de la pirólisis a los residuos sólidos urbanos, logrando obtenerse líquidos hidrocarbonados que, posteriormente, pueden ser reformados para obtener hidrógeno.

### **3.2.1.1.3. Procesos de gasificación.**

El proceso de gasificación consiste en una combustión con defecto de oxígeno en la que se

obtiene  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ , en proporciones diversas, según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. El oxígeno se limita entre un 10 y un 50% del estequiométrico y la temperatura oscila entre 700 y 1.500°C. La gasificación puede aplicarse tanto a la biomasa como al carbón.

Si la reacción se verifica con aire se obtiene un gas “pobre” (gas de gasógeno) que en el caso de proceder de carbón o coque contiene entre un 25 al 30% de  $\text{CO}$ , 65 al 70% de  $\text{N}_2$  y algo de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Para obtener hidrógeno, sería necesario efectuar una reacción de desplazamiento, Ecuación [3.1] sobre dicho gas. Por el contrario, si la reacción se verifica con oxígeno y vapor de agua, se obtiene un gas de síntesis ( $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ ) que puede ser empleado, además de para producir hidrógeno, para obtener combustibles líquidos como metanol y gasolina.

Por tanto, desde el punto de vista de la producción de hidrógeno, interesan los procesos de gasificación con vapor de agua y oxígeno puro, ya sean a partir de carbón o de biomasa.

El caso de la gasificación a partir de carbón, resulta un procedimiento masivo para la producción de hidrógeno, en el que la captura de  $\text{CO}_2$  resulta rentable si se realiza en instalaciones centralizadas (constituyendo entonces el 5% de los costes de inversión). En concreto, la gasificación de carbón se puede integrar adecuadamente en un ciclo combinado (GICC, Gasificación Integrada en Ciclo Combinado) al que además se puede dotar de captura de  $\text{CO}_2$ . De este modo, se puede hablar de una nueva forma de cogeneración: la producción simultánea de electricidad e hidrógeno. Las Figuras 3.2a a 3.2d recogen estas posibles sinergias.

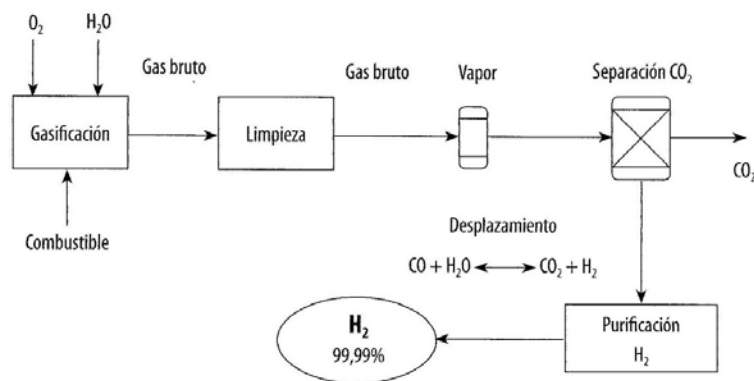


Figura 3.2a.- Proceso de gasificación de un combustible, por ejemplo carbón

La Figura 3.2a recoge el esquema básico del proceso de gasificación. Una vez que se ha limpiado de compuestos de azufre y cenizas, el gas obtenido en el proceso de gasificación se somete a una reacción de desplazamiento (Ecuación 3.1), con lo que se llega a una mezcla de  $H_2$  y  $CO_2$ . Este último es separado para, finalmente, purificar el  $H_2$ , dejándolo con una pureza del 99,9%.

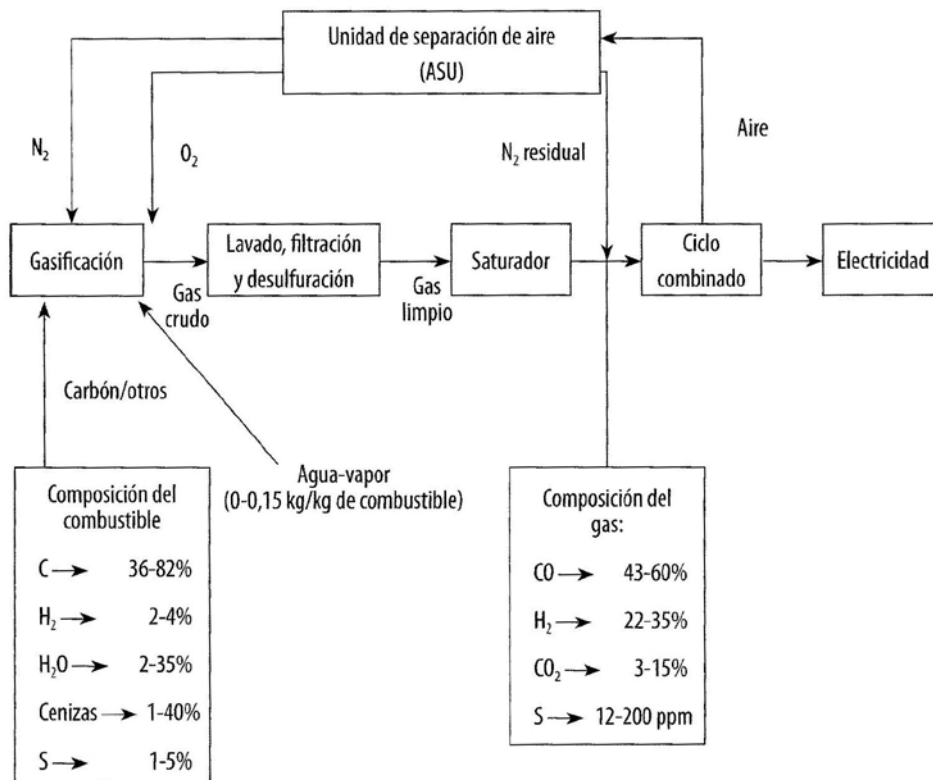


Figura 3.2b.- Esquema simplificado de la gasificación integrada en ciclo combinado

En la Figura 3.2b se ilustra el esquema simplificado de un proceso de gasificación de carbón integrado en ciclo combinado (GICC). La integración consta de tres niveles:

- El aire para producir el oxígeno de la gasificación se obtiene presurizado del compresor del ciclo de gas del ciclo combinado.
- El nitrógeno obtenido en el fraccionamiento del aire se emplea para el transporte neumático y el acondicionamiento del carbón, así como para controlar la temperatura de la cámara de combustión del ciclo de gas del ciclo combinado, reduciendo así la formación de  $NO_x$ .

- En el enfriamiento del gas producido se produce vapor que sirve de alimentación al ciclo de vapor del ciclo combinado, complementando la caldera de recuperación de la turbina de gas.

Este nivel de integración se puede apreciar con más detalle en la Figura 3.2c

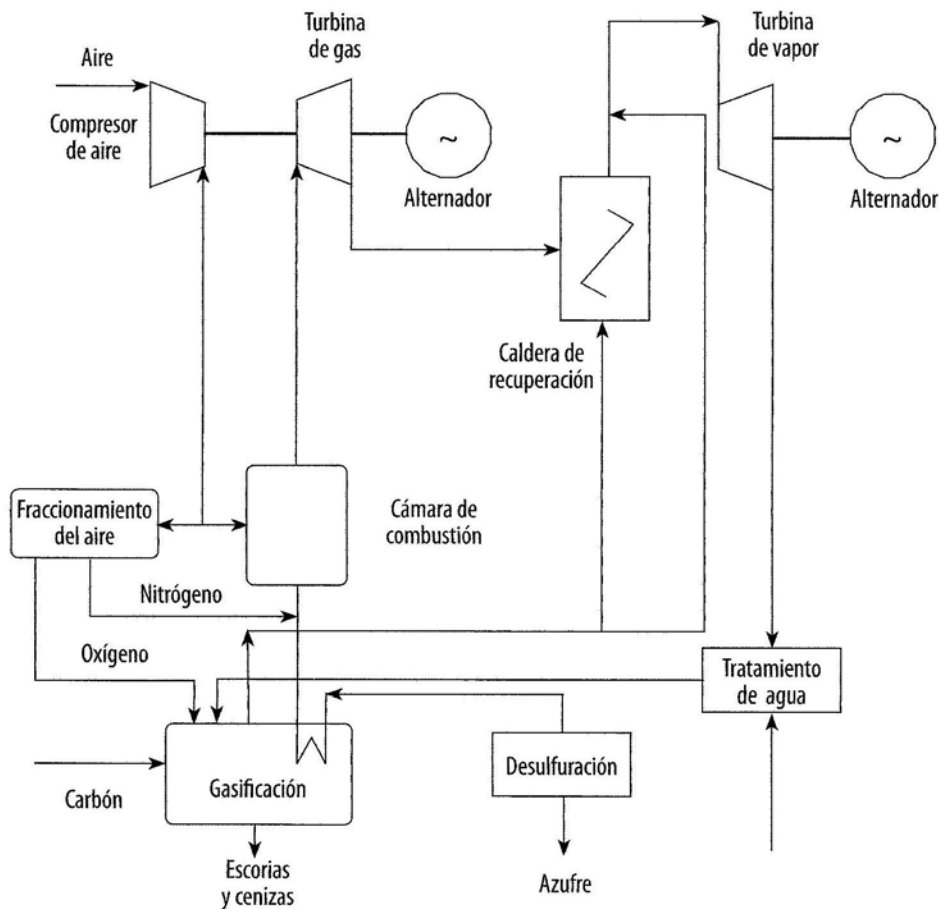


Figura 3.2c.- Diagrama de planta de una instalación de gasificación integrada en ciclo combinado

La Figura 3.2.d presenta la integración de los sistemas anteriores para producir de forma simultánea electricidad e hidrógeno. La producción de hidrógeno se logra derivando parte del gas de síntesis producido tras la fase de limpieza y sometiéndolo a un proceso de desplazamiento (Ecuación 3.1) tras el que se elimina la mayor parte de  $\text{CO}_2$ . El gas así obtenido tiene una concentración de hidrógeno entre el 70 y el 80%, suficiente para su combustión en el ciclo combinado, sólo o en combinación con el resto de gas de síntesis. Este hidrógeno también podría ser empleado para pilas de combustible de alta temperatura que no son tan exigentes en la

calidad del combustible como las de baja. No obstante, con un proceso de purificación final similar al llevado a cabo en la técnica SMR se puede producir finalmente hidrógeno de elevada pureza, apto también para las pilas de combustible de baja temperatura.

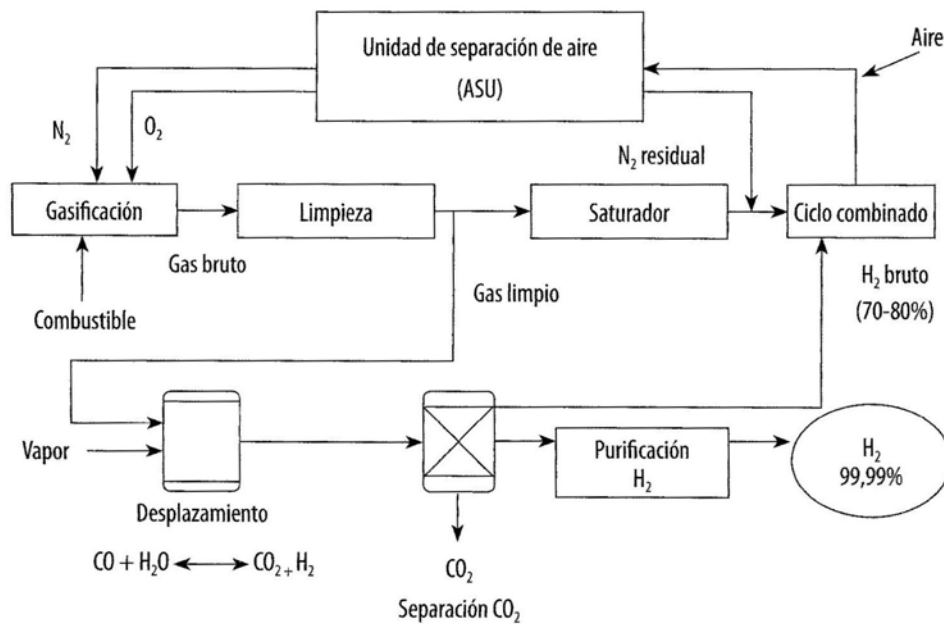


Figura 3.2d.- Integración de la producción de hidrógeno con captura de CO<sub>2</sub> en ciclo combinado con gasificación de carbón.

### 3.2.1.2. Termólisis.

Los procesos de termólisis implican la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación de calor. Bajo esta definición, el reformado, la gasificación y la pirólisis se pueden entender como procesos de termólisis. La consideración de estos procesos como métodos químicos o termolíticos depende de la fuente de calor empleada. Así, se habla de procesos químicos, en el sentido del apartado anterior, cuando el calor para el proceso se extrae de la propia materia prima a través de una combustión; por el contrario, se habla de procesos de termólisis cuando el calor procede de una fuente externa, como la energía solar concentrada o la energía nuclear de alta temperatura.

Los principales tipos de procesos termolíticos se pueden agrupar en función de la temperatura de operación en tres clases de procesos, tal como aparecen en la tabla 3.6. El proceso que mayor temperatura requiere es la termólisis directa del agua, que se verifica a partir de 2.500 K y por



tanto resulta inabordable en la práctica. A temperatura intermedia (Clase II) se tienen los procesos de descarbonización (pirólisis, gasificación y reformado), situados todos alrededor de 1.000 K y ya tratados en el apartado de conversión química. La inclusión en esta sección se debe a que el aporte de calor se realiza con una fuente externa (solar o nuclear de alta temperatura). También pertenecen a la Clase II las reacciones de reducción de óxidos metálicos que se sitúan en un nivel superior de temperaturas, sobre los 2.500 K. Por último, a “baja temperatura” (entre 900 y 1.000 K) se verifican ciertos ciclos termoquímicos, de los que el yodo-azufre es el más prometedor.

Clase I $T \leq 1.000$ K			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas “moderadas”	Ciclos de la familia del azufre	Descomposición del ácido sulfúrico $H_2SO_4(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(g) + 1/2 O_2(g)$	$T \approx 1.000$
	Ciclos del tipo UT-3	Hidrólisis del bromuro de calcio y del bromuro de hierro $CaBr_2(s) + H_2O(g) \rightarrow CaO(s) + 2HBr(g)$ $3FeBr_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HBr(g) + H_2(g)$	$T \approx 900$
Clase II $1.000$ K $\leq T \leq 2.500$ K			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas “elevadas”	Reducción óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $M_xO_y \rightarrow xM + y/2O_2$	$T \approx 2.500$
Descarbonización de combustibles fósiles	Pirólisis (cracking)	Descomposición térmica de hidrocarburos $C_xH_y \rightarrow xC(g) + y/2H_2$	$T \approx 1.000$
	Reformado	Descarbonización de hidrocarburos ligeros $C_xH_y + xH_2O \rightarrow xCO + (y/2+x)H_2$	$T \approx 1.000$
	Gasificación	Descarbonización de hidrocarburos pesados o carbón $C_xH_y + xH_2O \rightarrow xCO + (y/2+x)H_2$	$T \approx 1.100$
Clase III $T > 2.500$ K			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Termólisis directa del agua		Disociación del agua $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$	$T \approx 2.500$

Tabla 3.6.- Clases de termólisis

En la tabla 3.7 se presentan las eficiencias que se pueden obtener con algunos ciclos termoquímicos tanto de Clase I (basados en el azufre) como de Clase II (óxidos metálicos tanto volátiles como no volátiles). Estas eficiencias han de ser sopesadas con otros factores de tipo

práctico, pues de los ácidos basados en el azufre, el que se revela como más factible es el de azufre-yodo, que representa una eficiencia del 38%, por debajo de otros del mismo grupo. Por el contrario, el de óxido de zinc, preferido entre los óxidos metálicos, presenta una eficiencia elevada pero también una de las mayores temperaturas de trabajo.

Ciclos de ácido sulfúrico	Eficiencia LHV	T(°C)
Sulfuro híbrido	43%	900
Sulfuro de yodo	38%	900
Sulfuro polivalente	35%	1.570
<b>Ciclos de sulfato de metal</b>		
Sulfato de cadmio	46%	1.000
Sulfato de bario	39%	1.000
Sulfato de manganeso	35%	1.100
<b>Ciclos de óxido de metal volátiles</b>		
Óxido de zinc	45%	2.000
Cadmio híbrido	42%	1.600
Carbonato de cadmio	43%	1.600
<b>Ciclos de óxido de metal no volátiles</b>		
Óxido de hierro	42%	2.200
Manganeso de sodio	49%	1.560
Ferrita de manganeso de níquel	43%	1.800
Ferrita de manganeso de zinc	43%	1.800

Tabla 3.7.- Eficiencias y algunas temperaturas de algunos ciclos termoquímicos

### 3.2.1.2.1. Procesos de clase I

Se trata de los llamados ciclos termoquímicos de temperatura moderada, siendo éstos principalmente dos: los basados en la familia del azufre y los de tipo UT-3.

#### 3.2.1.2.1.1. Familia del azufre

Se trata de un ciclo termoquímico desarrollado por General Atomics en los años 70 y que requiere básicamente dos niveles térmicos: uno a 850°C, para la descomposición del  $H_2SO_4$ , y otro a aproximadamente 360°C, para la descomposición del HI, tal como se muestra en el diagrama simplificado de la Figura 3.3

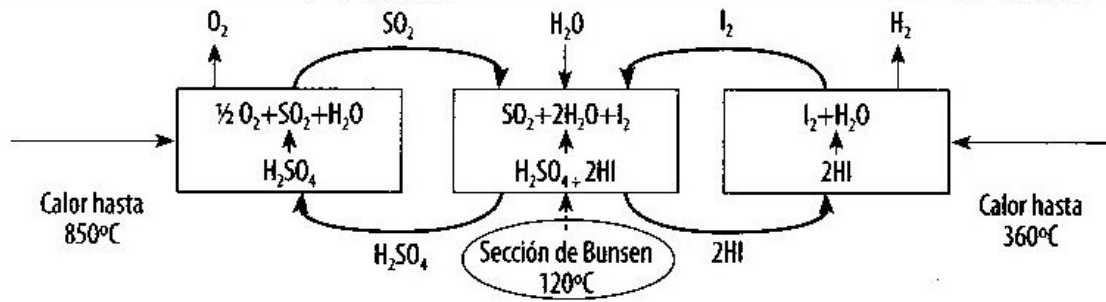
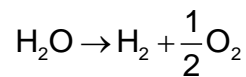


Figura 3.3.- Diagrama de bloques del ciclo SI

El proceso descrito supone un ciclo, porque el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ , productos de una de las reacciones, y el  $\text{I}_2$ , producto de la otra reacción, se dirigen hacia la reacción Bunsen, que sólo consume del exterior  $\text{H}_2\text{O}$ . Como productos del ciclo se producen  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . Se observa que, atendiendo sólo a las entradas y salidas de especies, se verifica la reacción global propia del proceso de termólisis.



### 3.2.1.2.1.2. Ciclo UT3

Es un ciclo desarrollado por la Universidad de Tokio y requiere también diversos niveles térmicos, siendo el máximo de  $750^\circ\text{C}$ . Precisamente este nivel térmico intermedio provoca un mal acoplamiento con las fuentes de calor disponibles (reactores nucleares de alta temperatura), lo que reduce la eficiencia del proceso. Por otra parte, la separación del hidrógeno de los productos se realiza mediante membranas que operan por debajo de la presión atmosférica, por lo que es preciso comprimir el  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , con el consiguiente consumo energético. La Figura 3.4 muestra un diagrama de bloques del proceso.

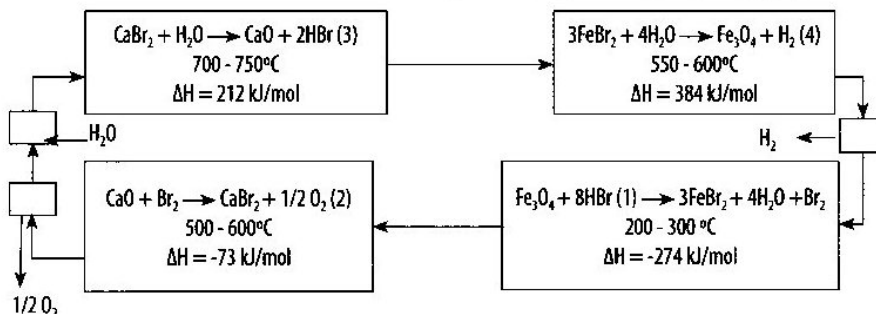


Figura 3.4.- Esquema del ciclo UT-3

### 3.2.1.2.2. Procesos de clase II

#### 3.2.1.2.2.1. Procesos de descarbonización

Los procesos de reformado con vapor (SMR), pirólisis y gasificación, se incluyen en los medios termolíticos en la medida en que el calor que consumen se suministre mediante fuentes externas adecuadas y no mediante la combustión del propio recurso. La Figura 3.5 muestra el esquema de los principales procesos. Como se aprecia, una vez se ha aportado la energía térmica, el proceso continúa de la misma manera que se describió en los métodos de conversión química.

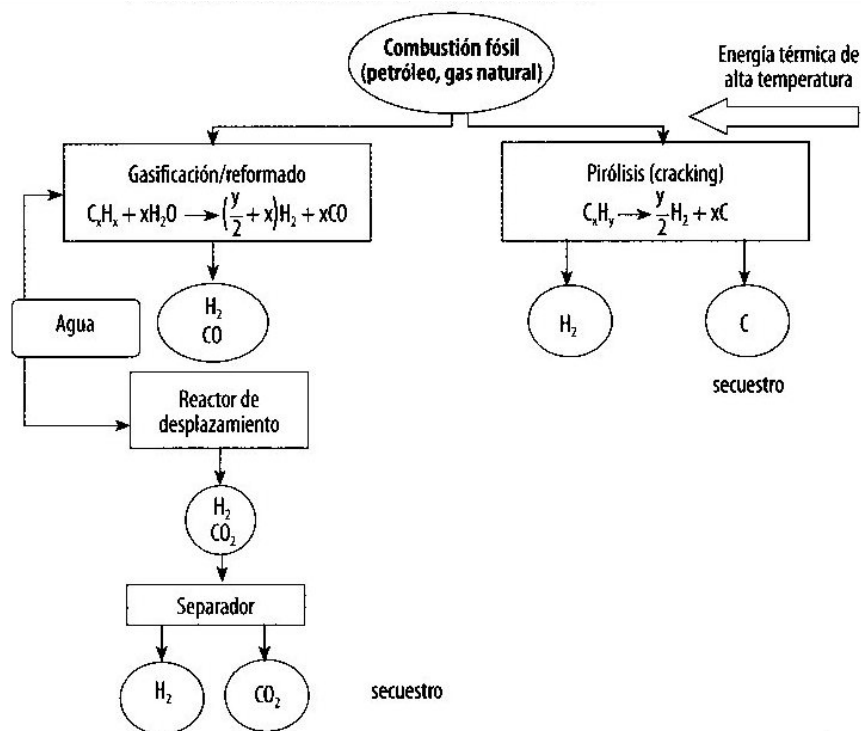


Figura 3.5.- Esquema de los procesos de descarbonización

En el caso de la descarbonización por termólisis, los equipos para la reacción pueden variar respecto a los empleados en el proceso de conversión química. Así, el SMR realizado con aporte exterior de calor se lleva a cabo en un reformador de membranas que opera a temperatura intermedia y que resulta más compacto, tal como se muestra en la Figura 3.6.

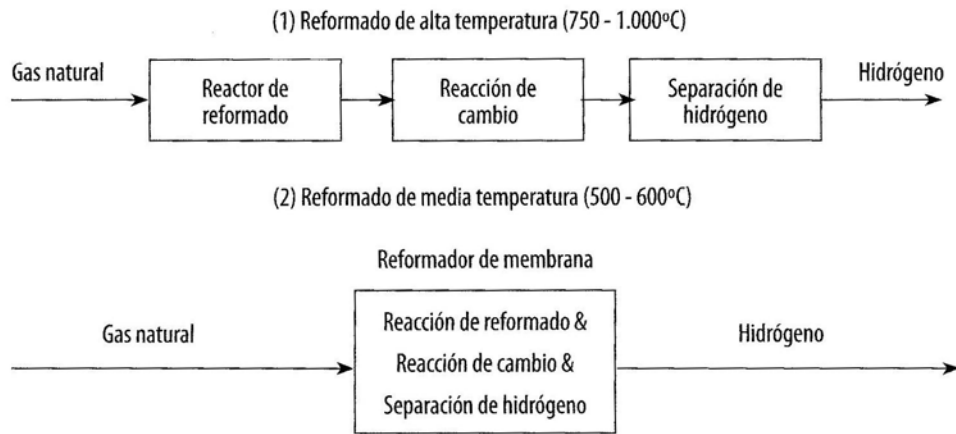
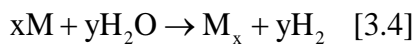
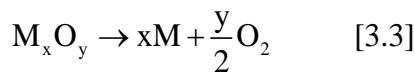


Figura 3.6.- Comparación entre el reformador convencional (proceso químico) y el de membranas (proceso termolítico)

**3.2.1.2.2.2. Procesos por reducción de óxidos metálicos.**

Este proceso queda descrito genéricamente mediante las reacciones [3.3] y [3.4], donde  $M_xO_y$  representa un óxido metálico:



Aunque se pueden emplear varios óxidos metálicos, el que parece tener más posibilidades es el ZnO, denominándose al ciclo Zn/ZnO. El inconveniente de este ciclo es que la reacción [3.3] se verifica a unos 2.300 K. Para alcanzar esas temperaturas se están proyectando sistemas de concentración solar que serán comentados más adelante. El esquema de este procedimiento se representa en la Figura 3.7

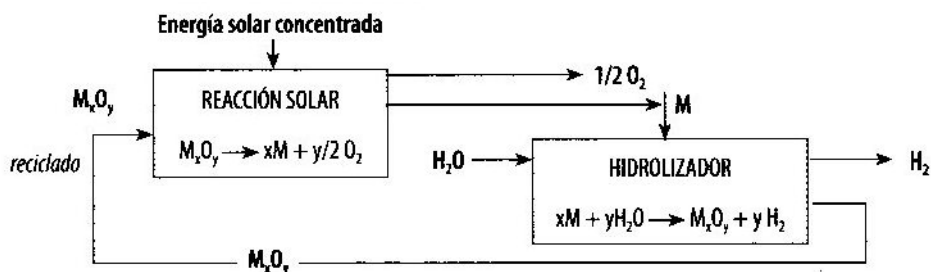
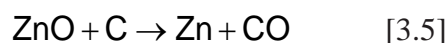


Figura 3.7.- Diagrama de bloques para el ciclo Zn/ZnO

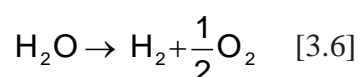
Actualmente, se está trabajando en variantes de este ciclo que producen la descomposición del

ZnO con la ayuda del carbono (disociación carbotérmica) procedente de biomasa, coque, etc., según la reacción [3.5]. La ventaja de este procedimiento es que se reduce la temperatura de la reacción a 1.300 K, es decir, unos 1.000 K por debajo de la reacción [3.3].



### 3.2.1.3. Electrólisis

La electrólisis consiste en la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica. Cuando ocurre en condiciones ambiente (25°C y 1atm) se trata de un proceso poco interesante, como muestra el balance energético llevado a cabo sobre la reacción



En efecto, a partir de los datos de la tabla 3.8 se obtiene que la electricidad ( $\Delta g$ ) necesaria para disociar 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  líquido a 25°C es 237,75 kJ, resultando 1 mol de  $\text{H}_2$ . Como el poder calorífico inferior del hidrógeno es de 241,82 kJ/mol, resulta que se consumen 237,75 kJ eléctricos por cada 241,82 kJ/mol contenidos en el hidrógeno, es decir se producen 1,02 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido. Sin embargo, si la reacción transcurre con vapor de agua a 1.000°C, se producen 1,36 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido.

	$\Delta h$ [kJ/mol]	$T\Delta s$ [kJ/mol]	$\Delta g$ [kJ/mol]
25°C	286,43	48,72	237,75
1.000°C	249,87	72,17	177,66

Tabla 3.8.- Balances termodinámicos para la reacción [3.6] a diferentes temperaturas y 1 atm

En la Figura 3.8 se muestra la representación gráfica de esta variación. Se ve que la demanda eléctrica se va reduciendo a medida que la temperatura a la que se verifica la electrólisis aumenta, siendo la reducción mucho más significativa cuando el proceso ocurre con vapor de agua en lugar de con agua líquida. También se aprecia en esa Figura 3.8 que dicha demanda eléctrica se reduce principalmente porque aumenta la demanda térmica ( $T\Delta s$ ), que a  $1.000^{\circ}\text{C}$  representa un 29% de la energía contenida en el hidrógeno producido.

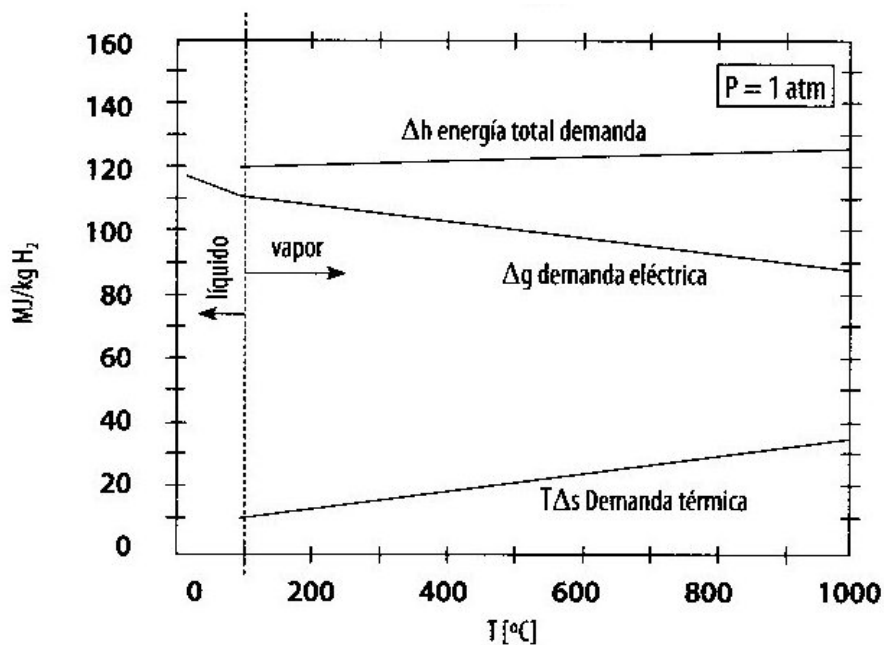


Figura 3.8.- Demandas energéticas del proceso electrolítico a presión ambiente en función de la temperatura

Los resultados anteriores sugieren por tanto dos formas de llevar a cabo la electrólisis:

### 3.2.1.3.1. Electrólisis a baja temperatura.

El consumo eléctrico es muy elevado, del orden de la energía contenida en el hidrógeno producido. Si ese hidrógeno se emplea para producir electricidad mediante una pila de combustible con un rendimiento menor del 60%, resulta un balance energético deficitario en electricidad. Este procedimiento, por tanto, sólo se justifica para obtener hidrógeno “in situ” en pequeñas cantidades y en ausencia de otro tipo de suministros. Otra alternativa puede ser la integración con energías renovables (principalmente eólica) en la que se busque una forma de almacenar el potencial eólico excedentario. La temperatura de operación realmente no es  $25^{\circ}\text{C}$ , sino hasta  $80^{\circ}\text{C}$  en electrolizadores alcalinos o de membrana de intercambio protónico.

### **3.2.1.3.2. Electrólisis de alta temperatura.**

El consumo de electricidad, siendo alto, comienza a resultar aceptable. Para esta operación se precisa disponer de vapor de agua y de una fuente térmica de elevada temperatura, que puede ser energía solar concentrada o energía nuclear de reactores avanzados, como se explicará más adelante. Los electrolizadores también han de ser modificados, pasando a ser de óxidos sólidos.

### **3.2.1.4. Fermentación**

Dentro de las formas de producir hidrógeno a partir de biomasa, destacan las técnicas de fermentación, que pueden ser de tipo alcohólica o de tipo anaeróbica.

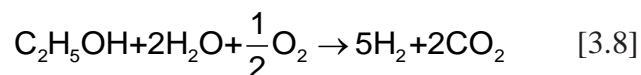
#### **3.2.1.4.1 Fermentación alcohólica**

Las plantas almacenan la energía solar captada, en forma de hidratos de carbono simples (azúcares) o complejos (almidón o celulosa), a partir de los que se puede obtener etanol por fermentación según las siguientes fases:

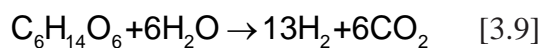
- Pretratamiento de la biomasa: se realizan procesos de trituración, molienda o pulverización para favorecer la fermentación
- Hidrólisis: las moléculas complejas se transforman, en medio acuoso, en moléculas más sencillas ya sea por la acción de enzimas o por reactivos químicos.
- Fermentación: los azúcares se convierten en etanol por la acción de levaduras. El proceso dura unos 3 días, obteniéndose finalmente una concentración de etanol inferior al 14%.
- Separación y purificación: el producto obtenido se destila para obtener una concentración de etanol del 96%, pudiendo llevarse a cabo una destilación adicional con benceno para obtener una concentración del 99,5%. Es la etapa de mayor consumo energético.



Sobre el etanol conseguido se puede llevar a cabo un reformado con vapor (VPR, “Vapour Phase Reforming”), que tras el tratamiento de desplazamiento produce la reacción global [3.8]:



Una variante del proceso consiste en sustituir la fermentación por un proceso de reformado con agua (APR, “Aqueous Phase Reforming”) de productos tales como el sorbitol, obtenidos en el proceso de hidrólisis. En este caso se sigue la ecuación [3.9]:



#### 3.2.1.4.2. Fermentación anaerobia.

También denominada digestión anaerobia, se trata de una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que produce una mezcla de gases (principalmente  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ ) conocida como biogás, y una suspensión acuosa o lodo, que contiene los componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la biomasa.

La materia prima para producir biogás es biomasa residual, con alto contenido en humedad, especialmente purines ganaderos y lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas. Aunque hay mucha experiencia en el proceso, su química y microbiología no son conocidas en detalle. Como variables importantes en el proceso, se han identificado la temperatura (lográndose un funcionamiento óptimo a  $35^\circ\text{C}$ ), la acidez (valor óptimo de pH entre 6,6 y 7,6), contenido en sólidos (deseable inferior al 10%), existencia de nutrientes para las bacterias y ausencia de inhibidores del proceso como amoníaco, sales minerales, detergentes y pesticidas. En función de todas estas variables, se logra un biogás con un contenido en  $\text{CH}_4$  que oscila entre el 50% y el 70%, siendo el resto mayoritariamente  $\text{CO}_2$ .

Dado el elevado contenido de  $\text{CH}_4$  en el biogás, éste puede ser tratado con cualquiera de los procedimientos de reformado (SMR, POX o ATR) vistos en el punto dedicado a la conversión química.

### 3.2.1.5. Procesos fotolíticos

Los procesos fotolíticos emplean la luz solar para producir la hidrólisis del agua. Actualmente se conocen dos procedimientos: los fotobiológicos y los fotoelectroquímicos. En ambos casos se trata de procedimientos actualmente en investigación y que se plantean a largo plazo.

#### 3.2.1.5.1. Procesos fotobiológicos

Algunos organismos como las algas verdes, cianobacterias, bacterias fotosintéticas y bacterias de fermentación oscura pueden actuar como catalizadores biológicos para producir hidrógeno a partir de agua y ciertas enzimas como la hidrogenasa y la nitrogenasa.

La gran variedad de organismos susceptibles de ser empleados permite plantear esquemas de hibridación como el que muestra la Figura 3.9. En ella se distinguen dos reactores:

- Fotorreactor: contiene tanto algas verdes, sensibles a la luz visible, como bacterias fotosintéticas y cianobacterias, sensibles a la luz infrarroja. Además de hidrógeno producen azúcares que son conducidos al fermentador.
- Fermentador: se trata de un digestor anaeróbico que contiene otro tipo de bacterias que producen la fermentación de los azúcares enviados desde el motorreactor y la biomasa alimentada desde el exterior. Como producto de esta fermentación, se produce hidrógeno y otros efluentes que son enviados al motorreactor.

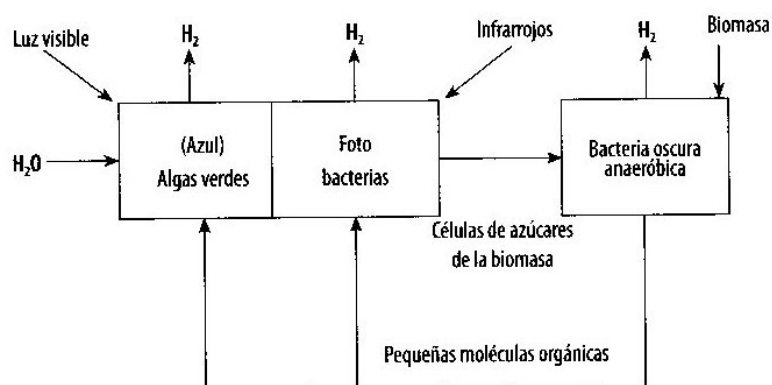


Figura 3.9.- Escenario futuro para aprovechar las sinergias de diversos microorganismos en la producción de H<sub>2</sub>

La eficiencia solar de conversión de las algas verdes es del 10% y la de las bacterias fotosintéticas, del 6%.

Esta tecnología permitirá, por tanto, producir hidrógeno a partir de agua, luz, enzimas y biomasa, aunque a largo plazo.

### **3.2.1.5.2. Procesos fotoelectroquímicos.**

En este proceso se trata de lograr la electrólisis del agua utilizando la luz solar, mediante semiconductores especializados. Diferentes materiales semiconductores trabajan en diferentes longitudes de onda, de manera que las investigaciones se centran en seleccionar aquéllos que disocien el agua y sean estables en ella.

El atractivo de este procedimiento radica en que ofrece gran potencial de reducción de costes, presenta una eficiencia un 30% mayor que la electrólisis realizada con células fotovoltaicas y, en laboratorio, se ha obtenido una eficiencia de conversión sol-H<sub>2</sub> de hasta el 16%.

### **3.2.2. Implantación de las fuentes.**

Una vez analizados los diferentes procesos de producción de hidrógeno, llega el momento de combinar esta información con los sistemas y tecnologías para implantarlos en las diferentes fuentes o materias primas, pues, aunque un mismo procedimiento pueda aplicarse a varias fuentes, la manera de hacerlo puede variar sensiblemente.

Desde un punto de vista práctico, una primera consideración es la producción centralizada frente a la descentralizada. Ambas tienen ventajas e inconvenientes que han de tenerse en cuenta para elegir la metodología más adecuada. Así, en la producción centralizada resultan más baratos los tratamientos requeridos en algunos procesos, como la captura de CO<sub>2</sub> cuando se emplean combustibles fósiles, obteniéndose sistemas más eficientes y normalmente con reducción de costes; por el contrario, en la producción descentralizada se eliminan los costes de infraestructuras y transporte. A título orientativo, la tabla 3.9 recoge una proyección de costes de producción de hidrógeno de la Agencia Internacional de la Energía (IEA) en 2005.

Tipo	Origen	Margen de costes de producción (\$/MWh)
Descentralizado	Gas natural (no CCS <sup>a</sup> )	36-54
Descentralizado	Electrólisis	47-90
Centralizado	Gas natural (no CCS)	18-29
Centralizado	Gas natural (CCS)	22-32
Centralizado	Carbón (CCS)	29-36
Centralizado	Nuclear ciclo SI	32-76
Centralizado	Solar ciclo SI	76-108
Centralizado	Gasificación de biomasa	47-54

<sup>a</sup> CCS: Carbón Capture and Sequestration.

Tabla 3.9.- Proyección de costes de producción de hidrógeno (IEA, 2005)

### 3.2.2.1. Combustibles fósiles

#### 3.2.2.1.1. Gas natural

Los hidrocarburos presentan grandes ventajas como materia prima para la obtención de hidrógeno, entre las que destacan:

- Los sistemas de transporte de la materia prima son seguros y eficientes, siendo el sistema de gasoductos y oleoductos seguro y fiable y presentando bajos consumos energéticos.
- En la actualidad, son la primera materia prima para la obtención de hidrógeno, presentando por tanto una tecnología madura utilizada por agentes conocidos.

Entre las desventajas:

- Requieren la captura de CO<sub>2</sub> para que la producción de hidrógeno con ellos resulte sostenible. Esto es económicamente posible en grandes instalaciones.
- Necesitan adaptación para pequeñas producciones descentralizadas, que podrían ser necesarias en ciertos escenarios, especialmente en distribución para estaciones de servicio.

### 3.2.2.1.2. Carbón

La gasificación de carbón integrada en ciclo combinado con captura de CO<sub>2</sub> se muestra como la alternativa más interesante a medio plazo, dentro de los combustibles fósiles, por varias razones:

- El carbón es el combustible fósil más abundante (reservas para 200 años).
- La distribución geográfica del carbón es muy variada, evitando la formación de grupos de presión.
- Los costes de producción de hidrógeno son muy bajos, aunque requiere inversiones muy elevadas (comparables a las de una central nuclear actual de agua ligera).
- Se producen simultáneamente hidrógeno y electricidad, siendo posible desplazar la producción hacia uno u otro producto en función del mercado.

Por estas razones, tanto desde Estados Unidos con el proyecto FUTUREGEN, como desde la Unión Europea con el proyecto HYPOGEN, hay un firme apoyo a este tipo de plantas.

En cuanto a la tecnología de los gasificadores, éstos pueden ser:

- Lecho fijo, donde el carbón en seco se introduce por la parte superior, reaccionando en contracorriente con los gases. El gas sale a baja temperatura y con concentraciones importantes de aceites alquitranes.
- Lecho fluidizado, donde el carbón se introduce en un flujo ascendente. La temperatura de operación es media-alta, obteniéndose cenizas secas o aglomeradas.
- Lecho arrastrado, donde el carbón y los gasificantes van en la misma dirección a alta velocidad. La alimentación de carbón puede ser seca (con nitrógeno) o húmeda (con vapor). La temperatura de operación es elevada y se obtienen cenizas fundidas.

El balance energético, respecto al poder calorífico del carbón, resulta un 75% en el poder

calorífico del gas de síntesis, un 15% como calor sensible en el gas de síntesis y un 10% en la escoria y las pérdidas por radiación. Es precisamente el contenido energético tan elevado en forma de calor sensible en el gas de síntesis, lo que hace apto este proceso para su integración con el ciclo combinado mediante la producción de vapor.

### **3.2.2.2. Energía nuclear**

Para que la aplicación de la energía nuclear a la producción de hidrógeno sea rentable, ésta debe hacerse sobre procesos que requieran alta temperatura (electrólisis de alta temperatura y ciclos termoquímicos, especialmente SI), de forma similar a la energía solar concentrada. A la ventaja de la producción de hidrógeno sin emisiones CO<sub>2</sub>, se suma la generación simultánea de electricidad, siendo posible desplazar la planta hacia el producto deseado en función de las demandas del mercado.

Hay que destacar, sin embargo, que los reactores nucleares necesarios para llevar a cabo estos procesos no son los de agua ligera de la actual Generación II, ni siquiera los reactores evolutivos de la Generación III. En ellos, la temperatura de operación del reactor siempre está por debajo de los 400°C, claramente insuficiente para activar tanto el ciclo termoquímico SI como para que la electrólisis sea rentable (en ambos casos alrededor de 900°C). Incluso está por debajo del reformado mediante membranas de temperatura moderada (500°C a 600°C). Para estas aplicaciones se requieren reactores de alta temperatura, como algunos de los contemplados en la Generación IV, cuya implantación está prevista a partir de 2030, aunque algunos modelos, como los reactores de muy alta temperatura (VHTR) se encuentran en una fase más avanzada (construcción finalizada en 2015).

La Generación IV se caracteriza por la búsqueda de los siguientes objetivos:

- Reducidos costes de inversión, intentando alcanzar 1.000 y 1.500 \$/kWe instalado una vez la tecnología haya madurado.
- Seguridad mejorada a través de diseños más simples y la introducción de elementos de seguridad pasiva.

- Reducción de los residuos generados debido a una mejor utilización del combustible.
- Bajo riesgo de proliferación de armamento, debido a que el elevado aprovechamiento del combustible dificulta la extracción del plutonio.

Los diseños candidatos para la Generación IV son seis. Las Figuras 3.10 a 3.13 presentan los diseños conceptuales de planta y sus principales características se muestran en la tabla 3.10.

	<b>Espectro neutrónico</b>	<b>Refrigerante</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Potencia [MWe]</b>	<b>Productos</b>	<b>Ciclo</b>
GRF	Rápido	He	850	288	E&H	Brayton
LFR	Rápido	Pb-Bi	550-800	50-1.200	E&H	Brayton
MSR	Epitérmico	Sales de F	700-800	1.000	E&H	Brayton
VHTR	Térmico	He	1.000	250	E&H	Brayton
SFR	Rápido	Na	550	150-1.500	E	Rankine
SCWR	Térmico o rápido	H <sub>2</sub> O	510-550	1.500	E	Rankine

Tabla 3.10.- Características principales de los diseños de reactores de Generación IV.

(E: Producción de electricidad; H: producción de hidrógeno)

Los reactores susceptibles de emplearse para producir hidrógeno siguen todos un ciclo Brayton con regenerador. Ello es debido al gran desarrollo de las turbinas de gas, que les permite operar a las temperaturas adecuadas para estas plantas, algo inviable para las turbinas de vapor, por lo que el ciclo Rankine se reserva para las plantas de menor temperatura.

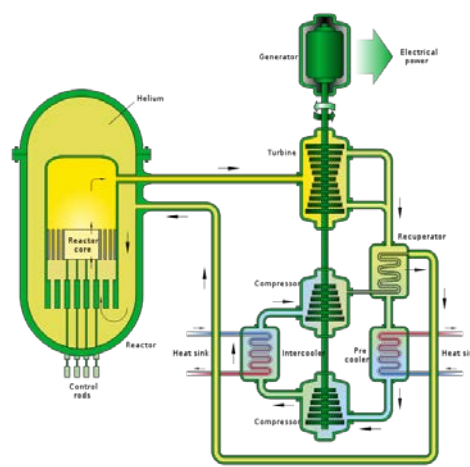


Figura 3.10.- Esquema del reactor rápido refrigerado con gas (GRF)

De los reactores con capacidad para producir hidrógeno, el GFR (Gas-cooled Fast Reactor) y el VHTR (Very High Temperature Reactor) son refrigerados por helio. El reactor LFR (Lead-cooled Fast Reactor) es refrigerado por plomo y bismuto y el MSR (Molten Salt Reactor) es refrigerado por sales de flúor fundidas. Entre los de menor temperatura, sin potencial, por tanto, para producir hidrógeno, están el SFR (sodium-cooled Fast Reactor) refrigerado por sodio y el SCWR (Supercritical Water Reactor) refrigerado por agua en condiciones supercríticas siguiendo un ciclo directo como los BWR actuales pero sin tener ebullición en el reactor. Ambos son de elevada potencia (superiores a 1.000 MWe). Debido al espectro neutrónico, las opciones VHTR y SCWR son las que se perfilan con mayores posibilidades para su construcción final.

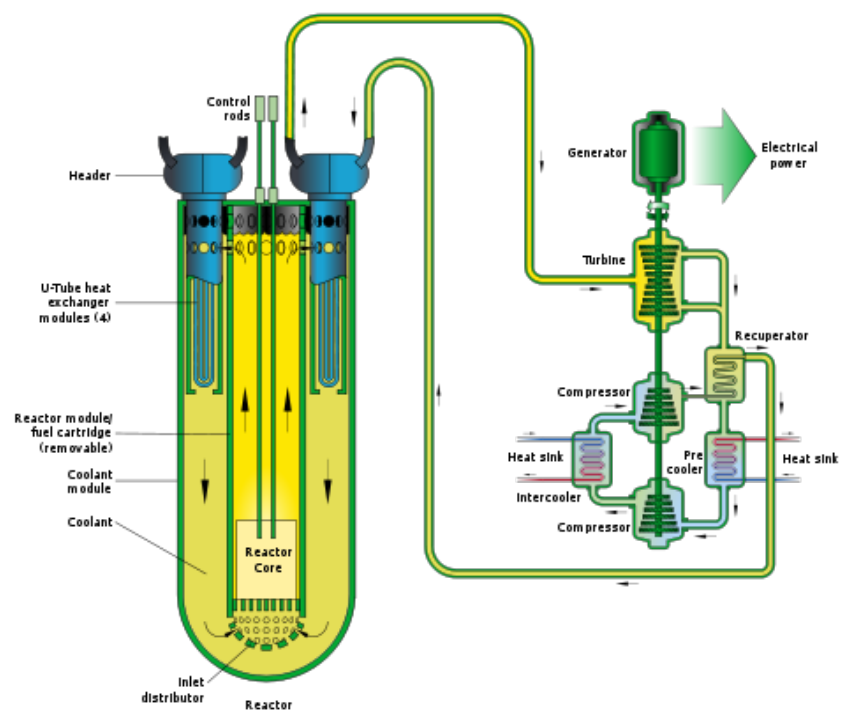


Figura 3.11.- Esquema del reactor LFR



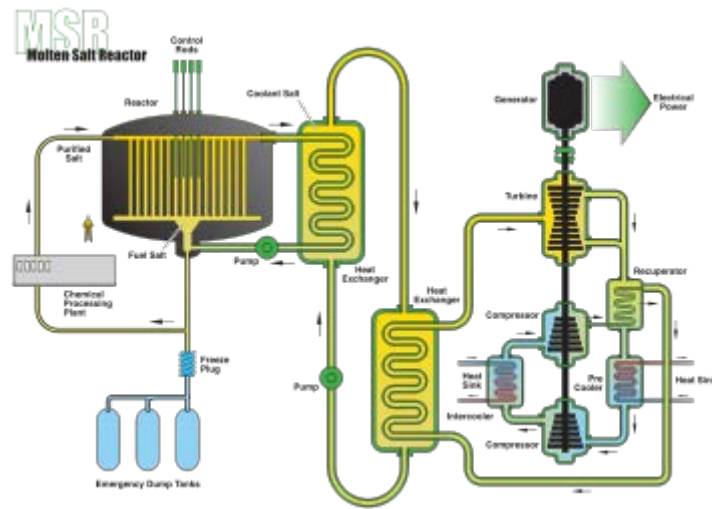


Figura 3.12.- Esquema del reactor MSR

De los diferentes diseños para producir simultáneamente electricidad e hidrógeno, el más avanzado es el VHTR, cuyo reactor presenta dos variantes: una, donde el combustible es introducido en elementos prismáticos, y otra, con el combustible formando un lecho de bolas (PBMR).

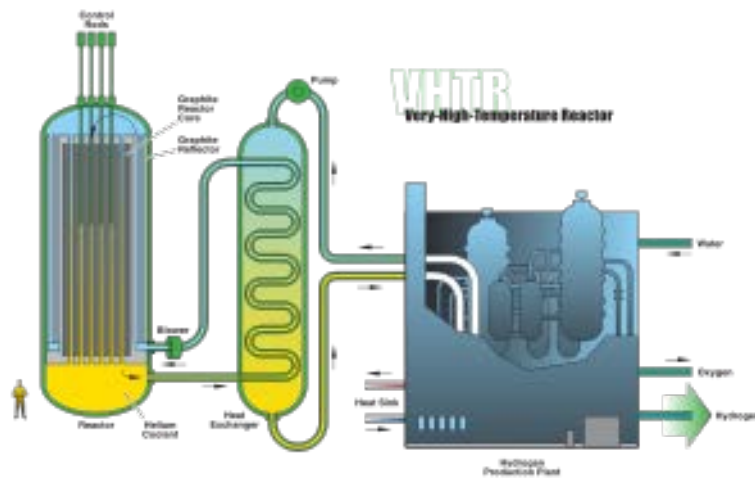


Figura 3.13.- Esquema del reactor VHTR

Los procedimientos adecuados para la producción de hidrógeno por vía nuclear son fundamentalmente tres: electrólisis de alta temperatura, ciclo termoquímico del SI y reformado con vapor con vapor de moderada temperatura. También son posibles los procesos de descarbonización, aunque la investigación en ellos se aplica más a la energía solar de alta temperatura. Los rendimientos obtenidos en la conversión térmica a hidrógeno son diferentes.

Se aprecia que la mejor conversión térmica se lleva a cabo por electrólisis, especialmente en el reactor AGR, aunque con este sistema la producción eléctrica para la red resulta mucho menor que con el ciclo termoquímico.

### 3.2.2.2.1. Electrólisis de alta temperatura

Un electrolizador es una pila de combustible trabajando de forma inversa. En la Figura 3.14 se muestra un esquema del procedimiento, que resulta también común a la energía solar de alta temperatura. El electrolizador es diferente de los empleados en baja temperatura (alcalinos y de membrana de protones). En esta ocasión es de óxidos sólidos.

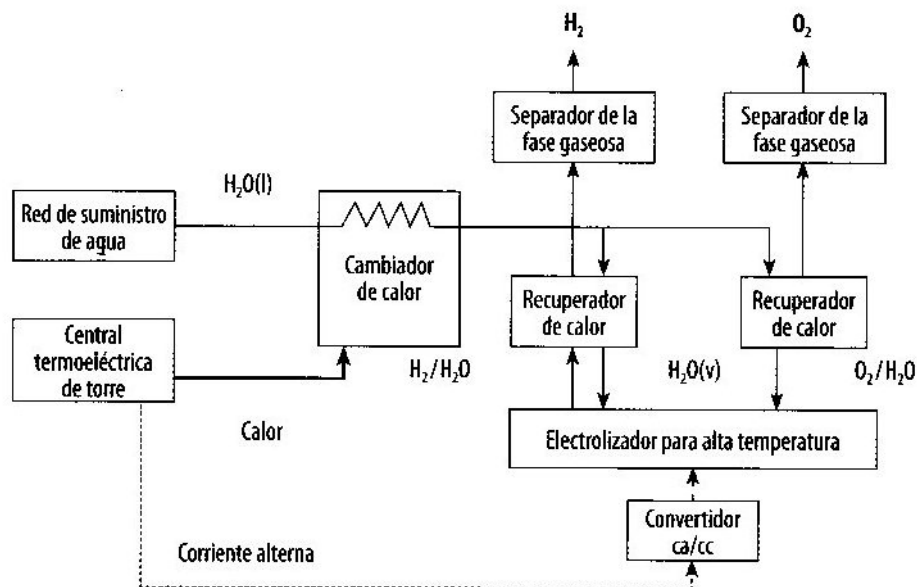


Figura 3.14.- Diseño conceptual de la electrólisis de alta temperatura. La fuente térmica puede ser tanto energía solar de alta temperatura, como indica la Figura, como un reactor VHTR como el mostrado en la Figura 3.12

### 3.2.2.2.2. Ciclo termoquímico SI.

El ciclo termoquímico SI requiere entrada de calor a 850°C, pero presenta la ventaja sobre la electrólisis de no requerir consumo eléctrico, con lo que resulta muy adecuado para la producción simultánea de hidrógeno y electricidad, redundando así en una mayor flexibilidad para adaptarse a las demandas del mercado. Si bien resulta también susceptible de ser aplicado a la energía solar de alta temperatura, los costes de producción con ésta se esperan

considerablemente mayores ver Tabla 3.9. La Figura 3.15 muestra un esquema conceptual de los procesos implicados

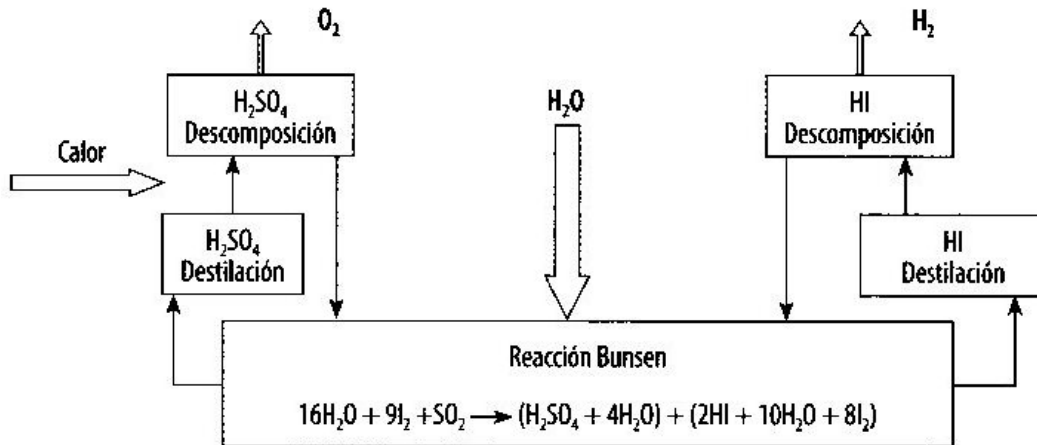


Figura 3.15.- Esquema de componentes y flujos del ciclo SI

### 3.2.2.2.3. Reformado con vapor de gas natural

Además del proceso convencional de reformado en tres etapas, en el que se consume parte del gas natural para satisfacer la demanda de calor de la reacción (en la variante SMR), existe un reformado de moderada temperatura llevado a cabo por reactores de membrana en una sola etapa y que puede ser activado tanto por energía solar como nuclear Figura3.6

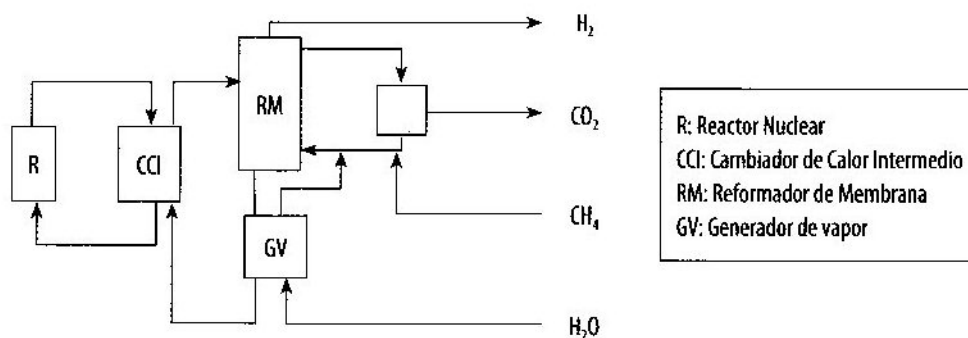


Figura 3.16.- Esquema conceptual del reformado con vapor de gas natural accionado por un reactor nuclear

En la Figura 3.16 se muestra un esquema conceptual del proceso. Este tipo de plantas consta de un reactor nuclear que cede su calor a través de un intercambiador de calor intermedio al proceso de reformado. El helio que entra en el reformador a alta temperatura es después conducido al sistema de generación de vapor, que consta de un condensador para recuperar el

vapor no gastado. El gas natural es alimentado al reformador tras atravesar un recuperador de calor por el que circula el hidrógeno producido.

### 3.2.2.3. Energías renovables

Actualmente, casi todo el hidrógeno procede de combustibles fósiles. A medio plazo, las renovables producirán la descarbonización de dichos combustibles para alcanzar a largo plazo la separación termolítica del agua mediante ciclos termoquímicos. En todo este escenario, se le da un enorme peso a la energía solar de alta temperatura, como medio centralizado y masivo de producción de hidrógeno.

En cuanto a los costes, la Tabla 3.11 resume los previstos para las tecnologías principales, incluyendo las renovables, tanto de forma absoluta como híbridadas con combustibles fósiles.

Método/materia base	Parámetros críticos/hipótesis	Costes (\$/MWh)
<b>Basado en combustibles fósiles</b>		
Reformado de gas natural	Sensible a los precios de la materia de base	20-40
Gasificación del carbón	Alta inversión; operación y mantenimiento	50-70
Petróleo crudo POX	Alta inversión; operación y mantenimiento	30-50
<b>Basado en el híbrido solar-fósil</b>		
Reformado solar del gas natural	Calor del proceso solar: 16 \$/MWh	Syngas: 30
Descomposición solar del gas natural	Crédito para la venta de C(gr)	30-50
SynMet solar	Sensible al rendimiento y a la recuperación del calor	100-140
Termólisis solar del H <sub>2</sub> S	Crédito para la venta de S <sub>2</sub>	40-50
<b>Basado 100% en energías renovables</b>		
Termólisis solar directa del H <sub>2</sub> O	Materiales; separación H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	
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 la central de torre; sensible a la temperatura	130
Electricidad PV + electrólisis	Proyección para el 2010	200-300
Foto-electroquímica con energía solar		
Ciclo ZnO/Zn con energía solar	Alta temperatura; materiales	130-150
Energía eólica + electrólisis	Electricidad @ 60 \$/MWh	100-170
Gasificación de biomasa		60-100
Electricidad hidráulica + electrólisis		100

Tabla 3.11.- Costes previstos de producción de hidrógeno con diversas tecnologías

### 3.2.2.3.1. Solar

Aunque a nivel masivo la mayor aplicación de la energía solar es la de alta temperatura, también son posibles otros escenarios ya comentados. Hoy día es técnicamente posible la aplicación de paneles fotovoltaicos para producir electrólisis de baja temperatura. Sin embargo, el alto coste de los mismos sugiere relegar este método a aplicaciones aisladas donde no sea posible otro suministro de hidrógeno, si bien se prevé una reducción en el precio de estos paneles.

A más largo plazo, y pensando en sistemas descentralizados, los procedimientos fotoelectroquímicos se presentan prometedores, con oportunidades para reducir costes, así como los fotobiológicos.

En cuanto a las tecnologías masivas de producción de hidrógeno por energía solar, todas pasan por la energía solar de alta temperatura que se puede obtener de las centrales de torre o de discos parabólicos capaces de obtener las elevadas temperaturas necesarias para los diferentes procesos. La tecnología del campo de heliostatos está madura, con costes por área del campo menores de 150 €/m<sup>2</sup>, habiéndose demostrado temperaturas alcanzadas mayores de 1.000°C y densidades de potencia en el receptor mayores de 2 MW/ m<sup>2</sup>. Se han desarrollado modernos sistemas de control y se prevé una reducción de costes del 60% para el 2015. La Figura 3.17 presenta las diferentes tecnologías para producción de hidrógeno, basadas en procedimientos de alta temperatura.

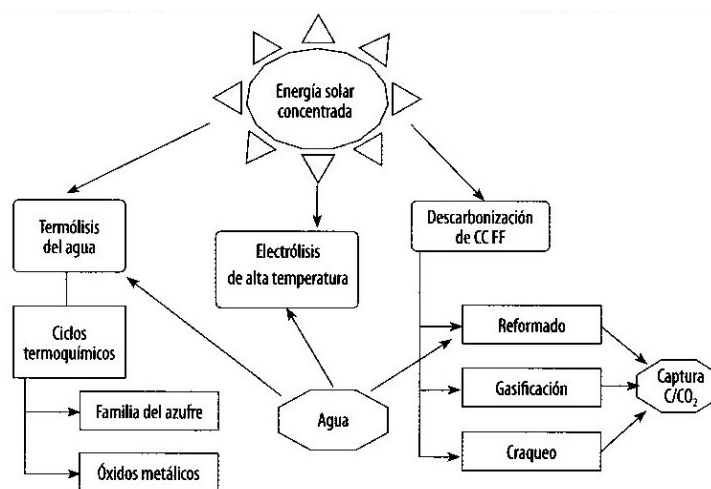


Figura 3.17.- Tecnologías de producción de hidrógeno basadas en alta temperatura

Además de las tecnologías de electrólisis de alta temperatura, los procesos de descarbonización de combustibles fósiles son los más avanzados.

### 3.2.2.3.2. Biomasa

Los procedimientos para producir hidrógeno a partir de biomasa pueden ser de tipo termoquímico (pirólisis y gasificación) o de tipo biológico (fermentación alcohólica, digestión anaeróbica y procesos metabólicos como la biofotólisis comentada en la energía solar). En general, los procesos termoquímicos se emplean en sistemas centralizados y los biológicos en los descentralizados, siendo más lentos y costosos que los termoquímicos. La Figura 3.18 muestra los principales procedimientos para aprovechamiento de la biomasa.

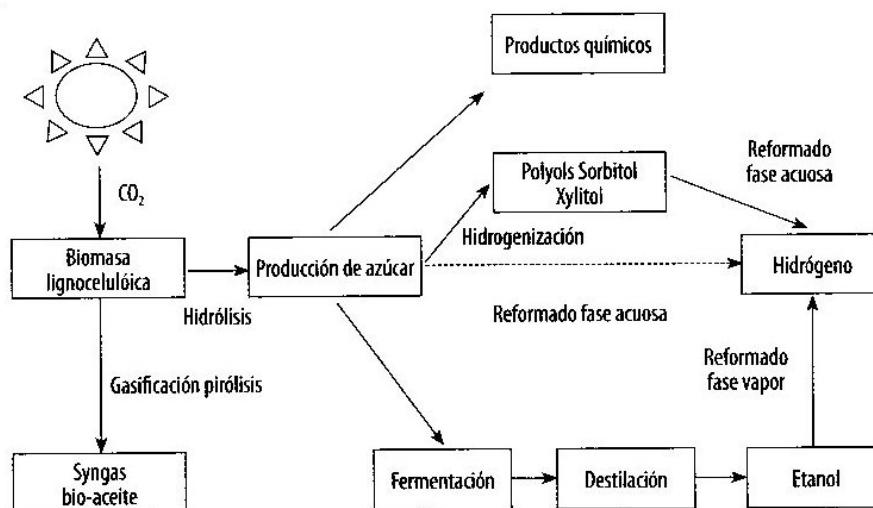


Figura 3.18.- Principales caminos para producir hidrógeno a partir de la biomasa

El uso de biomasa resulta atractivo, combinado con la captura y el almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , pues resultan unas emisiones de  $\text{CO}_2$  negativas. Los procesos termoquímicos presentan una eficiencia entre el 42% y el 72%, con un coste de producción de 100 €/MWh, habiéndose demostrado una producciones por gasificación de 100 a 400 toneladas/día y estando la pirólisis en un estadio comercial.

En cuanto a los procesos de reformado de combustibles líquidos obtenidos a partir de fermentación alcohólica o APR, a partir de la producción de azúcares de proceso de hidrólisis,

se puede decir que presentan ventajas de disponibilidad y bajo coste de la materia prima, aceptable durabilidad de los catalizadores y tolerancia a las impurezas, siendo necesario el control de la cinética de la reacción mediante catalizadores y tolerancia a las impurezas, siendo necesario el control de la cinética de la reacción mediante catalizadores para evitar la formación de alcanos y metano. Además, el proceso APR resulta adecuado para materias primas húmedas, siendo adecuado para la reacción de desplazamiento.

### 3.2.2.3.3. Eólica

La producción de hidrógeno a través de la energía eólica pasa por la electrólisis de baja temperatura y se puede considerar una tecnología disponible hoy día. La eólica se presenta como una tecnología madura, con costes de inversión de 920 €/kW y factores de carga de 2.350 h/año. Los costes de generación eléctrica varían entre 50 y 65 €/MWh. En cuanto a los electrolizadores éstos alcanzan una eficiencia del 80% requiriendo por tanto consumir 3,5 kWh/Nm<sup>3</sup> de hidrógeno producido.

Los electrolizadores actuales son de tipo alcalino, con eficiencias hasta el 80%, temperaturas de trabajo hasta 80°C y presiones de operación entre 1 y 25 bar, con un coste de inversión entre 900 y 2.000 €/kW. Presentan como reto incrementar su eficiencia y vida y reducir los costes, situándolos entre 300 y 500 €/kW. Otra alternativa son los electrolizadores de membrana de intercambio protónico, que tienen la ventaja de presentar un diseño más compacto, debido a que pueden operar a altas presiones y manejan elevadas densidades de corriente. Estos modelos presentan como reto la necesidad de incrementar la vida de las membranas.

Pese a la madurez de la tecnología eólica y de electrólisis de baja temperatura, no se puede pensar en una producción masiva de hidrógeno a partir de la energía eólica, puesto que el poder calorífico del hidrógeno es de 3 kWh/Nm<sup>3</sup>. Asumiendo una eficiencia del 50% para una pila de combustible de baja temperatura, se tendría una eficiencia global del sistema de:

$$\left( \frac{3,5 \text{ kWh}_e \text{ aportados al electrolizador}}{\text{Nm}^3 \text{H}_2} \right) \cdot \left( \frac{1 \text{ Nm}^3 \text{H}_2}{3 \text{ kWh}} \right) \cdot \left( \frac{100 \text{ kWh consumidos H}_2}{50 \text{ kWh producidos por la pila}} \right) = \left( \frac{2,33 \text{ kWh}_e \text{ aportados}}{1 \text{ kWh producidos}} \right)$$



Eso supone que se recupera aproximadamente un 43% de la energía eléctrica generada por energía eólica. Este resultado no resulta adecuado para la producción masiva de hidrógeno. El resultado anterior indica que no se puede recuperar más de un 43% de la energía producida inicialmente, lo que lleva a que el ratio de tarifas ha de ser mayor de 2,33 a 1 para que el proceso global sea rentable.

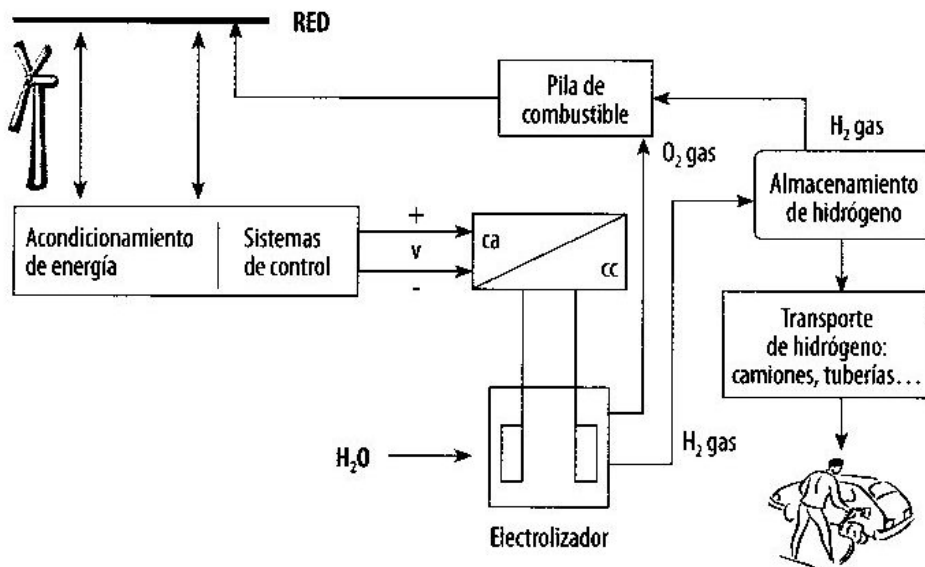


Figura 3.19.- Obtención de hidrógeno por energía eólica con conexión a red.

La Figura 3.19 muestra un esquema de un parque eólico trabajando en conexión a red, que produce hidrógeno para el transporte y además lo emplea como técnica de bombeo. Por el contrario, la Figura 3.20 presenta un parque dedicado exclusivamente a producir hidrógeno para la venta.

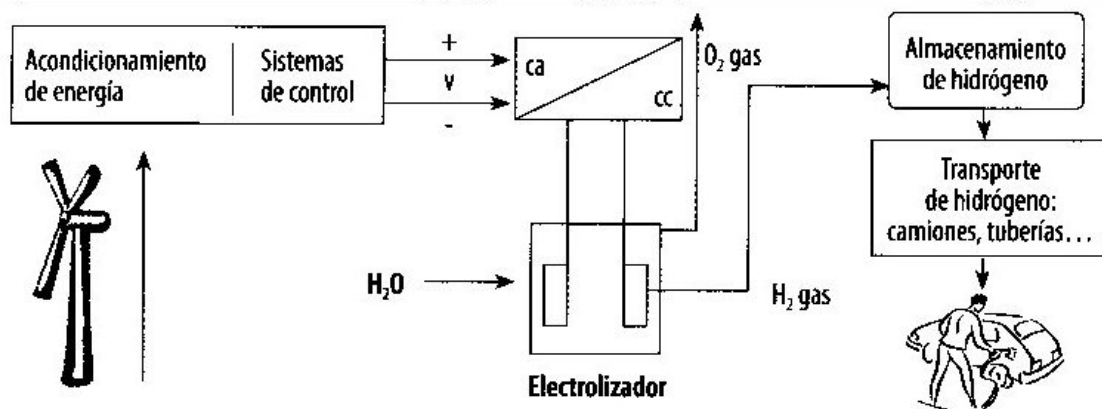


Figura 3.20.- Producción de hidrógeno por energía eólica sin conexión a red



### 3.3. ALMACENAMIENTO

Al igual que ocurre con los procesos de producción, existen varios procedimientos para almacenar hidrógeno, enfrentándose todos ellos a la realidad expuesta en la Tabla 3.12 y es que el hidrógeno almacena mucha energía por unidad de masa, pero muy poca por unidad de volumen. Este hecho motiva que el almacenamiento de hidrógeno, es decir, la forma de incrementar la densidad volumétrica del procedimiento, sea un campo de investigación muy activo, relacionado estrechamente con el avance en la tecnología de nuevos materiales.

La Tabla 3.12 expresa las eficiencias volumétricas y másicas para distintas tecnologías de almacenamiento, según la Unión Europea. Como se ve, los sistemas de mejores prestaciones desde el punto de vista del hidrógeno almacenado por unidad de peso son el hidrógeno líquido y el comprimido. Los hidruros resultan sistemas de elevada densidad energética por unidad de volumen, pero de poca masa de hidrógeno almacenada por unidad de peso, a excepción de los hidruros químicos, que resultan competitivos en cuanto a prestaciones con el hidrógeno líquido y comprimido.

	Densidad energética volumétrica teórica [kWh/l] <sup>(1)</sup>	Densidad energética volumétrica del contenedor [kWh/l] <sup>(2)</sup>	Fracción másica útil de hidrógeno [%] <sup>(3)</sup>	Proyección de la fracción másica útil de hidrógeno [%] <sup>(4)</sup>
H <sub>2</sub> líquido (1 bar; 20 K)	2,4	1,2	6	12
H <sub>2</sub> comprimido (700 bar; 300 K)	1,3	1,1	4	9
Carbón activado (100 bar; 300 K)	0,6	0,2	1	2
Carbón activado (100 bar; 77 K)	1,9	0,5	4	6
Hidruros metálicos intersticiales (AB <sub>2</sub> , AB <sub>3</sub> )	4,2	1,8	1,5	2
Hidruros metálicos complejos	4,2	0,7	5	7
Hidruros químicos (NaBH <sub>4</sub> )	3,7	1,4	6	9

Tabla 3.12.- Eficiencias volumétricas y másicas de diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno

- (1) Poder calorífico inferior del hidrógeno respecto a su volumen (líquido o comprimido) o al volumen del material de almacenaje (carbón activado e hidruros)
- (2) Poder calorífico del hidrógeno respecto al volumen del sistema de almacenamiento. Datos de 2003.
- (3) Masa de hidrógeno contenida en el sistema respecto a la masa del sistema lleno, incluidos elementos auxiliares. Datos de 2003.
- (4) Masa de hidrógeno contenida en el sistema respecto a la masa del sistema lleno, incluidos elementos auxiliares. Proyección a 2015.

### **3.3.1. Hidrógeno comprimido**

El almacenamiento como gas comprimido es el más sencillo, aunque las densidades energéticas conseguidas son las menores, a menos que se emplee alta presión, ya que la densidad energética depende linealmente de la presión si se asume un comportamiento como gas ideal. Las presiones de trabajo actuales son de 200 bar, llegando a 700 bar en los equipos más avanzados. El consumo energético de este procedimiento viene dado por la necesidad de comprimir el hidrógeno. La Figura 3.20a presenta la mínima energía de compresión requerida, respecto a la energía química contenida en el hidrógeno, según la presión de almacenamiento. Hay que hacer notar que dichos consumos de energía se han calculado para compresiones isotermas reversibles, siendo los consumos reales mayores. Así, el 5,3% teórico para alcanzar 200 bar se convierte en realidad en algo menos del 10%. En cualquier caso, la curva no crece linealmente, lo que supone que en términos relativos resulta más eficaz trabajar a altas presiones. Así, el mínimo consumo para alcanzar los 700 bar es 6,5%, es decir, sólo un 22% más que para alcanzar 200 bar, habiéndose incrementado la presión 3,5 veces. La desviación con la realidad se mantiene, siendo el consumo real para llegar a 700 bar de aproximadamente un 15% de la energía química almacenada en el hidrógeno.

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

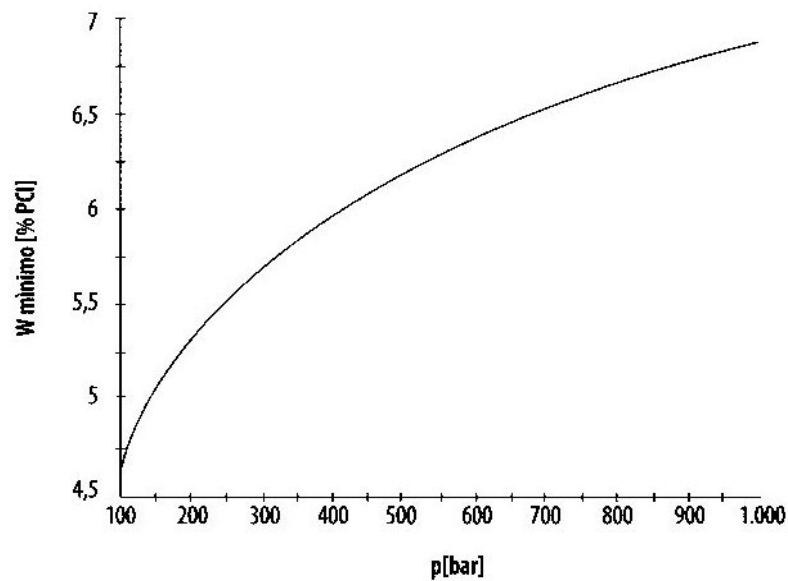


Figura 3.20a.- Mínimo consumo de energía para comprimir hidrógeno desde 1 atm y 20°C. El consumo se refiere al poder calorífico del hidrógeno

Dentro de las instalaciones de hidrógeno comprimido se pueden distinguir:

- Las instalaciones con gran volumen de almacenamiento, donde es importante el coste y no lo es el volumen o masa del sistema, por tratarse de instalaciones estacionarias. Para reducir el coste, se suelen utilizar espacios libres enterrados, como cuevas o acuíferos (naturales o artificiales; muchas veces son yacimientos de natural vacíos), en los que se puede almacenar el hidrógeno a pocos milibares y en algunos casos hasta unos 10 bar (lo que supone un gasto muy pequeño en compresión).
- En las pequeñas instalaciones estacionarias, normalmente se busca una solución de compromiso entre el coste y el volumen y la masa, empleando para ello equipos estándares ya que normalmente se transporta el hidrógeno hasta estas instalaciones en camiones. Se suelen utilizar botellas de acero estándar, con presión de 200 bar y en volúmenes de 10 ó 50 litros.
- Para instalaciones móviles (transporte o dispositivos portátiles), las botellas de acero no satisfacen plenamente los requerimientos planteados, ya que son pesadas y la presión no es suficientemente alta para que sean poco voluminosos. En los últimos años, se han desarrollado materiales avanzados, siguiendo varias líneas (aluminio, compuestos polímeros, fibras, etc.), que presentan un peso muy inferior al acero, manteniendo unas

buenas propiedades mecánicas de resistencia. Además, estos materiales consiguen almacenar hidrógeno a más alta presión, siendo hoy en día bastante habitual la de 300 ó 500 bar, y existiendo desarrollos de depósitos de hasta 700 bar que están empezando a salir al mercado. Este procedimiento de almacenamiento resulta común en flotas de autobuses, viéndose favorecido por la experiencia con vehículos de gas natural.

### 3.3.2. Hidrógeno líquido

La tecnología criogénica del hidrógeno no está tan extendida como lo está la del hidrógeno comprimido, pero ha alcanzado un alto nivel de madurez, y mantiene una cuota de mercado importante. No obstante, es una tecnología compleja que parece que quedará reservada al uso industrial, por las complicaciones asociadas al uso generalizado por los ciudadanos. Pese a ello, se considera el suministro de hidrógeno líquido para vehículos, mediante el uso de brazos robóticos que manipulen las mangueras, etc. Aun así, el principal campo de aplicación es el almacenamiento a gran escala, incluyendo especialmente el transporte transoceánico en barco.

La temperatura de saturación del hidrógeno a 1 atm es de unos 20 °K (-253°C). Ésa es la máxima temperatura a la que el hidrógeno existe como líquido a presión ambiente y que, por tanto, debe ser mantenida para poder almacenarlo en ese estado. Esto presenta dos problemas: alcanzar esa temperatura y mantenerla.

Pese a que el calor necesario para condensar hidrógeno a presión ambiente, e inicialmente a 20°C, representa sólo el 3,2% de la energía química contenida en él, este procedimiento no es viable. Exigiría disponer de un foco térmico de temperatura inferior a 20 °K, para lo que habría que disponer de un sistema frigorífico que, como mínimo, demandase  $(293-20)/20$  kWh de energía por cada kWh de frío producido, es decir, que, en el mejor de los casos, se estaría consumiendo casi un 44% del poder calorífico inferior del hidrógeno almacenado. El proceso de condensación empleado más frecuentemente es el método Linde, que requiere suministrar hidrógeno gaseoso a baja temperatura (como máximo a 183 °K para que el sistema comience a funcionar). Esta baja temperatura se puede suministrar a partir de nitrógeno líquido (77 °K a presión atmosférica), obtenido en una planta auxiliar. Existen diversas variaciones sobre el proceso Linde, entre ellas la de Claude y Heyland. Con carácter general puede decirse que el

proceso de licuefacción demanda un 30% de la energía química del hidrógeno almacenada.

Otro inconveniente del hidrógeno líquido es la necesidad de mantener el recipiente a 20 °K. Ello se logra como en los tanques de gas natural, recurriendo a cámaras de vacío en las paredes, aunque en el caso del gas natural la temperatura a la que hay que mantenerlo es de 112 °K. El consumo demandado por este sistema se cifra entre el 1 y el 2% de la energía almacenada.

Actualmente, se está estudiando un sistema híbrido entre la compresión y la licuefacción: el llamado hidrógeno “crio comprimido”. Se trata de hidrógeno gaseoso a presión, pero a temperatura criogénica (77 °K, lograda mediante nitrógeno líquido). Este sistema presenta similares prestaciones volumétricas que el hidrógeno licuado, pero reduce considerablemente las pérdidas por evaporación, así como la energía consumida.

### **3.3.3. Hidruros metálicos**

El almacenamiento en hidruros metálicos se realiza por medios químicos, estableciéndose un proceso de “carga” del hidruro (adsorción) y otro de “descarga” (desorción). En el proceso de adsorción es preciso reducir la temperatura y retirar calor del hidruro, favoreciéndose así el proceso de carga de hidrógeno en el hidruro. Por el contrario, en el proceso de desorción es preciso calentar el hidruro y operarlo a una temperatura elevada, de modo que se favorece el proceso de liberación del hidrógeno contenido en el hidruro. Se habla de hidruros de alta temperatura cuando la desorción se realiza entre 150 y 300°C; por el contrario, en los hidruros de baja temperatura, la desorción se realiza entre 20 y 90°C. En cuanto a las presiones, la adsorción se lleva a cabo entre 30 y 55 bar y la desorción entre 0,7 y 10 bar. Asumiendo que el calor necesario para la desorción procede de calores residuales (los de la propia pila de combustible, por ejemplo) se estima que la energía consumida por este tipo de almacenamiento es del orden del 13% del poder calorífico del hidrógeno, siendo por tanto comparable al almacenamiento en hidrógeno comprimido a 700 bar.

La Tabla 3.13 recoge los principales tipos de hidruros que se pueden emplear para almacenar hidrógeno. El elemento A normalmente es una tierra rara o un metal alcalino y tiende a formar un hidruro estable. El elemento B suele ser un metal de transición y sólo forma hidruros

inestables. El níquel se suele usar como elemento B por sus propiedades catalíticas para la disociación de hidrógeno. La familia  $AB_5$  presenta un excelente comportamiento a temperatura ambiente, pero tiene una baja capacidad de almacenamiento (inferior al 2% en peso). Por el contrario, los hidruros metálicos basados en Mg y  $Mg_2Ni$  tiene una excelente capacidad de almacenamiento (7% en peso) pero resultan muy lentos en su proceso de deserción, incluso después de la activación a  $400^\circ C$ .

Compuesto intermetálico	Hidruros
$AB_5$	$LaNi_5H_6$
$AB_2$	$ZrV_2H_5$
$AB_3$	$CeNi_3H_4$
$A_2B_7$	$Y_2Ni_7H_3$
$A_6B_{23}$	$Ho_6Fe_{23}H_{12}$
$AB$	$TiFeH_2$
$A_2B$	$Mg_2NiH_4$

Tabla 3.13.- Principales familias de hidruros metálicos para almacenar hidrógeno

### 3.3.4. Otros métodos de almacenamiento.

Otros métodos más novedosos consisten en el empleo de un sólido poroso para adsorber en él el hidrógeno, presentando este procedimiento la ventaja de reducir drásticamente la presión de almacenamiento (desventaja del hidrógeno comprimido y de los hidruros).

Los nanotubos de carbono surgieron en 1991, como una derivación de la investigación en fullerenos, llevada a cabo por Sumio Iijima, y consisten en una especie de grafito enrollado con forma cilíndrica, constituyendo una estructura muy resistente y con numerosas aplicaciones. Pueden almacenar una gran cantidad de hidrógeno, ya sea adsorbido en la superficie del nanotubo o dentro de la estructura del tubo.

Los primeros trabajos publicados basados en nanoestructuras de carbono mostraban unos almacenamientos excepcionales de hasta el 60% en peso, si bien hoy día estos resultados están muy discutidos. Por otra parte, en la mayoría de los casos estos sistemas precisan operar a

temperaturas cercanas a los 80 °K, ya que a temperaturas mayores, se dan grandes pérdidas. Esto hace que algunos autores hayan desestimado el potencial de los nanotubos o nanofibras de carbono frente al carbón activado. Pese a ello, es un terreno de investigación muy activo.

Los fullerenos no dejan de ser moléculas que forma una especie de “jaula” en la que se pueden almacenar otras moléculas. Existen otro tipo de moléculas con esta capacidad de ser una “jaula” para otras, los denominados clatratos. Los clatratos son moléculas de agua que, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, puede encerrar en su molécula a otras, por ejemplo, metano. Se ha descubierto que los clatratos de agua a 2.000 bar y -24°C permiten retener moléculas de hidrógeno.

Recientemente, se ha conseguido incorporar hidrógeno en estructuras nanoporosas de moléculas órgano-metálicas, a temperatura ambiente. Estas moléculas podrían ser mucho más baratas y más fácilmente escalables que los hidruros metálicos y los nanotubos, aunque es preciso desarrollar métodos que consigan una síntesis eficiente de estos materiales.

### 3.4. TRANSPORTE Y DISTRIBUCIÓN

Una vez almacenado el hidrogeno, es posible que el consumidor final demande un servicio de distribución cuya logística vendrá determinada principalmente en función del consumo y necesidades. En la actualidad, y para la demanda exclusivamente industrial de hidrógeno, el transporte se realiza:

- Por carretera, en botellas presurizadas.
- Por ferrocarril o barco, en botellas presurizadas o depósitos criogénicos.

En la medida en que se avance en la sociedad del hidrógeno y su uso energético se generalice, se podrá pasar a su transporte masivo canalizado, hoy día reservado a los grandes consumidores. Actualmente (y desde hace unos 50 años) existen unos 1.500 km de “hidrogenoductos” en EE.UU., Alemania y Francia, principalmente. Los gaseoductos convencionales para gas natural admiten una mezcla de hidrógeno en gas natural de entre el 5 y el 30%. Y la construcción de gaseoductos para hidrógeno no supone un gran inconveniente ni técnico ni económico.

El proyecto HyWAYS de la Unión Europea prevé diferentes formas de distribución de hidrógeno, atendiendo a las aplicaciones:

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



- Hidrógeno canalizado. Se destinaría a aplicaciones estacionarias, tanto para el sector residencial/comercial con pilas de combustible de menos de 200 kW, como para aplicaciones de generación distribuida con pilas de más de 200 kW.
- Suministro en botellas a presión. Se destinaría a la aviación y vehículos de gran uso (taxis, etc.), siendo ambos campos nichos de corto plazo. Bajo este formato, se suministraría el hidrógeno también a aplicaciones portátiles, en sustitución de las actuales baterías.

Dentro de los diferentes sistemas logísticos, el destinado a satisfacer las necesidades de transporte merece una atención especial, debido a ser un mercado masivo. Seguidamente se exponen algunas reflexiones de la empresa tecnológica ARIEMA Energía y Medioambiente S.L. al respecto. Existen tres grupos de interés relacionados con una estación de servicio: los usuarios finales, el gestor de la estación y la empresa energética comercializadora del hidrógeno.

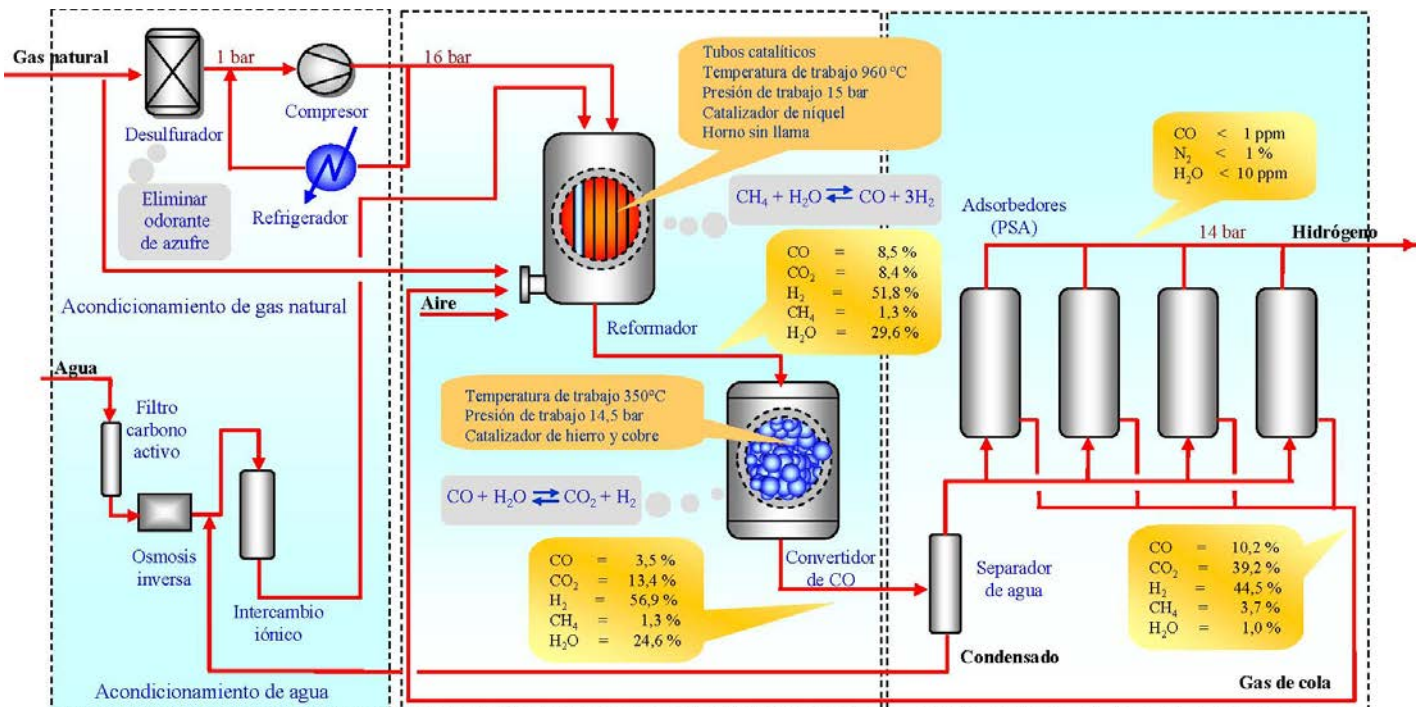


Figura 3.21a.- Producción in situ de hidrógeno.

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

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

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

Antes de pasar a analizar cómo afectan estos requisitos de los distintos grupos de interés a las partes de una estación de servicio de hidrógeno, merece la pena mencionar que a lo largo de los próximos años se verá una notable evolución desde las actuales estaciones de suministro, que son meros ensayos de demostración, hasta las hidrogeneras monoproducción finales. Esta evolución, que será por otro lado la consecuencia de la evolución en el parque automovilístico

propulsado por hidrógeno, irá de estaciones de servicio para flotas cautivas, manejadas por personal cualificado (o por lo menos formado en su manejo) en ámbitos controlados, a una amplia red de estaciones de servicio abiertas a los usuarios en ambientes urbanos y cercanas a zonas de viviendas, pasando inevitablemente por un periodo de convivencia con otros productos en el que las estaciones de servicio serán multiproducto. A lo largo de la misma se definirá la forma más adecuada de distribuir (tubería, camiones o producción “in situ”) y servir el producto (gaseoso, líquido o combinado), se establecerán estándares, y las necesidades de formación y seguridad más adecuadas. Para el análisis mostrado aquí, se supondrá que la forma de uso del hidrógeno que se impondrá será en forma gaseosa. Los principales equipos de la estación de servicio que se verán modificados por la aplicación del hidrógeno serán el surtidor, el sistema de carga, el sistema de almacenamiento, los sistemas de seguridad y el sistema de abastecimiento.

El primero de estos equipos sufrirá cambios diferentes dependiendo del modo de suministrar el hidrógeno que se imponga. Así, si la manera de cargar el hidrógeno en el vehículo es combinado en un compuesto químico (líquido), los cambios serán apenas apreciables. En el caso que se imponga el hidrógeno líquido, el surtidor tendrá que soportar temperaturas muy bajas, y por lo tanto, se necesitarán materiales especiales, y un sistema de retorno del hidrógeno evaporado (inevitable en el momento de la carga). Por último, en el caso más probable que sea el hidrógeno gaseoso lo que se cargue en el vehículo, aún queda la incertidumbre de la presión a la que éste se ha de suministrar. Esta presión dependerá sólo y exclusivamente del sistema de almacenamiento del automóvil. En la actualidad, el sistema más extendido es en tanques de hidrógeno comprimido. Hasta la fecha, se están utilizando presiones de entre 250 y 450 bar, aunque ya hay proyectos en curso para llegar hasta 750 bar. El uso de presiones tan altas va encaminado a una mayor autonomía de los vehículos, pero implica un manejo más complejo del hidrógeno, especialmente desde el punto de vista de la seguridad. El aumentar la presión de carga implica un aumento en el peso del surtidor, por lo que dificulta su uso por el público en general. Otro aspecto que se verá afectado es la medida de cuanto se ha cargado. Esta probablemente se haga en términos máscicos, e implicará la medida de la temperatura y presión del sistema de almacenamiento del vehículo. Estos sistemas ya existen, aunque probablemente tendrá lugar un refinamiento paulatino de los mismos.

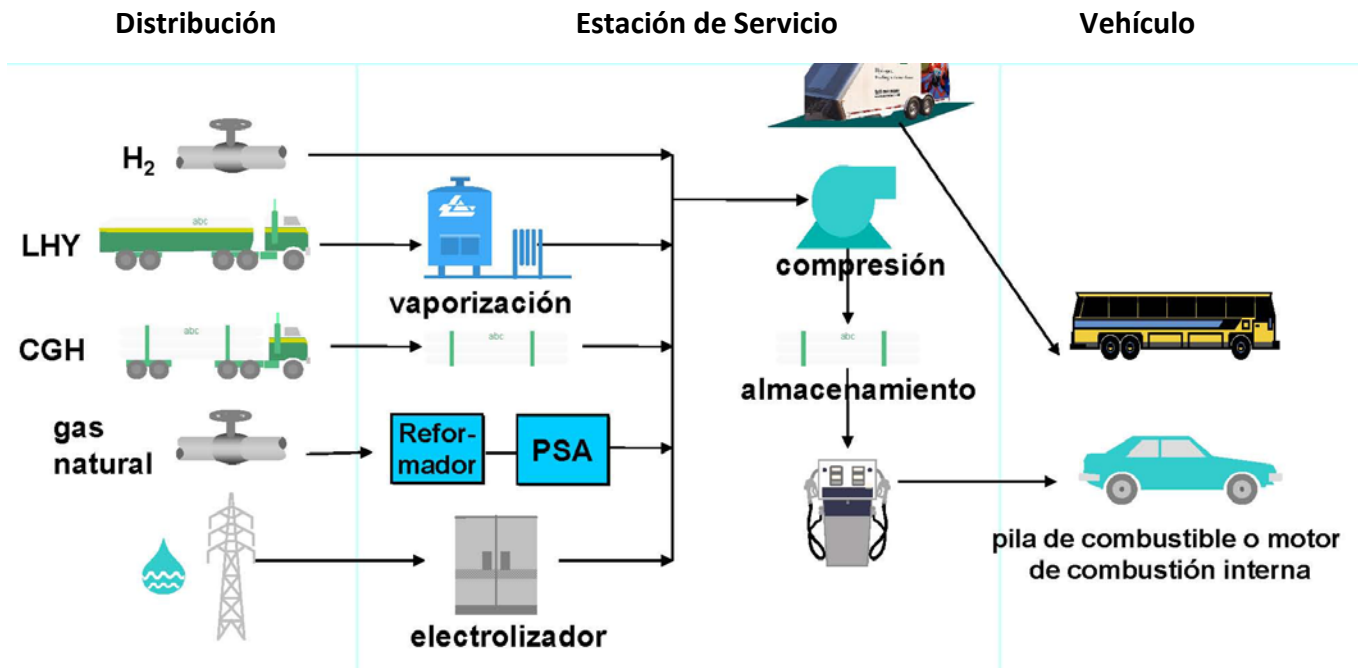


Figura 3.21b.- Formas de distribución del hidrógeno destinado a vehículos

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

El sistema de almacenamiento de hidrógeno en la estación de servicio es uno de los temas que más puede variar a lo largo de los próximos años. Las alternativas principales son cuatro: hidrógeno combinado en un líquido –en este caso el almacenamiento sería en depósitos enterrados igual al actual hidrógeno líquido–, hidrógeno gaseoso a presión o hidrógeno gaseoso en otros sistemas, donde los hidruros metálicos aparecen como la alternativa actual y otros sistemas aparecen como prometedores. La solución no será única, sino que dependerá del sistema de distribución, el tamaño de la estación y su situación respecto a la población –que condicionará el precio del suelo y las medidas de seguridad necesarias– y a las fuentes de materias primas –disponibilidad de gas natural, cercanía a plantas de producción de hidrógeno, etc.-.

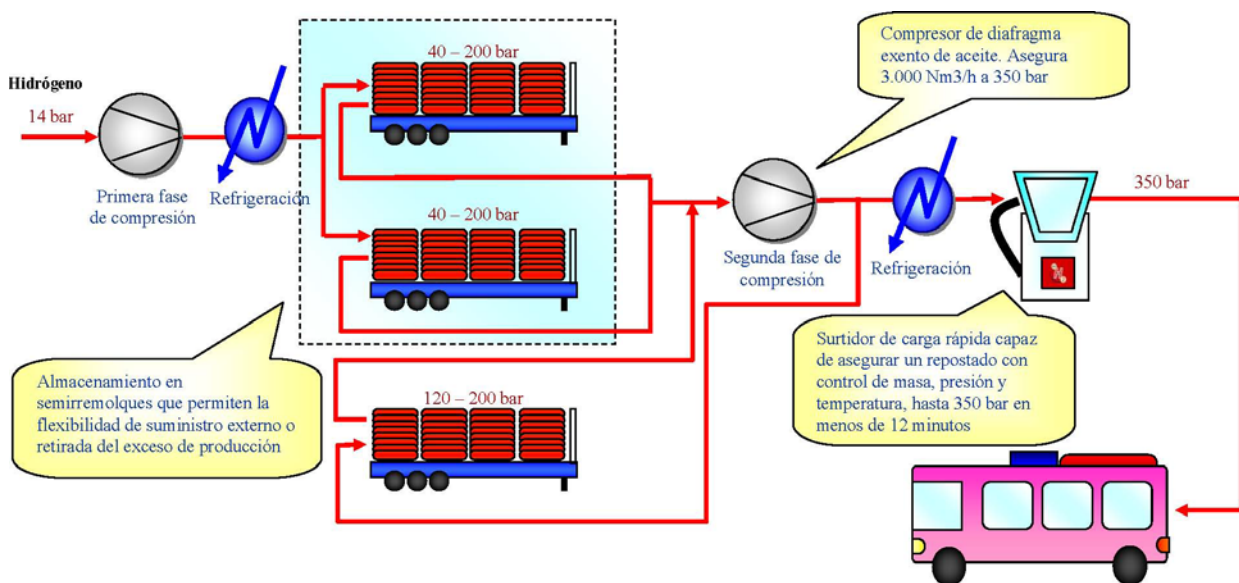


Figura 3.21c.- Almacenaje y repostaje alta presión

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

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

Por último, una de las principales diferencias con las estaciones de servicio actuales se verá en el

modo de abastecimiento. En este caso vuelven a aparecer varias alternativas, como ya se comentó anteriormente, y que probablemente coexistan en una mezcla de soluciones parciales. Lo más probable es que la infraestructura de suministro evolucione desde la producción distribuida en las estaciones de servicio –que inicialmente serán para flotas cautivas– pasando por una producción distribuida a una escala intermedia, donde una sola planta suministre una pequeña zona, a una situación final con grandes plantas y distribución por red de tubería o hidrógeno licuado. En el caso de estaciones de servicio con producción “in situ”, estos sistemas han de ser suficientemente compactos para no aumentar la huella de la estación, lo que aumentaría la inversión, automáticos y de control remoto, para no aumentar los costes de personal aumentando las necesidades de formación de los operarios, y suficientemente fiables para no tener problemas de suministro o necesidades excesivas de suministro complementario. Las tecnologías que parecen imponerse en este tipo de instalaciones son el reformado de hidrocarburos, cuya logística ya está solucionada (aunque existe el problema de emisiones de CO<sub>2</sub>) y la electrólisis de agua, que sólo soluciona el problema de emisiones si la electricidad proviene de fuentes limpias como las renovables y cuya fiabilidad ha de mejorar. En el caso de suministro del hidrógeno de fuentes externas, el suministro por tubería se realizará de forma equivalente a como se realiza el de gas natural en la actualidad, mientras que el realizado por carretera será probablemente de hidrógeno licuado, donde las únicas variaciones respecto al suministro actual de combustibles líquidos será la tecnología de almacenamiento y trasvase. El suministro por carretera de hidrógeno comprimido no parece que vaya a ser una de las vías principales –salvo saltos tecnológicos en el almacenamiento de hidrógeno comprimido– por la baja densidad energética alcanzada por esta vía, lo que implicaría un número desmesurado de movimientos de camiones. Sólo como medio de suministro complementario parece que esta tecnología pueda tener relevancia para el abastecimiento de las estaciones de servicio.



### 3.5. APLICACIONES

#### 3.5.1. PILA DE COMBUSTIBLE

##### 3.5.1.1. Introducción.

La célula de combustible, “*fuel cell*”, es un convertidor electroquímico directo de energía. Transforma la energía química de ciertos compuestos, directamente en energía eléctrica. Dicha transformación la realiza sin recurrir a un ciclo termodinámico, por lo que no está sujeta al límite de Carnot.

La Figura 3.21 ilustra de forma esquemática el comportamiento de una pila tipo PEMFC. En ella, las irreversibilidades asociadas a la reacción química de combustión se han sustituido por un proceso electroquímico, de manera que el combustible se reduce en la superficie del ánodo, fluyendo los iones de hidrógeno ( $H^+$ ) hacia el cátodo a través del electrolito, donde reaccionan con el comburente (oxidante) produciendo agua. Como parte de la reacción anódica se producen electrones que, a través de un circuito externo (carga), son suministrados al cátodo, dando lugar a la reacción catódica. El electrolito tiene como misión impedir el paso de los electrones y separar el combustible y el comburente, de modo que la reacción de combustión se reemplaza por reacciones redox en los electrodos.

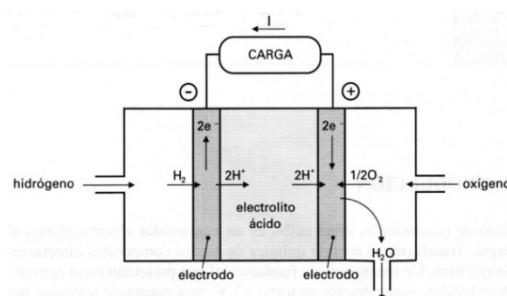
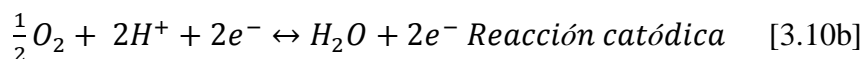
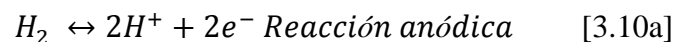


Figura 3.21.- Célula de combustible.

### 3.5.1.2. Principio de funcionamiento.

La primera demostración de una celda de combustible la hizo el abogado y científico Willian Grove en 1839, mediante el experimento representado en la figura 5.2(a). En ella se hace pasar una corriente eléctrica a través del electrolito (ácido diluido en agua), separándose hidrógeno y oxígeno y generando un volumen doble de hidrógeno que de oxígeno. Es de notar que el flujo de los electrones (negativos) circulan desde el polo  $-$  al  $+$ . En la figura 3.22 (b), se ha reemplazado la pila por un amperímetro, que detecta el paso de una pequeña corriente en sentido contrario al de la figura (a). Ello se debe a que se produce la inversión de la electrolisis, combinándose de nuevo el hidrógeno y el oxígeno, generando dicha corriente eléctrica.

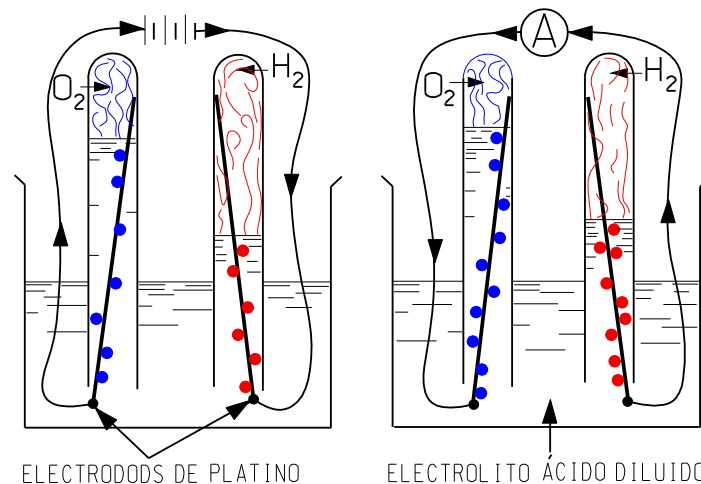


Figura 3.22.- (a) La electrolisis del agua. (b) El oxígeno y el hidrógeno se recombinan.

El experimento representado en las figuras demuestra de una forma razonable el principio básico de la celda de combustible, pero la corriente generada es muy pequeña. Hay dos razones para que esto sea así:

- la poca superficie de contacto entre el gas, el electrodo y el electrolito (fundamentalmente un pequeño anillo situado alrededor del electrodo donde emerge del electrolito).
- la considerable distancia existente entre los electrodos (pues el electrolito ofrece resistencia al flujo de la corriente eléctrica).



Para remediar estos problemas, los electrodos se hacen normalmente planos, con una capa delgada de electrolito como se indica en la figura 3.23. La estructura del electrodo es porosa, para que el electrolito por un lado y el gas por el otro puedan penetrar en él. Esto se hace con el fin de proporcionar el máximo contacto posible entre el electrodo, el electrolito y el gas.

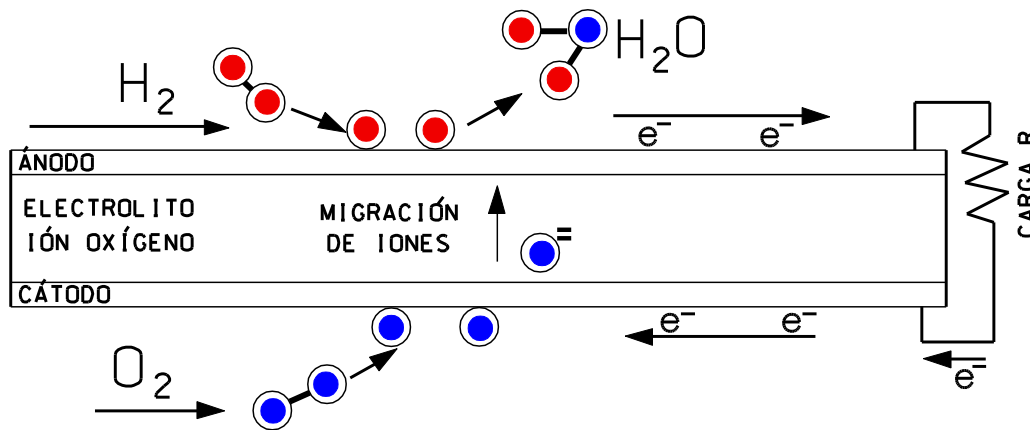


Figura 3.23.- Representación básica de una celda de combustible de óxido sólido

### 3.5.1.3. Componentes de una pila de combustible

Independientemente del tipo de pila, todas constan de cuatro componentes básicos con una misión específica: electrodos, electrolito, placas bipolares y pila (figura 3.21).

El ánodo, es el electrodo negativo en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación que absorbe los electrones producidos en la reacción electroquímica, el cátodo, es el electrodo positivo en el que se lleva a cabo la reacción de reducción y el electrolito una sustancia que facilita el paso de los iones de un electrodo a otro. Es tan importante este componente que, en general, da nombre a la pila. Ha de ser un material aislante, con objeto de obligar a los electrones a pasar al circuito externo para poder extraer el trabajo de la pila. Como última misión del electrolito está el servir de separación entre el combustible y el comburente, de modo que no se verifique una reacción de combustión, sino de oxidación o reducción en el electrodo correspondiente.

En el caso de una célula PEM (figura 3.24.), la estructura básica es la siguiente:

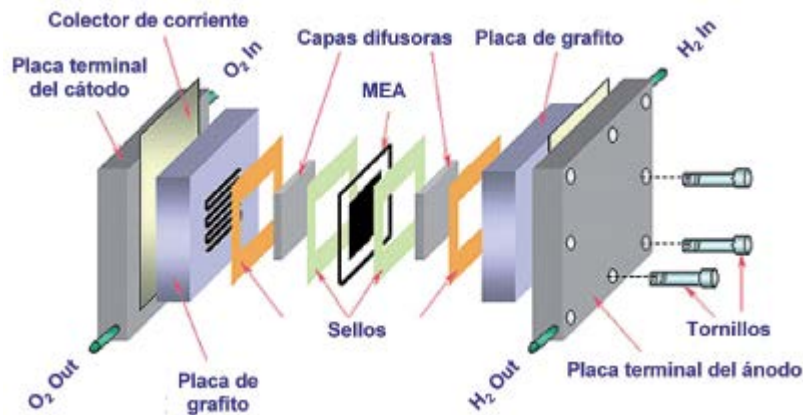


Figura 3.24.- Conjunto MEA

El MEA, conjunto membrana electrodo “Membrane electrode assembly” está constituida por la membrana de electrolito y los electrodos propiamente dichos.

Un inconveniente fundamental que presentan estas células es su baja tensión, generalmente entorno a 1V. Para conseguir tensiones más elevadas, deben unirse varias células en serie, que constituyen una unidad de orden superior que se ha dado en llamar “*stack*”. Pero el *stack* debe resolver problemas de evacuación de gases inertes, de agua (en el caso de la pila  $H_2/O_2$ ), refrigeración, aporte de combustible, de estanqueidad y muchos otros. Se denomina “*pila de combustible*” a la batería con todos los elementos integrados, *stack*, al conjunto de células individuales conectadas en serie y *célula de combustible*, a la unidad fundamental.

Las *placas de cierre* se utilizan para comprimir de forma compacta las células individuales, con la finalidad de mantener la conductividad eléctrica. Hay una placa de cierre positiva y otra negativa. La función de la placa de cierre es doble: por una parte, facilitar la entrada del flujo de hidrógeno y del aire que contiene el oxígeno, que intervienen como reactivos en la reacción electroquímica, también la salida del flujo que no se ha utilizado (figura 3.25); por otra parte, la placa de cierre actúa como colector de corriente, dando salida a los electrones por el ánodo y entrada, por el cátodo.

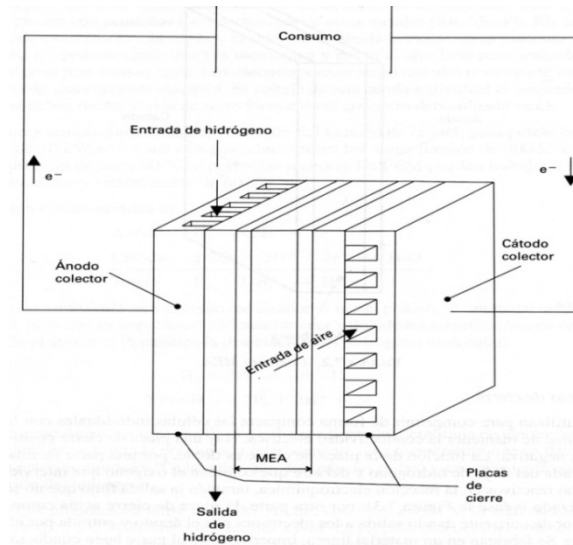


Figura 3.25.- Conjunto completo con placas de cierre.

#### 3.5.1.4. Conexión de las Celdas

Cuando se unen varias células para constituir un stack, las placas de cierre intermedias reciben el nombre de *placas bipolares* (figura 3.26) y las de los extremos son las propiamente *placas de cierre*. Las placas bipolares actúan como ánodo en una célula y cátodo en la célula adyacente.

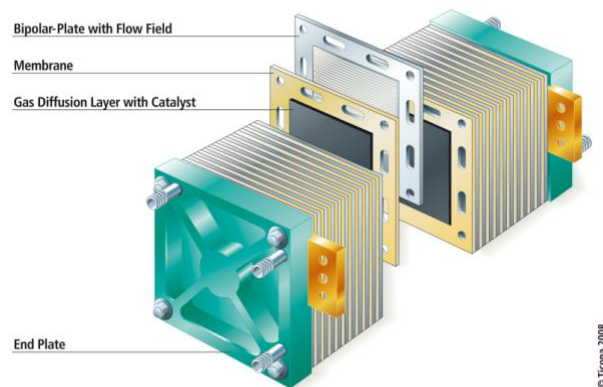


Figura 3.26.- Stack

Una celda tipo produce una diferencia de potencial pequeña entre los electrodos. Para obtener voltajes adecuados, se deben conectar muchas celdas en serie. La forma más obvia de hacerlo es conectando el extremo del ánodo con el cátodo de la celda siguiente. El problema de este método es que los electrones deben atravesar todo el electrodo hasta el punto colector de corriente situado en el extremo, con lo cual los electrodos deberían ser excelentes conductores

de la corriente eléctrica. Pero si cada celda está operando a 0,7 V, incluso pequeñas caídas de tensión podrían llegar a ser importantes. Este método únicamente se utiliza si la corriente es baja y los electrodos son buenos conductores o de pequeño tamaño.

Un sistema mejor es el de conectar las celdas utilizando “placas bipolares”, que realizan la conexión a lo largo de toda la superficie del cátodo y del ánodo de la celda siguiente. Al mismo tiempo, dicha placa sirve para conducir el flujo de gases al ánodo y al cátodo, mediante canales paralelos u otras disposiciones realizadas en la superficie de la placa. Los canales son verticales para el flujo del ánodo y horizontales para el del cátodo. Los materiales utilizados suelen ser grafito, acero inoxidable o materiales cerámicos. Debido a estas características, su diseño es complejo y elevan el coste de la pila.

Resumiendo, las placas bipolares o separadores son placas metálicas cuyas funciones son:

- Conectar los electrodos de distinto signo y de diferentes celdas sobre toda su superficie, para acumular los potenciales de cada célula individual.
- Conducir el combustible y el comburente a los respectivos electrodos, gracias a unos canales que hay en ellas.

Las placas bipolares deben tener una alta conductividad eléctrica y térmica, una alta resistencia mecánica y a la corrosión, una baja permeabilidad para los gases, y un coste razonable.

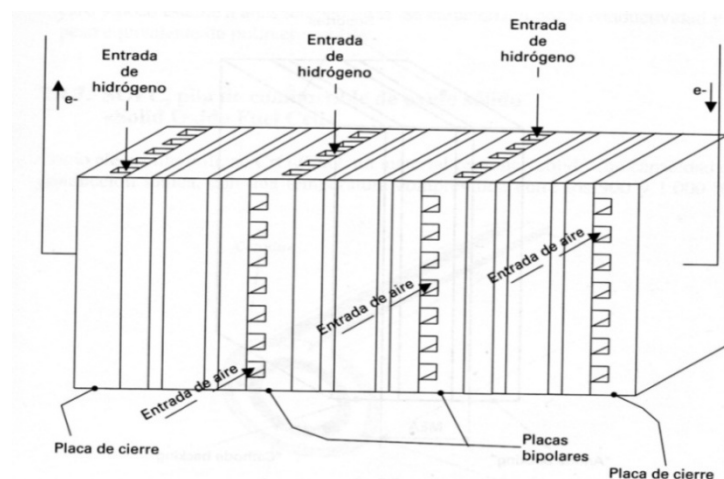


Figura 3.27.- Multiconjunto.

Es importante matizar el papel de los llamados combustibles de la pila. En sentido estricto, deberíamos hablar de *reactivos*. Sin embargo, en la práctica, se prefiere hablar de combustible refiriéndonos al reactivo que se oxida en el ánodo. En este sentido, se utilizará la denominación *combustible directo* el que directamente se oxida en el ánodo y *combustible indirecto* el que da lugar al combustible directo mediante una reacción química. Es frecuente utilizar metanol como combustible indirecto para obtener el hidrógeno reformado, pero esta pila no sería una pila de combustible de metanol, la DMFC, “Direct Methanol Fuel Cell” que utiliza el metanol como combustible directo.

### 3.5.1.5. Alimentación de gas y refrigeración.

El combustible y el oxígeno son suministrados a los electrodos a través de colectores. Los bordes de los electrodos van sellados, con lo que el hidrógeno únicamente debería entrar en contacto con el ánodo si su alimentación se realiza verticalmente al stack. Igualmente, para el cátodo, pero con alimentación horizontal.

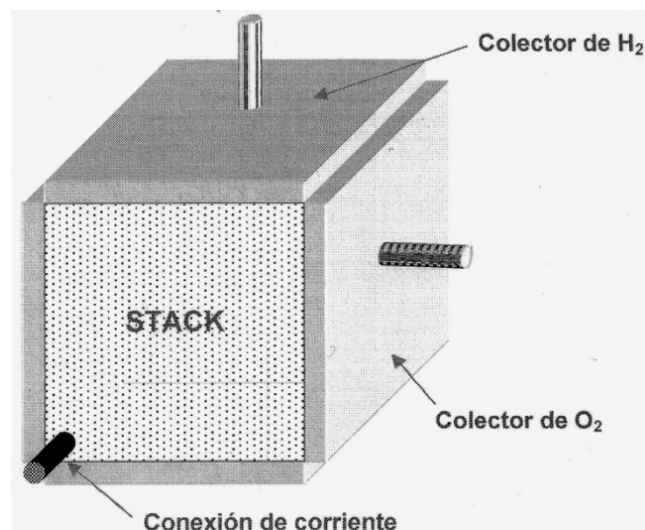


Figura 3.28.- Colectores

Este sistema se denomina de “colectores externos”. Tiene como ventaja la simplicidad, pero dificulta la refrigeración. En este caso, la refrigeración se consigue mediante la corriente de aire del cátodo. Esto conlleva un mayor suministro.

El sistema de “colectores internos” consta de placas bipolares de mayor complejidad. Son de

mayor tamaño que los electrodos y, en lugar de ranuras paralelas, llevan un complejo sistema de canales. Puede ser refrigerado de diversas formas. La más simple es dejar separación entre placas y hacer circular entre ellas aire o agua.

De cualquier manera, todo el sistema debe ir impecablemente sellado para evitar fugas de hidrógeno.

### 3.5.1.6. Potencial estándar de electrodo y celda

La magnitud del potencial de una celda mide la espontaneidad de su reacción redox. Cuanto más positivo sea el potencial de una celda, indicará que la fuerza impulsora es mayor. A este potencial de celda se le denomina también fuerza electromotriz (fem).

Sin embargo, es conveniente separar el potencial de la celda en las contribuciones individuales de las dos semirreacciones de los electrodos, es decir, determinar las tendencias relativas que tienen determinadas semirreacciones de oxidación o de reducción para ocurrir.

El *potencial de electrodo* es una medida de la densidad de carga electrónica sobre un electrodo para el que se ha establecido un equilibrio de oxidación – reducción según una semirreacción como:



Una pequeñísima diferencia en el potencial de electrodo, entre dos electrodos conectados entre sí, hace que aparezca un flujo de electrones.

Pero, puesto que es imposible determinar experimentalmente el potencial de un solo electrodo, se establece un estándar arbitrario. El electrodo de referencia es el electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

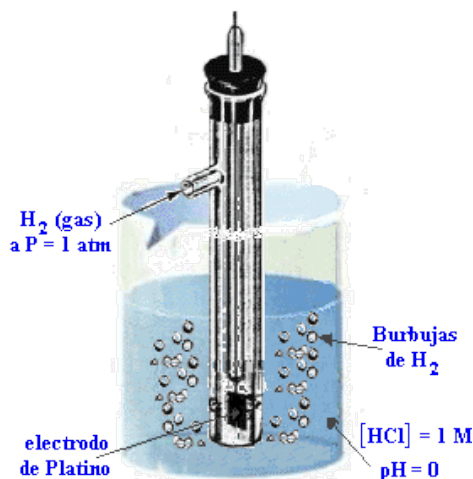
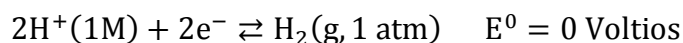


Figura 3.29.- Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)

El electrodo estándar de hidrógeno implica un equilibrio entre iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de una disolución 1M y moléculas de  $\text{H}_2$  en estado gaseoso a 1 atm de presión, y  $25^\circ\text{C}$  de temperatura, equilibrio establecido sobre la superficie de un metal inerte como el platino. La reacción en equilibrio produce un determinado potencial sobre la superficie del metal. Por simplicidad, se escribe  $\text{H}^+$  en vez de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Al EEH se le asigna un potencial estándar de electrodo de cero.



El esquema de esta semicelda es:



Las líneas verticales indican que hay presentes tres fases: platino sólido, hidrógeno gaseoso e ion hidrógeno en disolución acuosa.

Por acuerdo internacional, un **potencial estándar de electrodo**,  $E^0$ , mide la tendencia para que tenga lugar un proceso de reducción en un electrodo. En todos los casos, las especies iónicas presentes en disolución acuosa tienen actividad unidad, (que viene a ser prácticamente lo mismo que tener concentración 1M), y los gases están a presión 1 atm. Cuando no se indica sustancia metálica alguna, el potencial se establece sobre un electrodo metálico inerte como el platino.

Un **potencial de celda estándar**,  $E_{\text{cel}}^0$ , es la diferencia de potencial o voltaje de una celda o célula formada por dos electrodos estándar. De esta manera, cuando se construye una celda con un EEH y algún otro electrodo estándar, se considera el potencial estándar de la celda arbitrariamente como el potencial estándar del otro electrodo.

### 3.5.1.7. Proceso electroquímico en una celda elemental

Todos los convertidores electroquímicos tienen electrodos porosos, en cuyos poros se introduce el material catalítico (por ejemplo, platino) en donde tiene lugar la transferencia de carga. De esta forma, puede establecerse un buen contacto entre las tres fases que participan en la reacción. En estos puntos se forma la interfase ternaria, a través de la que entran en contacto el gas de reacción, el electrodo y el electrolito.

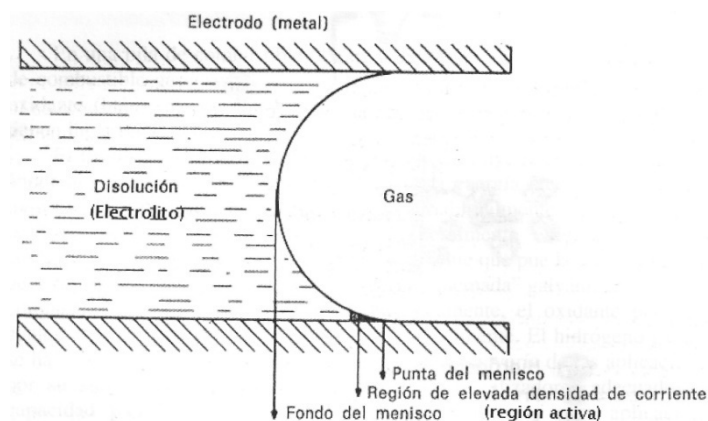


Figura 3.30.- Representación esquemática de la interfase ternaria en un poro (región activa), en una pila de combustible con electrolito líquido.

La naturaleza de esa interfase, denominada región activa, juega un papel crítico e importantísimo en el funcionamiento electroquímico de la pila de combustible, particularmente en aquellas pilas que usan electrolitos líquidos. En dichas pilas, los gases de reacción se difunden a través de una delgada capa de electrolito que moja porciones del electrodo poroso y reacciona electroquímicamente en sus respectivas superficies de electrodo.



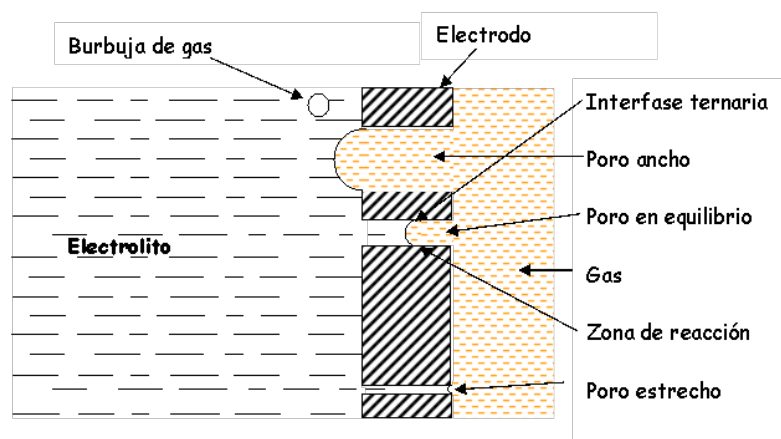
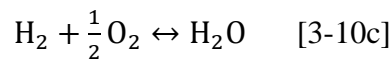


Figura 3.31.- Electrodo poroso donde se muestra un poro en equilibrio, uno demasiado estrecho y otro excesivamente ancho, en una celda de combustible con electrolito líquido.

En una parte de los poros, como se puede apreciar en la Figura 3.30, se alcanza el equilibrio entre la fuerza capilar y la presión del gas. En ellos tiene lugar la reacción en la que se generan la corriente y la tensión. Por tanto, en un electrodo poroso sólo contribuyen a la generación de energía eléctrica aquellos poros en los que la presión capilar y la presión del gas se equilibran (poros en equilibrio). Los poros excesivamente estrechos se llenan de electrolito. Si el electrodo poroso contiene una excesiva cantidad de electrolito, el electrodo puede “inundarse” y restringir el transporte de las especies gaseosas en la fase electrolítica hacia el emplazamiento de la reacción (Figura 3.31). La consecuencia es una reducción en el funcionamiento electroquímico del electrodo poroso. En los poros demasiado anchos, el gas circula libremente sin llegar a reaccionar. Tampoco es recomendable por tanto que los gases penetren en los poros más de la cuenta “secando” los mismos. Así pues, debe ser establecido un delicado balance entre el electrodo, electrolito y las fases gaseosas en la estructura del electrodo poroso. Muchos de los recientes esfuerzos en el desarrollo de la tecnología de las pilas de combustible han sido dedicados a reducir el grosor de los componentes de celda mientras se perfecciona y mejora la estructura del electrodo y la fase electrolítica, con el objetivo de obtener un rendimiento más elevado y una mejor estabilidad en el funcionamiento electroquímico, así como disminución en los costes. Otra de las líneas de investigación que se desarrolla es la disminución de cantidad de catalizador. La teoría indica que los catalizadores han de concentrarse sólo en una pequeña región de elevada densidad de corriente, cerca del límite trifásico, lo que disminuiría enormemente el coste de las pilas en las que se usa platino como catalizador.

### 3.5.1.8. Trabajo reversible y potencial de equilibrio.

Como se aprecia en la Figura 3-21, una pila de combustible es un sistema abierto que, de manera continua, consume un combustible y un comburente, produciendo un trabajo eléctrico. De hecho, la reacción global de la pila, considerando de manera conjunta ambos electrodos, es la reacción de combustión del hidrógeno [3-10c], aunque, a diferencia de un proceso de combustión, en una pila esta reacción se verifica en condiciones relativamente próximas a la reversibilidad, pues el combustible y el comburente no entran en contacto, dando lugar a una reacción de combustión, sino que verifican una reacción electroquímica, con irreversibilidades menores. Por otra parte, el trabajo eléctrico se obtiene de forma directa, sin necesidad de transformar el calor liberado en la reacción en trabajo mecánico previamente.



El balance energético, para un sistema abierto como el mostrado en la Figura 3-21 que opera en régimen permanente, viene dado por la Ecuación [3-11], en la que todos los flujos energéticos se refieren a 1 kmol de combustible. “p” designa los diferentes productos de la reacción, “r” los reactivos y todos los términos se consideran positivos, “w” indica trabajo, “q” calor generado y “h” entalpía.

$$\sum n_r \bar{h}_r = \bar{q} + \bar{w} + \sum n_p \bar{h}_p \quad [3-11]$$

El balance de entropía para el mismo sistema, considerando que para operar de forma isoterma disipa calor al ambiente, a temperatura  $T_{\text{amb}}$ , se muestra en la Ecuación [3-12].

$$\sum n_r \bar{s}_r + \bar{s}_{\text{gen}} = \frac{\bar{q}}{T_{\text{amb}}} + \sum n_p \bar{s}_p \quad [3-12]$$

Eliminando el calor entre las ecuaciones [3.11] y [3.12] se obtiene que el trabajo producido por la pila sea:

$$\bar{w} = \sum n_r \bar{h}_r - \sum n_p \bar{h}_p - T_{\text{amb}} (\sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p) - T_{\text{amb}} \bar{s}_{\text{gen}} \quad [3-13]$$

El trabajo será máximo cuando la pila opere de forma internamente reversible, por lo que:

$$\bar{w}_{\text{rev}} = \sum n_r \bar{h}_r - \sum n_p \bar{h}_p - T_{\text{amb}} (\sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p) \quad [3-14]$$

Debido a que las Ecuaciones [3.11] a [3.12] se refieren a una reacción química, las entalpías de cada especie se encuentran referidas a la entalpía de formación ( $h_f^0$ ) y las entropías se entienden como entropías absolutas, fijado el origen por el Tercer Principio de Termodinámica. De este modo, la entalpía de la especie  $i$ -ésima vendrá dada por la Ecuación [3-15a] y la entropía por la [3-5b], donde el índice “0” indica el estado estándar de referencia (25°C; 101,325 kPa y 1 M). “ $s_i$ ” representa la entropía absoluta de la especie  $i$ -ésima a la temperatura  $T$  y presión 101,325 kPa y “ $p_i$ ” representa la presión parcial de la especie  $i$ -ésima. Ya que la reacción ocurre simultáneamente en disolución acuosa y en presencia de gases, es preciso formular las ecuaciones con presiones parciales (para los gases) y con concentraciones (para los iones).

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0 + \Delta \bar{h}_{i,T_0 \rightarrow T} \quad [3-15a]$$

$$\bar{s}_i(T, p_i) = \bar{s}_i^0(T) - \bar{R} \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) \quad [3-15b]$$

Por simplicidad, se va a adoptar como temperatura ambiente la del estado estándar. De este modo, para una reacción que se verificase a una temperatura  $T$ , la Ecuación [3-14] daría:

$$\bar{w}_{\text{rev}} = \sum n_r \bar{h}_{f,r}^0 - \sum n_p \bar{h}_{f,p}^0 - T_0 (\sum n_r \bar{s}_r^0(T_0) - \sum n_p \bar{s}_p^0(T_0)) - \Delta H + T_0 \Delta S + \bar{R} T_0 \ln \frac{\prod p_{i,r}^{n_r}}{\prod p_{i,p}^{n_p}} \quad [3-16]$$

donde:

$$\Delta H = \sum n_p [\bar{h}_p(T) - \bar{h}_p(T_0)] - \sum n_r [\bar{h}_r(T) - \bar{h}_r(T_0)] \quad [3-16a]$$

$$\Delta S = \sum n_p [\bar{s}_p^0(T) - \bar{s}_p^0(T_0)] - \sum n_r [\bar{s}_r^0(T) - \bar{s}_r^0(T_0)] \quad [3-16b]$$

La primera parte de la Ecuación [5-6] representa la disminución de la Función de Gibbs en una reacción que ocurriese a temperatura estándar, de modo que la Ecuación [3-16] se puede expresar alternativamente como:

$$\bar{w}_{\text{rev}} = \sum n_r \bar{g}_{f,r}^0 - \sum n_p \bar{g}_{f,p}^0 - \Delta H + T_0 \Delta S + \bar{R} T_0 \ln \frac{\prod p_{i,r}^{n_r}}{\prod p_{i,p}^{n_p}} \quad [3-17]$$

$$= -\bar{g}_{\text{reaccion}}^0 - \Delta H + T_0 \Delta S + \bar{R} T_0 \ln \frac{\prod p_{i,r}^{n_r}}{\prod p_{i,p}^{n_p}} \approx -\bar{g}_{\text{reaccion}}^0 - \bar{R} T_0 \ln \frac{\prod p_{i,p}^{n_p}}{\prod p_{i,r}^{n_r}}$$

En la Ecuación |3-16| se ha despreciado finalmente la variación con la temperatura de la entalpía y la entropía, habida cuenta de los valores habituales. Al final de la sección, se ilustrará la validez de esta aproximación.

Hasta aquí se ha considerado la reacción global de la pila en medio gaseoso. Sin embargo, la pila opera mediante reacciones redox en disolución acuosa. La deducción llevada a cabo hasta ahora tiene, no obstante, validez, pues en disolución acuosa se puede aplicar el tratamiento de gases ideales reemplazando las presiones parciales por las concentraciones, debido a que la Ley de la Presión Osmótica tiene la misma forma que la Ecuación de estado del gas ideal. En ese caso, la Ecuación |3-17| pasaría a ser:

$$w_{\text{rev}} = -\bar{g}_{\text{reaccion}}^0 - \bar{R} T_0 \ln \frac{\prod [X]_p^{n_p}}{\prod [X]_r^{n_r}} \quad [3-18]$$

La Ecuación |3-18| indica que, si las concentraciones de los reactivos y productos fuesen 1 M, el trabajo reversible realizado por la pila vendría dado por la disminución de la Función de Gibbs en la reacción. Realmente, la Ecuación |3-18| incluirá tanto concentraciones (para los iones) como presiones parciales (para los gases de alimentación y producto). Por simplicidad, se va a plantear el resto de ecuaciones sólo en términos de concentraciones.

Para obtener el potencial de equilibrio (internamente reversible) de la pila, es preciso recurrir a la relación entre trabajo eléctrico, carga y potencial:

$$\bar{w}_{\text{rev}} = E_{\text{rev}} n \left( \frac{\text{mol } e^-}{\text{mol fuel}} \right) N_A \left( \frac{n^{\circ} e^-}{\text{mol}} \right) Q_e \left( \frac{C}{1e^-} \right) = E_{\text{rev}} n \mathcal{F} \quad [3-19a]$$

donde se ha introducido la Constante de Faraday ( $\mathcal{F} = 96.485 \text{ C/mol}$ ) y “n” toma el valor de 2 para la reacción anódica en una PEMFC.

Despejando de la Ecuación [3-19a], se obtiene el potencial del equilibrio de una pila de combustible:

$$E_{\text{rev}} = \frac{-\bar{g}_{\text{reaccion}}^0}{nF} - \frac{\bar{R}T_0}{nF} \ln \frac{\prod [X]_p^{n_p}}{\prod [X]_r^{n_r}} = E_{\text{rev}}^0 - \frac{\bar{R}T_0}{nF} \ln \frac{\prod [X]_p^{n_p}}{\prod [X]_r^{n_r}} \quad [3-19b]$$

La Ecuación [3-19b] no es más que la Ecuación de Nernst, que puede adoptar también la forma más práctica, empleando logaritmos decimales y habiendo sustituido el valor de la constante de los gases ideales y de la temperatura estándar:

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{\prod [X]_p^{n_p}}{\prod [X]_r^{n_r}} \quad [3-20]$$

Seguidamente, se van a particularizar las ecuaciones anteriores para las reacciones de una pila PEMFC, ecuaciones [3-10a] a [3-10c]. En la [Tabla 3-14] se muestran los valores de las propiedades de reactivos y productos, con lo que la entalpía de formación resulta ser la entalpía a 25°C.

Si se considera una pila trabajando a 25°C, con concentraciones de 1 M y presiones parciales de 101,325 kPa para reactivos y productos, se tiene:

$$\begin{aligned} \bar{w}_{\text{rev}} &= \frac{1}{2} \bar{h}_{f, O_2}^0 + \bar{h}_{f, H_2}^0 - \bar{h}_{f, H_2O}^0 - T_0 \left( \frac{1}{2} \bar{s}_{O_2}^0(T_0) + \bar{s}_{H_2}^0(T_0) - \bar{s}_{H_2O}^0(T_0) \right) = \\ &= -(-241,820) - 298,15(0,5 \times 204,9 + 130,6 - 188,6) = 228,567 \frac{\text{J}}{\text{mol H}_2} \end{aligned}$$

$$E_{\text{rev}}^0 = \frac{228,567 \frac{\text{J}}{\text{mol H}_2}}{2 \frac{\text{mol e}^-}{\text{mol H}_2} \times 96,485 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}} = 1,184 \text{ V}$$

En el caso de considerar la reacción a 90°C, temperatura habitual para este tipo de pilas, los términos correctores –Ecuaciones [3-16a] y [3-16b]– pasan a ser:

$$\Delta H = 239.622 + 241.820 - (1.882 + 0,5 \times 1,921) = 644,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S = 195,3 - 188,6 - [(136,3 - 130,6) + 0,5 \times (210,8 - 204,9)] = -1,95 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Según esto, el trabajo reversible producido a 90°C resulta:

$$\bar{w}_{\text{rev}} = 228.567 + 644,5 - 298,15 \times 1,95 = 228.630 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

y el potencial de equilibrio:

$$E_{\text{rev}}^0 = \frac{228.630}{2 \times 96.485} = 1,185 \text{ V}$$

Es decir, que operar a una temperatura diferente de la estándar sólo ha repercutido en 1 mV en el potencial de equilibrio y en menos de un 0,03% en el trabajo reversible. Se puede comprobar que si la temperatura de operación hubiese sido 1.000°C (fuera del rango de operación de estas pilas, pero habitual en otras, como las SOFC) el potencial de equilibrio obtenido habría sido de 1,205 V, es decir, un incremento de 21 mV. Esta variación tan lenta es la que permite despreciar los términos correctores  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , obteniendo así la Ecuación de Nernst.

Para finalizar esta aplicación numérica se puede comprobar que el rendimiento de la pila en esta transformación reversible, referido al poder calorífico inferior del hidrógeno (entalpía de formación del agua como vapor), es de:

$$\epsilon = \frac{228.567}{241.820} = 94,52\%$$

que se obtiene operando a 90°C (más exactamente 94,55%, teniendo en cuenta las correcciones). Esto es posible porque el proceso electroquímico evita las irreversibilidades de la combustión, permitiendo así una transformación directa de la energía química en energía eléctrica.

	$\Delta H^0$ (J/mol) a 25°C	$\Delta H^0$ (J/mol) a 90°C	$\Delta G^0$ (J/mol) a 25°C	$S^0$ (J/mol) a 25°C	$S^0$ (J/mol) a 90°C
H <sub>2</sub> O (g)	-241.820	-239.622	-228.572	188,6	195,3
H <sub>2</sub> O (l)	-285.830		-237.129	69,9	
H <sub>2</sub> (g)	0	1.882	0	130,6	136,3
O <sub>2</sub> (g)	0	1.921	0	204,9	210,8

Tabla 3.14.- Propiedades; entalpía de formación  $\Delta H^0$ , energía libre de formación  $\Delta G^0$  y entropías  $S^0$ , de los reactivos y productos de la reacción del H<sub>2</sub>O, en su estado estable (a 25°C y 1 atm) y a 90°C y 1 atm.

### 3.5.1.9. Funcionamiento real. Polarización

Los valores del potencial de celda obtenidos anteriormente son valores teóricos, que no se obtienen más que con condiciones de corriente nula (condiciones de circuito abierto). El potencial actual real que se puede obtener de las células de combustible está por debajo de los valores teóricos, debido a pérdidas irreversibles. Son muchas fuentes las que contribuyen a esas pérdidas – también denominadas *polarizaciones*, *sobretensión* o *sobrevoltajes* – aunque se originan principalmente a partir de tres de ellas:

- Polarización de Activación ( $\eta_{act}$ ).

Se debe a la necesidad de impulsar o activar la reacción de transferencia de carga para que se desarrolle a una determinada velocidad.

- Polarización Óhmica ( $\eta_{ohm}$ )

Debida a las pérdidas óhmicas dentro de la pila.

- Polarización de concentración ( $\eta_{conc}$ ).

Se debe a que en la interfase, la parte de disolución en contacto con el electrodo, experimenta una caída de concentración inducida por el transporte.

Esta caída de potencial se aplica a cada uno de los electrodos excepto la óhmica.

Estas pérdidas tienen como resultado un voltaje de la celda que es menor que su potencial ideal,  $E$  ( $V=E-$  pérdidas). Expresado gráficamente como una curva característica tensión/densidad de corriente tenemos:

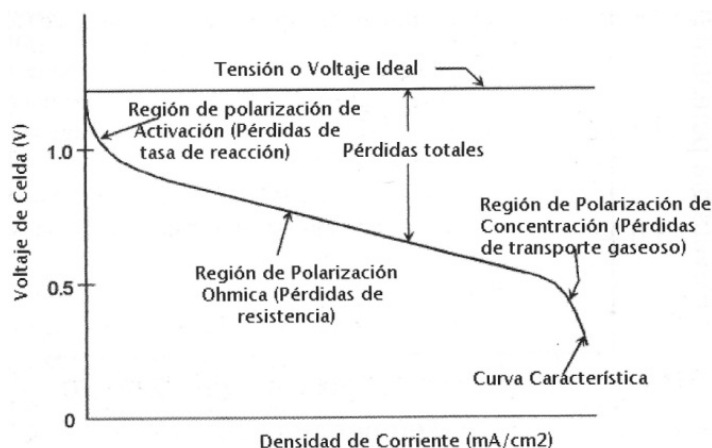


Figura 3.32.- Curva característica V/I de una celda de combustible.

### 3.5.1.9.1. Polarización de activación.

La mayoría de las reacciones electroquímicas tienen una barrera energética que, de no superarse, no permite la reacción. La polarización de activación está presente cuando la velocidad de una reacción en la superficie de un electrodo depende de la cinética del electrodo. Esto es, depende del porcentaje de reacciones electroquímicas que se da. En el caso de las reacciones electroquímicas con  $\eta_{act} \geq 50-100$  mV,  $\eta_{act}$  se describe mediante la ecuación de Tafel:

$$\eta_{act} = \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln \frac{i}{i_0}$$

Donde  $i$  es la densidad de corriente en la interfase metal disolución,  $i_0$  la densidad de corriente intercambiada,  $\alpha$  el coeficiente de transferencia electrónica de la reacción que transcurre en la interfase,  $F$  la constante de Faraday,  $\eta_{act}$  la sobretensión de activación,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura y  $n$  el número de electrones puestos en juego en la reacción.

Si llamamos  $1/A$  al término  $\frac{RT}{\alpha n F}$ , tendremos que:



$$\ln i = A \eta_a + \ln i_0$$

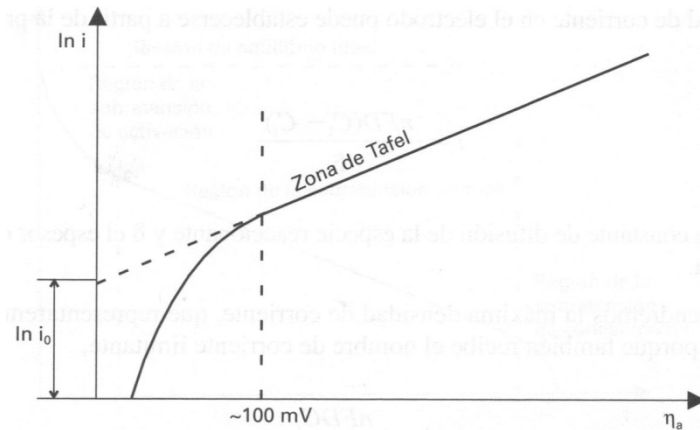


Figura 3.33.- Relación  $i/\eta_a$

$1/A$  se llama pendiente de Tafel y depende, para una reacción determinada, de la temperatura. Si representamos gráficamente la densidad de corriente real frente a la sobretensión obtendríamos una curva tal como la expresada cualitativamente en la figura 3.33.

La zona a partir de unos 100mV es lineal y corresponde a la aproximación de Tafel. Si extrapolamos esta parte hasta  $\eta_a = 0$ , obtendremos la densidad de corriente de equilibrio.

### 3.5.1.9.2. Polarización óhmica.

Las pérdidas óhmicas ocurren a causa de la resistencia que encuentra el flujo de iones en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones a través de los materiales del electrodo. Las pérdidas óhmicas dominantes, a través del electrolito, se reducen mediante la disminución de la separación de los electrodos y mejorando la conductividad iónica del electrolito. Debido a que tanto el electrolito como los electrodos de la pila de combustible obedecen a la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas pueden ser expresadas mediante la ecuación

$$\eta_{ohm} = iR$$

Donde  $i$  es la corriente que fluye a través de la celda, y  $R$  es la resistencia total de la celda, que incluye las resistencias iónica, electrónica y de contacto.

### 3.5.1.9.3. Polarización de concentración.

Mientras que un reactivo es consumido en el electrodo por una reacción electroquímica, hay una pérdida de potencial debida a la incapacidad del material circundante de mantener la concentración inicial de la mayoría del fluido. Es decir, se forma un gradiente de concentraciones. Muchos procesos pueden contribuir a la polarización de concentración: lenta difusión de la fase gaseosa en los poros de los electrodos, solución/disolución de reactivos/productos dentro/fuera del electrolito, o la difusión de los reactivos/productos a través del electrolito hacia/desde los lugares de las reacciones electroquímicas. A las densidades de corrientes prácticas, el lento transporte de los reactivos o productos hacia o desde los lugares de las reacciones electroquímicas proporciona una gran contribución a la polarización de la concentración:

$$\eta_{\text{conc}} = \left( \frac{RT}{n \mathcal{F}} \right) \ln \frac{1 - i}{i_L}$$

Donde  $i_L$  es la corriente límite.

### 3.5.1.9.4. Suma de las polarizaciones de los electrodos

Las polarizaciones de activación ( $\eta_{\text{act}}$ ) y de concentración ( $\eta_{\text{conc}}$ ) pueden existir en ambos electrodos, tanto en el positivo (cátodo) como en el negativo (ánodo) en las pilas de combustible. La polarización total en estos electrodos es la suma de  $\eta_{\text{act}}$  y  $\eta_{\text{conc}}$ ,

$$\eta_{\text{ánodo}} = \eta_{\text{act,a}} + \eta_{\text{conc,a}}$$

y

$$\eta_{\text{cátodo}} = \eta_{\text{act,c}} + \eta_{\text{conc,c}}$$

Siendo  $\eta_{\text{act,a}}$  la polarización de activación en el ánodo y  $\eta_{\text{act,c}}$  en el cátodo,  $\eta_{\text{conc,a}}$  la polarización de concentración en el ánodo y  $\eta_{\text{conc,c}}$  en el cátodo. El efecto de la polarización es el desplazamiento del potencial de electrodo ( $E_{\text{electrodo}}$ ) a un nuevo valor ( $V_{\text{electrodo}}$ ):

$$V_{\text{electrodo}} = E_{\text{electrodo}} \pm |\eta_{\text{electrodo}}|$$

Para el ánodo,

$$V_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}} \pm |\eta_{\text{ánodo}}|$$

Y para el cátodo

$$V_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}} \pm |\eta_{\text{cátodo}}|$$

El resultado neto del flujo de corriente en una pila de combustible es incrementar el potencial del ánodo y disminuir el potencial del cátodo, reduciendo por ello el voltaje de la celda.

### 3.5.1.9.5. Obtención del voltaje de celda:

El voltaje de celda incluye la contribución de los potenciales del ánodo y del cátodo y de la polarización óhmica:

$$V_{\text{celda}} = V_{\text{cátodo}} - V_{\text{ánodo}} - iR$$

Cuando  $V_{\text{cátodo}}$  y  $V_{\text{ánodo}}$  son sustituidos por su valor, se obtiene:

$$V_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| - (E_{\text{ánodo}} + |\eta_{\text{ánodo}}|) - iR$$

O bien

$$V_{\text{celda}} = \Delta E_e - |\eta_{\text{cátodo}}| - |\eta_{\text{ánodo}}| - iR$$

Donde  $\Delta E_e = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$ . La ecuación anterior muestra que el flujo de corriente en una pila de combustible tiene como resultado una disminución en el voltaje de la celda debido a pérdidas de electrodo y polarizaciones óhmicas. El objetivo de los fabricantes de pilas de combustible es minimizar la polarización de tal manera que  $V_{\text{celda}}$  se aproxime a  $\Delta E_e$ .

### 3.5.1.10. Clasificación.

El criterio de clasificación más común es el que hace referencia al electrolito utilizado. Son los siguientes tipos:

- AFC, pila de combustible alcalina “Alkaline Fuel Cell”.
- PEMFC, pila de combustible de membrana intercambiadora de protones “Proton Exchange Membrana Fuel Cell”.
- DMFC, pila de combustible de metanol “Direct Methanol Fuel Cell”.
- PAFC, pila de combustible de ácido fosfórico “Phosphoric Acid Fuel Cell”.
- MCFC, pila de combustible de carbonato fundido “Molten Carbonate Fuel Cell”.
- SOFC, pila de combustible de óxido sólido “Solid Oxide Fuel Cell”.

No obstante, esta clasificación admite otra división más genérica muy común en toda la literatura. Esta se refiere a la temperatura de operación de las pilas y las engloba en dos grandes grupos:

- Pilas de combustible de baja temperatura (trabajan a unos 80 °C): AFC, PEMFC y DMFC.
- Pilas de combustible de temperatura intermedia (trabajan a unos 200 °C): PAFC
- Pilas de combustible de alta temperatura (su temperatura de trabajo se sitúa entre 650 y 1000 °C): MCFC y SOFC.

Además existe otra clasificación que las divide según su utilización en *estáticas* y *portátiles*.

### **3.5.1.11. Estudio de los diferentes tipos.**

#### **3.5.1.11.1. Pila de combustible alcalina, “Alkaline Fuel Cell” (AFC).**

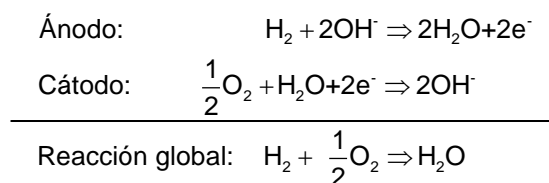
Las Pilas de Combustible Alcalinas fueron una de las tecnologías embrionarias. Sus primeros usos estaban orientados a suministrar energía eléctrica y agua en las naves espaciales

norteamericanas de los años 60.

Son pilas de baja temperatura que funcionan según los fundamentos de las pilas de combustible básicas o alcalinas, esto es, la reacción se produce gracias a los grupos hidroxilos. El electrolito es un álcali generalmente hidróxido potásico (KOH) en disolución acuosa, en concentraciones del 30 al 35% en peso y una temperatura comprendida entre los 60 y los 100 °C, suelen operar a presión atmosférica. La tensión de las celdas suele ser 0,8V y la densidad de corriente está en torno a los 1500A/m<sup>2</sup>. Tienen el inconveniente de que el electrolito reacciona con el CO<sub>2</sub>, que podría llegarle a través de impurezas en el O<sub>2</sub> o en el H<sub>2</sub>, lo que no permite emplear directamente aire para aportar O<sub>2</sub> ni el reformado de un combustible para aportar H<sub>2</sub>.

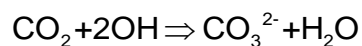
Otro problema de este tipo de Pilas de Combustible es la circulación de la corriente, ya que se tienen intensidades muy altas con tensiones muy pequeñas. Las celdas se suelen conectar en serie para aumentar la tensión hasta 110 o 220V. Los puntos críticos de conexión suelen ser de plata, lo cual aumenta mucho el coste.

Las reacciones anódica y catódica son las siguientes:



Los iones hidroxilo cargados negativamente juegan el papel de portadores iónicos de carga, y el agua se forma en el ánodo. Las AFC no toleran ni siquiera bajas concentraciones de CO<sub>2</sub>. Por encima de 50 ppm el CO<sub>2</sub> reacciona químicamente con el electrolito alcalino para obturar irreversiblemente el electrolito y los electrodos con los carbonatos sólidos formados en la reacción. Teniendo en cuenta su aplicación al automóvil, buque o cualquier medio de transporte, el hidrógeno puro tendría que ser almacenado a bordo, y el aire, prácticamente la única fuente para el O<sub>2</sub> requerido, tendría que ser purgado para eliminar el CO<sub>2</sub> mediante un limpiador químico. Un combustible carbonáceo como el metanol obtenido recién salido de un reformador, no podría ser usado.

El  $\text{CO}_2$  forma carbonatos que bloquean la buena conducción del electrolito y los poros de los electrodos mediante la siguiente reacción.



Existen básicamente dos tipos de pilas de combustibles alcalinas, que se diferencian por tener el electrolito fijo o circulante.

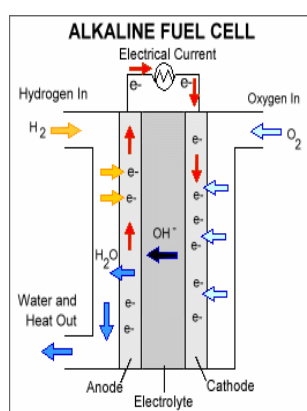


Figura 3.34.- Pila AFC.

Una ventaja de la AFC con electrolito circulante, comparada con la electrolito fijo, es que el electrolito puede ser utilizado como un medio limpiador. Las impurezas acumuladas, como los carbonatos, pueden ser eliminadas. Por tanto, la eliminación completa del  $\text{CO}_2$  proveniente del aire no es necesaria con un electrolito circulante. Además, el electrolito circulante elimina de forma más efectiva el calor, y el agua producida en el ánodo. Sin embargo, esto representa un problema, porque la parte de la corriente es cortocircuitada por el electrolito circulante.

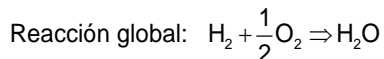
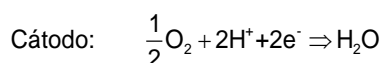
Las principales aplicaciones de las AFC son en el espacio y en mucha menor medida en la automoción, donde han sido reemplazadas rápidamente por las pilas de polímero sólido.

### 3.5.1.11.2. Pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC).

La Pila de Combustible de Membrana de Intercambio protónico o Pila de Combustible Polimérica ofrece densidades de corriente mucho mayores que las de cualquier otro tipo de pilas de combustible, con la excepción a algunas pilas alcalinas desarrolladas para aplicaciones

espaciales. Las Pilas PEM pueden ser alimentadas por combustibles reformados y con aire. La utilización de un polímero sólido como electrolito elimina la corrosión y los problemas de seguridad asociados a los electrolitos líquidos. Su temperatura de funcionamiento es baja, lo que permite arranques instantáneos y no requiere aislamientos térmicos. Los últimos avances apuntan hacia la posibilidad de una gran reducción de costes de esta tecnología.

Las PEMFC utilizan un electrolito formado por una matriz polimérica que está unida a grupos funcionales capaces de intercambiar cationes y aniones. Esta membrana es un aislante electrónico, pero un excelente conductor de iones hidrógeno. En general el electrolito es un ácido con un grupo sulfónico incorporado en la matriz, que es capaz de transportar iones  $H^+$ , mientras que el anión es inmovilizado por la estructura del polímero. Por lo tanto, en estas celdas ocurren las mismas reacciones que en las celdas de electrolito ácido.



Las moléculas ácidas se fijan en el polímero y no pueden separarse, pero los protones de estos grupos ácidos pueden migrar a través de la membrana. Al ser la membrana sólida, no hay problemas de pérdida de electrolito que pueda afectar a la vida de la Pila de Combustible. La membrana que se utiliza parece una hoja de gelatina y puede ser manejada fácilmente y sin peligro alguno. El ánodo y el cátodo se preparan aplicando una muy pequeña cantidad de platino en una de las caras de una superficie porosa de grafito, que ha sido antes impermeabilizada con teflón. El electrolito se sitúa entre los dos electrodos, y los tres componentes se sellan a presión para producir una MEA (Membrane Electrode Assembly).

Este conjunto, es el corazón de la Pila de Combustible y mide menos de un milímetro de ancho.

El ánodo y el cátodo se ponen en contacto por la parte de atrás por placas de grafito con canales. Los electrones circulan por el espacio entre canales lo que permiten la circulación de la corriente eléctrica por un circuito externo. Las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico tienen la ventaja de que son más simples y compactas que otros tipos de celdas, y

además no necesitan reservas de electrolito ni recirculación. La temperatura de operación oscila en un intervalo de 60 a 130 °C.

Por otro lado, el funcionamiento de las PEMFC a bajas temperaturas hace que la cinética de las reacciones electroquímicas sea más difícil. Debido a esto es necesario utilizar materiales electrocatalizadores. Los materiales más utilizados suelen ser metales preciosos como platino o rutenio, lo que conlleva un aumento del coste de la pila. Además, el combustible se restringe casi exclusivamente a hidrógeno de elevada pureza. Si se quisiese utilizar cualquier otro combustible, como gasolina, gas natural, etc., éste debería pasar por una etapa previa de reformado para producir hidrógeno.

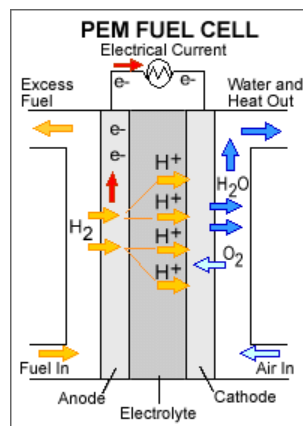


Figura 3.35.- Pila PEMFC.

Las principales aplicaciones de las PEMFC son diversas, aunque destaca principalmente su uso en automóviles. Prácticamente la totalidad de los prototipos de automóviles que funcionan con pilas de combustibles utilizan esta tecnología. Además, empieza a ganar terreno su uso en el ámbito residencial y doméstico, para la producción de electricidad y agua caliente. La principal productora de PEMFC en el mundo es la compañía canadiense Ballard Power Systems.

Las prestaciones de las PEM han mejorado mucho en los últimos años. Se consiguen densidades de corriente cercanas a los  $900 \text{ mA/cm}^2$  a una tensión de 0,7V por celda con hidrógeno y oxígeno a unas 4 atm. de presión. Si el hidrógeno y el oxígeno se introducen a presión ambiente, se pueden alcanzar densidades de  $530 \text{ mA/cm}^2$ .

Las densidades de corriente son diez veces mayores a las de otros sistemas de Pilas de



Combustible. Esto hace pensar que el potencial de las PEM en cuanto a reducción de tamaño y coste es enorme. En un stack de 5 Kw., Ballard ha alcanzado a 0,7V, densidades de corriente cercanas a  $680 \text{ mA/cm}^2$ . Las dimensiones del stack son  $250 \times 250 \times 425 \text{ mm}$ , por lo que se obtienen rendimientos de  $190,7 \text{ kW/m}^3$ , aunque se puede alcanzar seguramente en los próximos años cifras que se aproximen a los  $500 \text{ kW/m}^3$ .

La eficiencia eléctrica de un stack depende mucho de la tensión a la cual cada monocelda opera. Para una misma tensión, una PEM es capaz de entregar mucha más corriente y por consiguiente más potencia que Pilas como las PAFC, MCFC o SOFC, o lo que es lo mismo, para una misma potencia una pila tipo PEM tiene tamaño más reducido y menor coste.

Sin embargo, si utilizamos como combustible hidrocarburos, la eficiencia de las pilas como MCFC o SOFC es mayor, ya que el calor que producen se puede utilizar en el proceso de reformado de manera más eficiente, además de poder aprovechar este calor residual para producir más electricidad con cogeneración. En el caso de una PEM el calor que se evacua en el circuito de refrigeración, es de baja calidad y solo se puede aprovechar para agua caliente o aplicaciones similares.

Cuando una PEM opera con hidrocarburos reformados, el CO producido en el proceso debe ser eliminado y convertido en  $\text{CO}_2$  por un proceso de oxidación. Este proceso es simple, desde el punto de vista de la catálisis, y se puede integrar fácilmente en el sistema completo.

Una PEM puede operar con aire. Como ocurre con el resto de las Pilas de Combustible, si se aumenta la presión de los flujos de entrada, las prestaciones mejoran. Para las distintas aplicaciones, hay que barajar si merece la pena el gasto en presurizar los flujos de entrada con el aumento de la eficiencia. Sin embargo, presiones superiores a los 5 atm empiezan a ser dañinas para los sistemas.

Otro de los gastos más significativos en las PEM son los catalizadores de platino, por lo que en los últimos años se ha tratado de reducir la cantidad de platino necesaria para la reacción. En principio, se están utilizando cantidades cercanas a los  $0.00032 \text{ g/cm}^2$ , aunque algunos desarrollos de los Alamos Laboratory han demostrado técnicas para reducir esta cantidad hasta

los  $0,00000023 \text{ g/cm}^2$  manteniendo las prestaciones. Se espera que en los próximos años se sigan reduciendo estas cantidades para poder reducir el coste de las Pilas de Combustible.

Puesto que las PEM operan a temperaturas bajas y el electrolito es sólido, se evitan problemas como fugas, corrosión, migración o recristalización, por lo que se han demostrado vidas útiles cercanas a las 50.000 horas.

Las PEM operan a temperaturas cercanas a los  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  y aproximadamente el 50% de la potencia se puede obtener de forma inmediata a temperatura ambiente, la potencia máxima se puede conseguir después de 3 minutos de operación.

Asimismo, ofrecen densidades de corriente mucho mayores que las de cualquier otro tipo de pilas de combustible.

#### **3.5.1.11.2.1. Pila de combustible PEM de alta temperatura (HTPEM).**

Una variante de las células PEMFC son las HTPEM (High Temperature PEM) con una novedosa membrana que puede soportar temperaturas hasta  $200^\circ\text{C}$ . Esta temperatura más alta permite una disposición de la planta más sencilla. Las HTPEM tienen mayor tolerancia al CO y, por tanto, son más aptas para el uso con combustibles reformados (metanol, gas natural y etanol).

Las HTPEM se disponen en módulos independientes normalmente de 5-15 kW, con pequeñas unidades de reformado incorporadas. Los módulos se ensamblan fácilmente en grandes conjuntos de potencia, que pueden llegar hasta 1MW. Estas tecnologías son más compactas que las tecnologías de alta temperatura MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) y SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

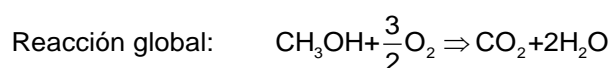
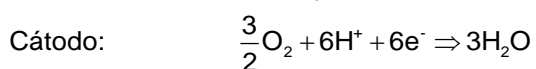
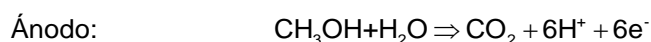


Figura 3.36.- Ferry FCS Alsterwasser

En submarinos, yates, ferris y embarcaciones de recreo se han utilizado PEMFC funcionando con hidrógeno. Como ejemplo, se puede mencionar las 2x50 kW unidades del ferry *FCS Alsterwasser* en Hamburgo y la instalación de 60-70 kW del ferry *Nemo H<sub>2</sub>* en Amsterdam. Una celda HTPEM se instaló en el ferry de puerto *MF Vagen* en Bergen, Noruega.

### 3.5.1.11.3. Pila de combustión directa de metanol (DMFC).

Las pilas de metanol directo son una variante de las pilas PEMFC, en las que el combustible es metanol. El oxígeno actúa como oxidante, sin embargo no hay una oxidación del hidrógeno. El metanol líquido es el combustible que se oxida directamente en el ánodo.



Su uso se sitúa principalmente en el campo de la automoción. La principal ventaja es su adaptabilidad a un gran número de aplicaciones, desde mW hasta kW, ya sean portátiles o estacionarias, ya que la temperatura de trabajo no es un impedimento en ningún caso. Al trabajar con temperaturas relativamente bajas, su tiempo de encendido es bajo. Además, pueden trabajar en cualquier orientación y tienen altas densidades de potencia, en comparación con otros tipos

de pilas, lo que las hace idóneas para aplicaciones de transporte y portátiles.

Si bien las ventajas de éstas son elevadas desde el punto de vista de facilitar la aplicación al transporte (facilidad de manejo del combustible), un inconveniente claro es la emisión de  $\text{CO}_2$ , con lo que la reducción de este gas respecto a un motor térmico vendría dada sólo por el incremento de eficiencia.

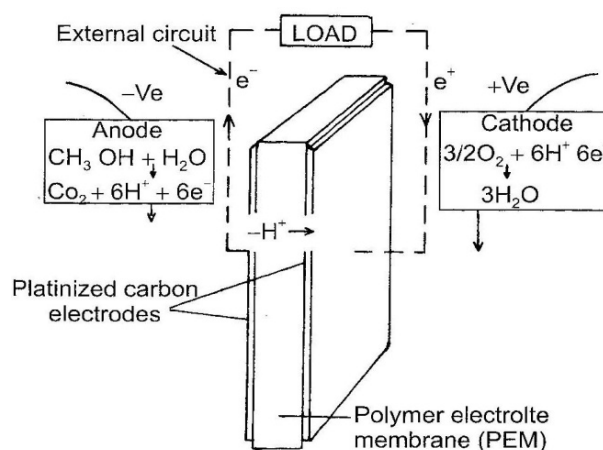


Figura 3.37.- Pila DMFC.

La tecnología de las DMFC, única de las pilas de baja temperatura que no utiliza hidrógeno, es todavía relativamente nueva comparada con la tecnología de las PEMFC, con muchos problemas todavía pendientes de solucionarse. Para lograr una alta corriente, la cantidad de platino usado como catalizador es todavía muchísimo mayor que la usada para obtener la misma cantidad en las pilas PEMFC. Además, un importante problema añadido es que el metanol atraviesa la membrana desde el ánodo hasta el cátodo, disminuyendo el funcionamiento del cátodo y aumentando el consumo de combustible.

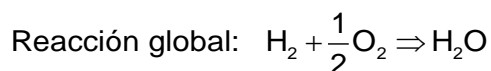
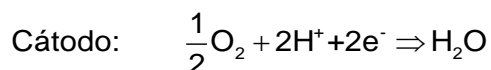
#### 3.5.1.11.4. Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

La Pila de Combustible de Ácido Fosfórico es la tecnología más madura en cuanto a desarrollo y comercialización se refiere. Tuvo un crecimiento considerable hace unos años ya que se creía que, de todas las tecnologías de baja temperatura, era la única tecnología que podía proporcionar una tolerancia relativa a combustibles provenientes de hidrocarburos reformados, por lo que su

implantación sería más fácil a corto plazo.

En la pila de ácido fosfórico se producen las mismas reacciones de una manera similar a la pila de membrana, pero a una temperatura aproximada de 200°C (es un pila de temperatura media). Es la pila más desarrollada debido a ser la primera en ser descubierta.

Como electrolitos, los ácidos tienen la ventaja de que no reaccionan con el CO<sub>2</sub>, disminuyendo el coste de purificación del hidrógeno y del aire, ya que sólo será necesario para evitar el envenenamiento del ánodo por monóxido de carbono o compuestos de azufre. Las reacciones electroquímicas que se dan en las PAFC son:



De entre todos los ácidos utilizados como electrolitos, el más habitual es el ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) por presentar características apropiadas de estabilidad, conductividad iónica y baja conductividad eléctrica a alta temperatura. La concentración del ácido fosfórico suele estar entre el 85 y el 98 %. Éste está contenido en una matriz de “carbide silicone bonded with Teflon”. La estructura porosa de esta matriz evita las fugas de electrolito por efecto capilar. Sin embargo, algo de ácido sí puede perderse en los flujos de combustible y oxidante, por lo que tras unas horas de operación debe añadirse algo de ácido. Los catalizadores son de platino y los electrodos de carbono poroso.

La temperatura de operación de la celda suele oscilar entre los 150 y los 220°C. Este es un nivel interesante para algunas aplicaciones de cogeneración y también aprovechable mediante máquinas de absorción para producir frío.

El subproducto del proceso es agua, la cual se elimina con el oxidante en el cátodo (aire u oxígeno). El procedimiento de eliminación de esta agua requiere que el sistema opere a temperaturas cercanas a los 190 °C. A temperaturas menores, el agua se disolvería en el

electrolito y no se podría eliminar. A temperaturas mayores, el ácido fosfórico se descompondría.

De los datos obtenidos de las unidades en operación, que alcanzan miles de horas de funcionamiento, se deduce que el rendimiento eléctrico basado en el poder calorífico inferior está en torno al 38-40 %, y el rendimiento térmico está situado en torno al 40-45 %, por lo que se pueden alcanzar rendimientos globales del 85%. Eficiencias mayores se pueden alcanzar con flujos de combustible y oxidante presurizados, lo que por otra parte conlleva un mayor gasto en los elementos del sistema. La densidad de potencia de este tipo de Pilas de Combustible está en torno a los  $0,18 \text{ W/cm}^2$ .

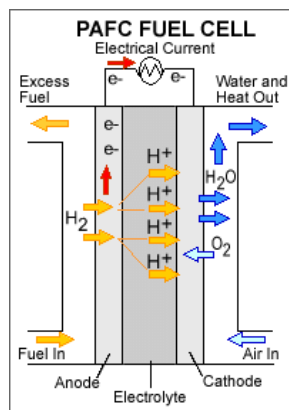


Figura 3.38.- Celda PAFC

Las principales aplicaciones de esta tecnología son la generación de energía eléctrica en el lugar de consumo (on site) y la producción masiva de electricidad. Es una tecnología que se encuentra desde hace tiempo en fase comercial, siendo la compañía americana International Fuel Cells (IFC), a través de su filial ONSI Corp, y la japonesa FUJI Electric Company los principales fabricantes de estos sistemas a escala mundial. El Departamento de energía de los EEUU (DOE) declaró la PAFC de 200 kW de ONSI Corporation – ONSI PC25<sup>TM</sup> - producto comercial ya en 1994. Múltiples unidades PC25<sup>TM</sup> de 200kW pueden unirse para formar sistemas de mayor producción eléctrica. Este es el caso de la Compañía Eléctrica de Tokio que tiene instalada una central de 11 MW basada en unidades PC25.

Otros usos de estos sistemas que están empezando a funcionar son los que utilizan el metano producido en el tratamiento de aguas residuales en las ciudades, para producir energía eléctrica.

Los gases de los tanques digestores, o “gases pobres” emitidos en las plantas de tratamiento de aguas residuales están compuestos por un 60 % de metano, un 40 % de dióxido de carbono y ppm de H<sub>2</sub>S. Una vez eliminado el H<sub>2</sub>S del gas residual, éste puede ser usado en un sistema de pila de combustible.

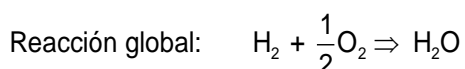
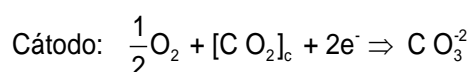
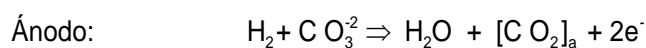
### 3.5.1.11.5. Pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

La bibliografía se refiere a menudo a las MCFC como la segunda generación de pilas de combustible, debido a que se espera su comercialización después de las de las PAFC ya desarrollada.

La Pila de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC, del inglés Molten Carbonate FuelCell) evolucionó desde los trabajos realizados a principios del año 1960, que trataban de encontrar una Pila de Combustible que trabajase directamente con carbón como combustible. Aunque a fecha de hoy se ha demostrado que el funcionamiento directo con carbón no es viable, sí se ha demostrado que puede estar alimentada con GLP's como el gas natural.

Las MCFC operan con un electrolito fundido, mezcla de carbonatos de metales alcalinos. El transporte lo realizan los iones carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) que se consumen en el ánodo y se regeneran en el cátodo. Normalmente se utiliza carbonato de litio o carbonato de potasio. Este electrolito está contenido en una matriz cerámica porosa e inerte, normalmente LiAlO<sub>2</sub>.

La reacción anódica ocurre entre el hidrógeno y los iones carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) del electrolito, lo que da como productos CO<sub>2</sub> y agua, además de liberar electrones. La reacción catódica combina el oxígeno, el CO<sub>2</sub> y los electrones que han circulado por el circuito externo, produciendo otra vez iones carbonato que se unen al electrolito. Existe pues una necesidad de CO<sub>2</sub> en el oxidante, por lo que hay que dotar estas pilas con un sistema de captación de CO<sub>2</sub> para su funcionamiento.



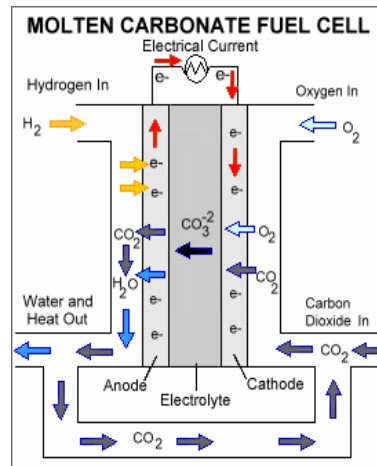


Figura 3.39.- Celda MCFC.

La temperatura de funcionamiento es de unos 600 a 650°C, a la cual la sal es líquida y se comporta como un buen conductor iónico. Se necesita esta temperatura de operación alta para alcanzar una conductividad suficiente del electrolito. Un efecto asociado con esta mayor temperatura es que no se requieren catalizadores de metales nobles para los procesos de oxidación y reducción electroquímicos, empleándose níquel sintetizado para fabricar los electrodos. Esta elevada temperatura de operación de las MCFC proporciona la oportunidad de lograr elevados rendimientos globales. Por el contrario, la alta temperatura de funcionamiento hace necesaria una estabilidad de los componentes de las celdas frente a la corrosión muy elevada, lo que no es fácil de conseguir.

A medida que la temperatura va aumentando, la tensión teórica de operación de la Pila de Combustible disminuye, al igual que su eficiencia. Por otro lado, al aumentar la temperatura incrementa la velocidad de reacción electroquímica, y por lo tanto la corriente entregada para una tensión fija. En comparación con otras tecnologías, una MCFC es capaz de operar a tensiones más altas que una PAFC para la misma densidad de corriente. Por todo ello, teóricamente, una MCFC debería ser para la misma potencia más pequeña y más barata que una PAFC con las mismas características.

La mayor ventaja de este tipo de pila es que puede consumir fácilmente combustibles que contengan monóxido y dióxido de carbono, como los gases que se obtienen por reformado de gas natural e incluso carbón, ya que a la temperatura de operación (600-650°C) se alcanza la conductividad iónica suficiente del electrolito. Para mantener esa temperatura, se necesita un gran volumen de aire que circula para evacuar el calor del cátodo. Esta temperatura sirve



también para poder operar directamente con gases carbonatados como el gas natural, ya que posibilitan el reformado interno.

A la temperatura que opera una Pila de Combustible de carbonatos fundidos, no se precisan catalizadores de metales nobles. El ánodo está compuesto por polvo de níquel sinterizado, dándole un carácter altamente poroso. Normalmente se suele añadir algo de cromo, para prevenir aglomeraciones. El cátodo está compuesto por óxido de níquel, con algo de litio. Se ha trabajado mucho en desarrollar estructuras de los electrodos, con una posición adecuada respecto al electrolito a altas temperaturas.

Algunos de los factores significativos en las MCFC son la corrosión del cátodo que reduce la vida útil de la Pila considerablemente y la necesidad de mantener la temperatura constante, ya que una caída de 30°C reduce la tensión de salida en un 15% aproximadamente, dado al incremento de resistencia iónica y eléctrica de los electrodos.

Se han construido y ensayado unidades de hasta 2 MW, pero aún hay problemas pendientes de resolver como la corrosión acelerada.

La eficiencia eléctrica de una planta de MCFC ó SOFC está en torno al 50-55 %, alcanzando, a veces, un 65 % en ciclos combinados, mayor que la alcanzada en los sistemas PAFC y PEMFC que oscila alrededor del 40 %.

Las principales aplicaciones se prevén en el campo de la cogeneración y la generación o producción centralizada de electricidad.

#### **3.5.1.11.6. Pilas de óxidos sólidos (SOFC)**

La Pila de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC, del inglés Solid Oxide Fuel Cell) utiliza un electrolito sólido cerámico que reduce la corrosión y elimina los problemas asociados a la gestión de los electrolitos líquidos. Sin embargo, para que una cerámica pueda alcanzar una conductividad iónica aceptable, se necesitan temperaturas cercanas a los 1000°C. A estas temperaturas, el reformado interno también es posible, además de poder utilizar el calor residual para cogeneración y aumentar así la eficiencia del sistema global.

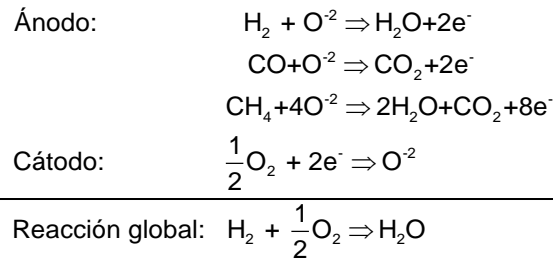
Nerst, en 1899 investigó sobre la conductividad de los sólidos a alta temperatura para poder ser utilizados en lámparas ya que las lámparas incandescentes acababan de aparecer en esos años. Nerst descubrió que, en comparación con los metales, las sales fundidas se comportaban de forma contraria, aumentando considerablemente su conductividad a altas temperaturas. En 1900, Nerst y Wild, prepararon unos electrolitos con óxidos de zirconio, torio e ytrio que eran capaces de emitir luz blanca casi pura.

Unos años más tarde, en 1937, Baur y Preis desarrollaron una pila de combustible de óxidos sólidos para compararla con otros electrolitos fundidos. Utilizaron un compuesto sólido desarrollado por Nerst años antes.

Sin embargo, no fue hasta 1962 cuando Weissbart y Rucka investigadores de la Westinghouse Electric Corporation, construyeron una pila de combustible con un electrolito compuesto por un 85% de  $ZrO_2$  y 15% de  $CaO$  y electrodos de platino. El cátodo se alimentaba con oxígeno puro a presión ambiente y el ánodo se alimentaba con hidrógeno o metano.

Las SOFC utilizan como electrolito óxidos sólidos, es decir, cerámicas impermeables que tienen la capacidad de conducir carga por el transporte de iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) a través de una red cristalina a temperatura suficientemente alta (de 800 a 1000 °C, aunque hay intentos de desarrollar sistemas que operen a 700 °C). El material más utilizado es el óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) estabilizado en su forma cúbica con pequeñas cantidades de óxidos de calcio ( $CaO$ ), ytrio ( $Y_2O_3$ ), yterbio ( $Yb_2O_3$ ) o una mezcla de Tierras Raras pesadas. Su atractivo se centra en su naturaleza en estado sólido, su potencial para reformar combustibles gaseosos en la pila de combustible y su alta temperatura de operación (que puede proporcionar calor de alta calidad para la producción adicional de energía eléctrica u otros usos). El electrolito sólido elimina los problemas de su contaminación y permite diseños que utilizan el electrolito como parte estructural. El ánodo es de zirconio/níquel poroso mientras que el cátodo es un manganato de lantano dopado con magnesio. El diseño de la Pila de Westinghouse se construye en un soporte tubular de zirconio en el cual el suministro de aire al cátodo se encuentra fuera del tubo. A continuación se deposita una capa de electrolito en la parte externa del cátodo y finalmente se sitúa el ánodo encima del electrolito. Se conectan un gran número de celdas con contactos semiconductores de alta temperatura. Las reacciones que tienen lugar en una SOFC son las

siguientes:



Es importante destacar que las SOFC pueden utilizar CO o hidrógeno como combustible. Como ya se ha mencionado, las SOFC permiten el reformado interno y, como ocurre con las MCFC, el CO no actúa como veneno, sino que puede utilizarse como combustible. Estas pilas también tienen la ventaja de ser resistentes al azufre contenido en la mayoría de los combustibles.

Las SOFC son dispositivos completamente sólidos que tienen técnicas de fabricación parecidas a las de los semiconductores. Existen dos tipos de pilas de combustible de óxidos sólidos: la pila plana y la tubular. Las dos principales empresas en el desarrollo de estas dos tecnologías son: Sulzer-Hexis, en el desarrollo de pilas planas de óxidos sólidos y Siemens Westinghouse, en el desarrollo de pilas tubulares de óxidos sólidos.

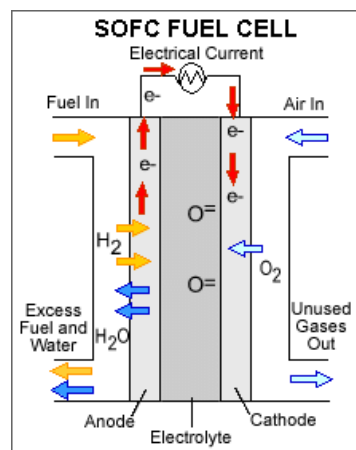


Figura 3.40.- Celda SOFC.

La pila plana, denominada Planar Solid Oxide Fuel Cell (PSOFC), tiene una configuración similar a las demás pilas ya mencionadas y no presenta sustanciales diferencias respecto de las mismas.

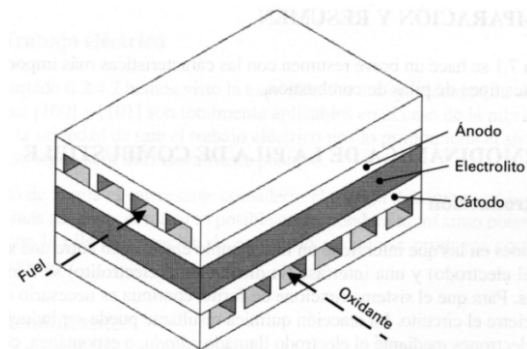


Figura 3.41.- Pila SOFC plana (PSOFC)

En los primeros años de la década de los 60, fueron evaluadas experimentalmente algunas pilas de combustible con esta configuración, pero esta geometría presentaba grandes problemas para la construcción de grandes pilas mediante la unión de celdas en un stack (apilamiento). La compañía Sulzer-Hexis sigue hoy desarrollando esta tecnología.

Sin embargo, la configuración tubular es muy distinta a todo lo visto hasta ahora. A continuación, se representa un esquema de la configuración de una pila tubular, también denominada *Tubular Solid Oxide Fuel Cell* (TSOFC).

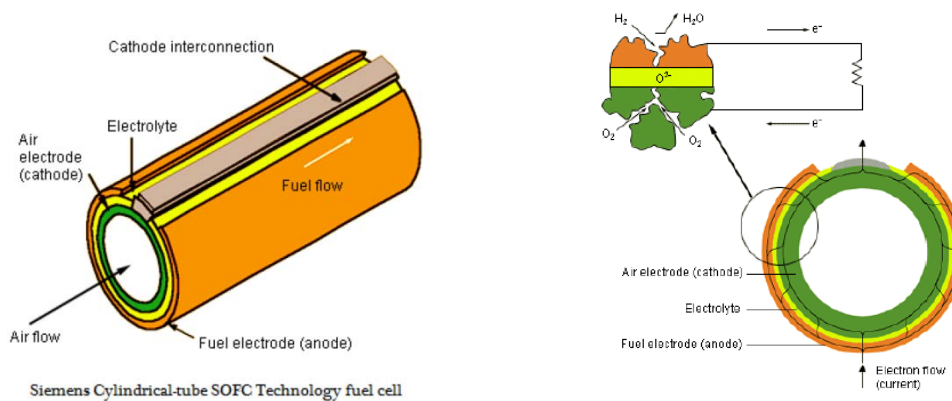


Figura 3.42.- Esquema de una TSOFC

La conexión entre celdas es distinta de la habitual. En las figuras 3.42 y 3.43 se aprecia interconexión entre las celdas tubulares y el recorrido del combustible y del oxidante respectivamente.

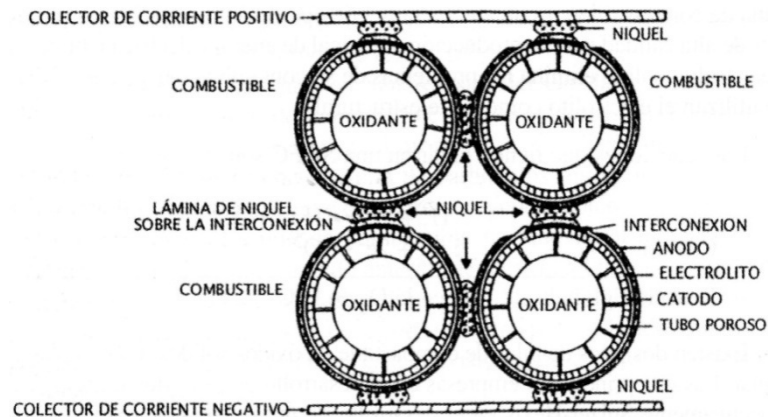


Figura 3.43.-Esquema de la interconexión de celdas en una TSOFC.

En el desarrollo de pequeños stacks, la SOFC ha demostrado alcanzar tensiones de 0.6V/celda y densidades cercanas a los 0,25A/cm<sup>2</sup>. Su vida útil está próxima a las 30.000 horas y pueden soportar un número bastante considerable de ciclos de calentamiento/enfriamiento. Hoy en día, SOFC con gases a presión ambiente han demostrado eficiencias cercanas al 45%, aunque hay laboratorios que publican eficiencias cercanas al 60% con los gases de entrada presurizados. Si, además, el calor se aprovecha para cogeneración, esta eficiencia sube considerablemente, ya que el calor residual es de alta calidad.

Debido a la alta temperatura de operación de este tipo de pilas de combustible, el tiempo de arranque es bastante grande, y las prestaciones de las celdas son muy sensibles a variaciones de esta temperatura. Una caída del 10% en la temperatura puede suponer una caída del 12% de la eficiencia del sistema, debido al aumento de la resistencia interna en la conductividad de los iones oxígeno. Las altas temperaturas que se alcanzan, también obligan a la utilización de aislantes térmicos sofisticados, para proteger al personal y mantener el calor.

Tienen el mismo campo de aplicación que las pilas de carbonatos (MCFC). Hay sistemas experimentales de cientos de kW. El principal fabricante de las TSOFC es Siemens Westinghouse, que ha desarrollado pilas tubulares de hasta 50 kW.

Por todas estas características, este tipo de pilas de combustible es ideal para aplicaciones estacionarias, pero no para el sector del transporte o dispositivos portátiles.

CARACTERISTICAS	TIPO DE PILA DE COMBUSTIBLE					
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELECTROLITO	Hidróxido potásico 6-12 N	Ácido sulfónico fluorado	Metanol líquido o gaseoso	Ácido fosfórico	Mezcla de carbonatos de litio, potasio y metales alcalinotérreos estabilizado	Óxido de circonio con ytrio
COMBUSTIBLE	Hidrógeno muy puro	Gas rico en hidrógeno con poco CO	Agua/Metanol	Eliminación del azufre de los gases de alimentación	Se viene a utilizar relaciones de 4/1 de moles de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Hidrógeno con CO y CO <sub>2</sub>
OXIDANTE	Oxígeno de alto grado de pureza (CO <sub>2</sub> <50 ppm)	Aire/Oxígeno	Aire/Oxígeno	Aire seco	Se requiere una composición superior a 2 moles de CO <sub>2</sub> por cada mol de O <sub>2</sub>	Aire
ÁNODO	Níquel de doble porosidad	Carbón poroso con platino	Catalizador con alta carga de platino	Carbón poroso dopado con platino	Polvo de níquel sintetizado con pequeñas cantidades de cromo o aluminio en espesores de 0,8-1mm	Material poroso compuesto (cerámico metálico) de óxido de níquel y circonio estabilizado con ytrio
CÁTODO	Estructura de óxido de níquel litiada porosa	Carbón poroso con platino	Platino negro	Carbón poroso dopado con platino	Óxido de níquel litiado de 0,4-0,8 mm de espesor	Manganito de lantano dopado con estroncio
TEMPERATURA(°C)	25-120	<100	<130	190	650	850-1000
PRESIÓN (BARES)	2	2	3	8	Variable de diseño	Variable de diseño
APLICACIONES	Usos militares de corta duración y proyectos espaciales	Transporte. Uso residencial en producción de electricidad y calor	Transporte	Cogeneración en unidades de 200kW <sub>e</sub>	Cogeneración y producción centralizada de electricidad (<1MW)	Uso residencial y pymes en generación de energía eléctrica, ACS y energía térmica para calefacción. (1kW). Cogeneración y producción centralizada de energía eléctrica (<1MW)
SITUACIÓN TECNOLÓGICA	Desarrollo total	Estado precomercial	Fases iniciales de I+D	Fase comercial	Fase de I+D Experimentación con prototipos	Fase de I+D Experimentación con prototipos

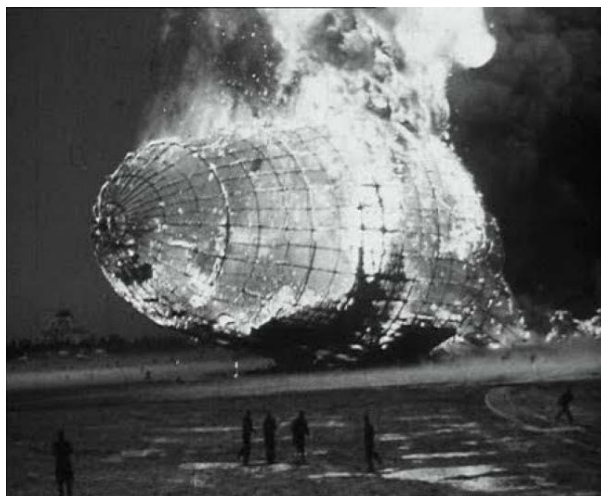
Tabla 3.15.- Características de las celdas

### 3.5.2. MOTOR DE HIDRÓGENO.

#### 3.5.2.1. Historia de los motores de hidrógeno

La tentativa más temprana en desarrollar un motor alimentado por hidrógeno fue divulgada por el reverendo W. Cecil, en 1820. Cecil presentó su trabajo ante la Cambridge Philosophical Society bajo el título “En la aplicación del gas de hidrógeno para producir energía móvil en una máquina”. El motor funcionó basándose en el principio de vacío, en donde la presión atmosférica mueve el pistón contra el vacío para producir potencia. El vacío se creaba quemando una mezcla de hidrógeno y aire, permitiendo que se expandiese y que, posteriormente, se enfriase. Aunque el motor funcionó satisfactoriamente, los motores de vacío nunca llegaron a ser prácticos.

Sesenta años más tarde, durante su trabajo con los motores de combustión, durante las décadas de 1860 y 1870, Nikolaus August Otto utilizó un productor sintético de gas para el combustible, que probablemente contenía hidrógeno en un 50%. Otto experimentó también con gasolina, pero, considerando que era peligroso trabajar con ese combustible, decidió volver a usar los combustibles gaseosos. El desarrollo del carburador, no obstante, inició una nueva era en la cual la gasolina pudo usarse de manera práctica y segura, con lo que desplomó el interés por los demás combustibles.



*Figura 3.44.- Zeppelin Hindenburg*

Varios años más tarde, cuando se comenzaron a construir los dirigibles, que eran básicamente globos de hidrógeno, el ingeniero alemán Rudolph Erren trabajó en un motor para ellos, cuyo combustible era el hidrógeno. Llegó a resolver los problemas de autoencendido en el carburador, mediante la inyección directa y, de no ser por ciertos acontecimientos (el accidente del Hindenburg) y por el descubrimiento de grandes y accesibles yacimientos de petróleo, podría haber sido posible la construcción de dirigibles a hidrógeno. Desde entonces, el hidrógeno se ha utilizado exclusivamente en el programa espacial.

### **3.5.2.2. Propiedades del hidrógeno como combustible**

Las propiedades del hidrógeno ya se han detallado ampliamente en los primeros capítulos de esta tesis. A continuación, se hace solo un repaso de aquellas que contribuyen a usarlo como combustible. Estas propiedades son:

- Amplia gama de inflamabilidad.
- Baja energía de ignición.
- Pequeña distancia de apagado.
- Temperatura de autoignición elevada.
- Alta velocidad de llama en condiciones estequiométricas.
- Elevada difusividad.
- Muy baja densidad.

#### **3.5.2.2.1. Amplia gama de inflamabilidad**

El hidrógeno dispone de una amplia gama de inflamabilidad, en comparación con el resto de combustibles. Como consecuencia, el hidrógeno puede ser quemado en un motor de combustión interna sobre una amplia gama de mezclas aire/combustible. Una ventaja significativa de esto es que el hidrógeno puede funcionar aún en una mezcla pobre, es decir, donde la cantidad de combustible sea menor que la cantidad teórica estequiométrica necesaria para la combustión, con una cantidad dada de aire.

Generalmente, la economía del combustible es mayor y la reacción de combustión es más



completa cuando un vehículo funciona con una mezcla pobre de aire/combustible. Además, la temperatura final de la combustión es generalmente más baja, reduciendo así la cantidad de agentes contaminantes, tales como óxidos de nitrógeno, emitidos a través del escape.

#### **3.5.2.2.2. Baja energía de ignición**

El hidrógeno tiene una energía de ignición muy baja. La cantidad de energía necesitada para prender el hidrógeno es mucho menor que en el caso de la gasolina. Esta característica permite a los motores de combustión interna de hidrógeno quemar mezclas pobres y asegurar una rápida ignición.

Desafortunadamente, la baja energía de ignición significa que los gases calientes y las zonas calientes del cilindro, pistón, válvulas... pueden actuar como fuentes de ignición, creando problemas de ignición prematura y retroceso de llama. Prevenir este hecho es uno de los desafíos asociados, cuando se diseña un motor de combustión interna de hidrógeno y, debido a ello, se deben considerar una serie de cambios necesarios para quemar hidrógeno en un motor de combustión interna. Éstos son los siguientes:

El primer cambio es el referente a las bujías. Deberán ser de tipo frías y no deberán disponer de punta de platino, puesto que el platino es un catalizador, facilitando la ignición. Los conectores de tipo frío están diseñados para enfriarse rápidamente y, por lo tanto, evitar la posibilidad de actuar como bujía incandescente, causando la preignición. Las bujías con punta de alambre fino de iridio son las que mejor actuarían en los motores de combustión interna de hidrógeno. Las bujías deberán situarse con espacios en torno a 0,0381 cm., aunque se han realizado pruebas colocándolas a distancias de tan solo 0,0178 cm. del pistón. No obstante, no se recomiendan distancias superiores a 0,0635 cm. o más, aunque el motor seguiría funcionando correctamente.

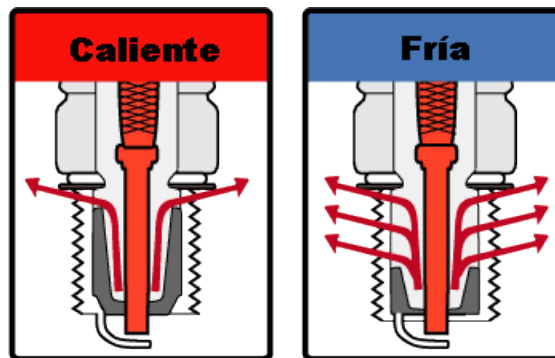


Figura 3.45.- Bujía fría y caliente

El segundo cambio se refiere al tipo de aceite lubricante utilizado. Deberá utilizarse aceite sintético, con el fin de evitar la pirolisis causada por pequeñas zonas calientes de la cámara de combustión, que llegarían a provocar la preignición del combustible. La pirolisis es un proceso de descomposición térmica que puede llegar a destruir el aceite y descomponerlo. Con el fin de evitar que suceda esto, deberán instalarse sistemas de ventilación del cárter y separadores de aceite. Además, para reducir la posibilidad de que se filtre aceite en la cámara de combustión, se recomienda aplicar recubrimiento de diamante en los asientos de las válvulas, mientras que los pistones deberán fabricarse de material hipereutético y deberán ser de tipo “faldón”, con tolerancias mucho menores a las normales. Realizar un control en los gases de escape para detectar la presencia de hidrocarburos nos indicará el buen sellado del motor (en lo que se refiere a no permitir que el aceite pase a la cámara de combustión).

### 3.5.2.2.3. Pequeña distancia de apagado

El hidrógeno, cuando se quema, tiene una distancia de apagado muy pequeña, más pequeña que en el caso de la gasolina. Por este motivo, las llamas de hidrógeno circularán más cerca de las paredes del cilindro que otros combustibles antes de extinguirse. Por lo tanto, resultará más difícil apagar una llama de hidrógeno que una llama de gasolina.

La menor distancia de apagado puede incrementar también la tendencia a que se produzca el fenómeno de retroceso de llama, puesto que la llama de la mezcla aire/hidrógeno puede introducirse más fácilmente a través de una válvula de admisión entreabierto que si se tratase de una mezcla aire/gasolina.

#### 3.5.2.2.4. Temperatura de autoignición elevada

El hidrógeno dispone de una temperatura de autoignición relativamente elevada. Esto tiene implicaciones importantes cuando se comprime una mezcla de aire e hidrógeno. De hecho, la temperatura de autoignición es un factor importante en la determinación de la relación de compresión que debe tener un motor, puesto que el aumento de temperatura durante la compresión está relacionado con la relación de compresión.

El aumento de temperatura viene determinado por la siguiente ecuación:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

donde:

$V_1/V_2$  = relación de compresión

$T_1$  = temperatura inicial absoluta

$T_2$  = temperatura final absoluta

$\gamma$  = relación de calores específicos

La temperatura final absoluta limita la relación de compresión. Debido a ello, no se puede usar el ciclo diésel. La elevada temperatura de autoignición del hidrógeno permite usar mayores relaciones de compresión en este tipo de motores, que en motores alimentados por combustibles fósiles.

#### 3.5.2.2.5. Alta velocidad de llama

El hidrógeno tiene una alta velocidad de llama en condiciones estequiométricas. Bajo estas condiciones, la velocidad de llama del hidrógeno es bastante más elevada que en el caso de la gasolina. Esto significa que los motores de combustión interna de hidrógeno podrán acercarse más al ciclo termodinámico ideal del motor. No obstante, con mezclas pobres de aire/hidrógeno, la velocidad de la llama disminuye significativamente.

### 3.5.2.2.6. Alta difusividad

El hidrógeno tiene una difusividad muy alta. Esta capacidad para dispersarse en el aire es considerablemente mayor que en el caso de la gasolina y resulta ventajoso por dos razones principales. En primer lugar, facilita la formación de una mezcla uniforme del combustible con el aire. En segundo lugar, en caso de producirse una fuga de hidrógeno, éste se dispersará rápidamente.

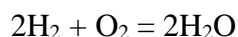
### 3.5.2.2.7. Baja densidad

El hidrógeno tiene una densidad muy baja. Esto da lugar a dos problemas, cuando se utiliza como combustible en un motor de combustión interna.

En primer lugar, afectará al volumen que ocupará el combustible en el interior del cilindro de almacenaje previo a la combustión. Será necesario un volumen de cilindro tan grande como para que el vehículo pueda ofrecer unas buenas características de conducción. En segundo lugar, el aumento de volumen del combustible reducirá la cantidad de aire que se puede introducir en el cilindro (y por tanto la densidad de energía de la mezcla aire/hidrógeno), lo que repercutirá directamente en una disminución de la potencia obtenida. Además, este hecho se convierte en un problema aún mayor al saber que, para conseguir reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>, se deben usar mayores cantidades de aire.

### 3.5.2.3. Relación aire combustible.

La combustión estequiométrica del hidrógeno y el oxígeno es:



La combustión completa emplea 2 moles de H<sub>2</sub> y 1 mol de O<sub>2</sub>, produciendo 2 moles de agua.

Puesto que el aire es utilizado como oxidante, en vez del oxígeno, el nitrógeno que forma parte del mismo debe ser incluido en los cálculos. Considerando que la proporción de N<sub>2</sub> en aire es aproximadamente del 79% y la de O<sub>2</sub> aire del 21%, nos quedaría:

$$\begin{aligned}
 \text{Moles de N}_2 \text{ en el aire} &= \text{Moles de O}_2 \text{ en el aire} \cdot (79\% \text{ N}_2 \text{ en el aire} / 21\% \text{ O}_2 \text{ en el aire}) \\
 &= 1 \text{ mol de O}_2 \text{ en el aire} \cdot (79\% \text{ N}_2 \text{ en el aire} / 21\% \text{ O}_2 \text{ en el aire}) \\
 &= 3,762 \text{ moles de N}_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Número de moles de aire} &= \text{Moles de O}_2 + \text{moles de N}_2 \\
 &= 1 + 3,762 \\
 &= 4,762 \text{ moles de aire}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Peso del O}_2 &= 1 \text{ mol de O}_2 \cdot 32 \text{ g/mol} &= 32 \text{ g} \\
 \text{Peso del N}_2 &= 3,762 \text{ moles de N}_2 \cdot 28 \text{ g/mol} &= 105,33 \text{ g} \\
 \text{Peso del aire} &= \text{peso del O}_2 + \text{peso del N}_2 &= 32\text{g} + 105,33 \text{ g} = 137,33 \text{ g} \\
 \text{Peso del H}_2 &= 2 \text{ moles de H}_2 \cdot 2 \text{ g/mol} &= 4 \text{ g}
 \end{aligned}$$

La relación estequiométrica de aire/combustible (A/C) para el hidrógeno y el aire es:

$$\begin{aligned}
 \text{A/C basado en la masa:} &= \text{masa del aire/masa del combustible} \\
 &= 137,33 \text{ g} / 4 \text{ g} \\
 &= 34,33 : 1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{A/C basado en volumen:} &= \text{volumen (moles) del aire/volumen (moles) del combustible} \\
 &= 4,762 / 2 \\
 &= 2,4 : 1
 \end{aligned}$$

Porcentaje de espacio ocupado en la cámara de combustión por una mezcla estequiométrica de hidrógeno:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ H}_2 &= \text{volumen (moles) de H}_2 / \text{volumen total} \\
 &= \text{volumen H}_2 / (\text{volumen aire} + \text{volumen de H}_2) \\
 &= 2 / (4,762 + 2) = 29,6\%
 \end{aligned}$$

Los cálculos demuestran que la relación estequiométrica de aire/combustible, en términos másicos, para la combustión completa de hidrógeno es de 34:1. Esto significa que, para producir una combustión completa, por cada gramo de combustible serán necesarios 34 g de aire. Ésta es

una relación mucho más elevada que la requerida en motores de gasolina (14,7:1).

Puesto que el hidrógeno es un combustible gaseoso en condiciones ambientales, desplazará mayor parte del volumen de la cámara de combustión que un combustible líquido. Por lo tanto, el aire podrá ocupar menos espacio de la cámara de combustión. En condiciones estequiométricas, el hidrógeno desplaza cerca del 30% del volumen total de la cámara de combustión, en comparación con cerca del 1 – 2% desplazado en el caso de la gasolina.

En la figura de siguiente, se comparan los volúmenes de la cámara de combustión y el contenido en energía, para motores de hidrógeno y de gasolina.

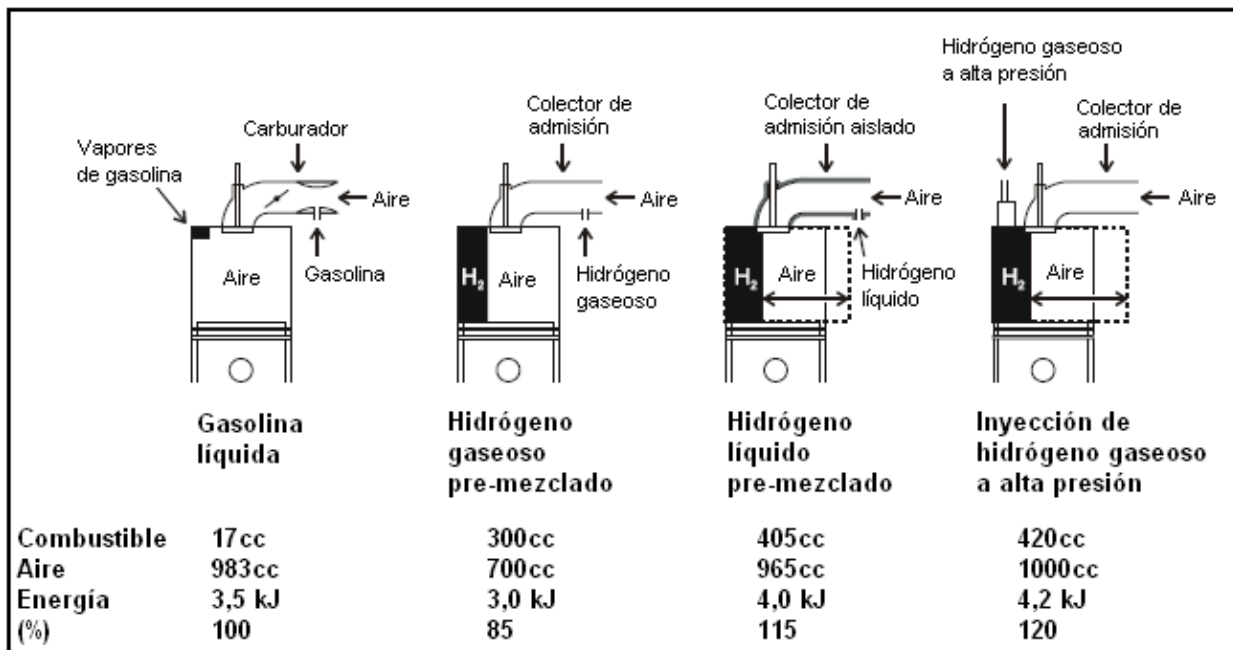


Figura 3.46.- Volumen de hidrógeno en cilindro

Dependiendo del método que utilicemos para introducir el hidrógeno en la cámara de combustión, la energía obtenida a la salida, comparada con la obtenida en un motor de gasolina (100%), variará desde el 85% (inyección por el colector de admisión) hasta el 120% (inyección a alta presión).

Debido al amplio rango de inflamabilidad del hidrógeno, los motores que utilicen este combustible podrán funcionar con relaciones de aire/combustible desde 34:1 (estequiométrica)

hasta 180:1. La relación aire/combustible puede expresarse también en términos de relación equivalente, denominado por phi ( $\Phi$ ). Phi es igual a la relación aire/combustible estequiométrica dividida por la relación real. Para una mezcla estequiométrica, la relación aire/combustible real es igual a la relación real, con lo que phi se iguala a la unidad (1). Para relaciones aire/combustible pobres, phi valdrá menos que la unidad.

Por otra parte, mediante el uso de un turbocompresor instalado en el sistema de escape del motor, tendremos la posibilidad de inyectar mayor cantidad de aire en el interior del motor. No obstante, si se hace uso de un turbocompresor, deberemos tener en cuenta que, aparte de inyectar mayor cantidad de aire en el interior del cilindro, lo estaremos inyectando también a mayor temperatura, hecho que deberemos contrarrestar. Para ello, deberá utilizarse un refrigerador de aire de admisión (se recomienda una temperatura máxima de admisión para esta aplicación de 60°C aproximadamente, ya que temperaturas de admisión mayores podrían llegar a causar detonaciones en el combustible, con lo que nos encontraríamos de nuevo con el problema de la preignición).

Por último, el hecho de incorporar un turbocompresor añade el problema del incremento de la temperatura del aceite del motor, ya que será este quien refrigere el turbocompresor. Deberemos tener esto en consideración y solucionarlo, por ejemplo, mediante la instalación de un radiador de aceite.

#### **3.5.2.4. Problemas y soluciones del preencendido**

El principal problema que ha surgido con el desarrollo de los motores que operan con hidrógeno es la ignición prematura del mismo. La ignición prematura es un problema mucho mayor en motores de hidrógeno que en cualquier otro tipo de motores de combustión interna, debido a la menor energía de ignición del hidrógeno, el mayor rango de inflamabilidad y la menor distancia de apagado.

Tanto en los motores alimentados por gasolina como en los que funcionan a base de hidrógeno, el mecanismo por el cual se produce el preencendido es el mismo. En cualquiera de los dos casos, los gases de entrada encuentran una fuente de calor con la suficiente intensidad como

para iniciar el proceso de combustión de la mezcla, mientras la válvula de admisión se encuentra todavía abierta y cuando todavía no se ha producido el salto de la chispa de la bujía. Las posibles fuentes de calor pueden ser una zona de alta temperatura en la cámara de combustión, como por ejemplo la propia bujía, algún defecto en la cámara de combustión, sustancias depositadas incandescentes, o los propios gases de escape, los cuales podrían conservar todavía una temperatura suficiente para producir la ignición de la mezcla entrante.

Gracias a una serie de experimentos, se ha logrado eliminar algunas de estas posibles causas del preencendido en motores de combustión interna de hidrógeno. En primer término, la posibilidad de que los gases de escape sean los responsables de este problema se desecha, debido a que el tiempo durante el cual coexisten estos gases con la nueva mezcla entrante en el cilindro no es lo suficientemente largo como para que se produzca la ignición. Por esta razón, se han tratado de eliminar las zonas calientes de la cámara de combustión, por medio de la refrigeración de válvulas con sodio o incluyendo bujías construidas con materiales que tengan elevados coeficientes de conductividad térmica.

Se han realizado también otra serie de experimentos con cámaras de combustión immaculadas y sin ningún tipo de irregularidad en su superficie. Sin embargo, ninguna de estas modificaciones ha conseguido controlar efectivamente el problema del preencendido, con lo que la investigación en este campo se ha encaminado hacia lo microscópico, una vez eliminados los posibles factores macroscópicos.

Se parte de una hipótesis según la cual las partículas sólidas que quedan después de la combustión permanecen a temperaturas mayores que los gases circundantes al final de la carrera de escape, debido a su mayor capacidad calorífica y su mayor masa. Así pues, un primer punto a tener en cuenta consiste en reducir la temperatura de los gases de escape antes de introducir la nueva mezcla, de forma que estas fuentes puntuales de calor no consigan prenderla.





Figura 3.47.- Motor de autobús MAN de hidrógeno ICE H 2876 UH01 de 150 kW

Podría pensarse que un método efectivo consistiría en reducir la temperatura del líquido refrigerante del motor, pero esto no lograría las transferencias de calor necesarias para reducir lo suficiente la temperatura de los gases de escape. También se pueden aplicar técnicas de control de partículas para eliminar esas fuentes puntuales de calor, pero los resultados resultan satisfactorios sólo durante un breve intervalo de tiempo.

La mejor solución consiste en reducir el volumen de la cámara de combustión, sin variar de forma significativa la superficie de la misma. Supongamos que se reduce en un 30% el volumen de una determinada cámara de combustión, sin cambiar significativamente el área de la superficie del cilindro. Pues bien, entonces los gases residuales serán enfriados un 30% más rápido que antes. Gracias a esto, además, habremos aumentado la relación de compresión en un 37,5%, lo cual implicaría, en un ciclo Otto, un aumento del rendimiento termodinámico del 5%.

Así pues, se ahorraría combustible y se conseguiría un descenso de la temperatura de los gases de escape, mediante la reducción de las pérdidas de calor y la mejor conversión de la energía del combustible en trabajo, además de solucionar el problema del preencendido.

Otro sistema que se ha ideado para evitar los problemas del preencendido es utilizar técnicas de disolución térmica, tales como la recirculación de gases de escape (EGR) o la inyección de agua.

Tal y como indica su nombre, un sistema EGR hace recircular nuevamente una pequeña cantidad de los gases de escape dentro del colector de admisión. La introducción de los gases de

escape ayudará a reducir la temperatura de las zonas calientes de la cámara de combustión, reduciendo las posibilidades de que se produzca el preencendido del hidrógeno. Además, haciendo recircular los gases de escape, reduciremos la temperatura máxima de la combustión, con lo que reduciremos las emisiones de NO<sub>x</sub>. Normalmente, una recirculación de entre el 25% y el 30% de los gases de escape solventan el problema del preencendido.

Por otra parte, al utilizar sistemas EGR, obtendremos menos rendimiento del motor. La presencia de los gases de escape reducirá la cantidad de mezcla de combustible que se puede realizar dentro de la cámara de combustión.

Otra técnica consiste en inyectar agua en la cámara de combustión. Inyectando agua en la corriente de hidrógeno, antes de mezclarse con el aire, producirá mejores resultados que no introduciéndola en la mezcla aire/hidrógeno, dentro del colector de admisión. Una consideración importante, a tener en cuenta si se utiliza este sistema, es que el agua podría llegar a mezclarse con el aceite del motor, así que debe tenerse especial cuidado en que los aros del pistón sean totalmente estancos.

#### **3.5.2.5. Transformación de los motores de gasolina a hidrógeno**

La principal ventaja de utilizar el hidrógeno en motores de combustión interna es que podemos aprovechar toda la experiencia tecnológica acumulada en este campo. Tengamos en cuenta que la configuración del propio motor de hidrógeno es conceptualmente la misma que la de los motores de combustión interna alternativos de combustibles clásicos (con sus cilindros, pistones, cigüeñal, sistema de refrigeración y demás elementos constructivos). De esta manera, a la hora de desarrollar un motor de combustión interna de hidrógeno, podemos partir de una base de conocimientos desarrollada durante muchas décadas.

No obstante, deberemos realizar una serie de modificaciones en los actuales motores de combustión interna, para adaptarlos a funcionar con hidrógeno, debido, precisamente, a las particulares características de este. Estas modificaciones serán las siguientes:

### **3.5.2.5.1. Control del aceite del motor**

Uno de los objetivos principales de este tipo de motores es reducir drásticamente las emisiones contaminantes. Por este motivo, se pretende minimizar el consumo de aceite que, al fin y al cabo, acaba quemándose en la cámara de combustión, produciendo sus consiguientes emisiones. Para tratar de evitarlo se deberá:

- Cuidar mucho más las tolerancias de cilindridad y rugosidad, además de utilizar otro tipo de aceite más adecuado.
- Utilizar un tipo de pistones diferentes con tal de disminuir la expansión térmica.

En algunas aplicaciones se utilizan aleaciones de aluminio – silicio hipereutécticas.

### **3.5.2.5.2. Culata y refrigeración**

En los motores de combustión interna de hidrógeno se utilizará un tipo de culata especialmente diseñada. Como ya se ha mencionado en puntos anteriores, el hecho de utilizar el hidrógeno como combustible nos obliga a tener en cuenta una serie de aspectos, como su baja energía de ignición y su amplio margen de inflamabilidad.

Debido a esto, hay que evitar las zonas excesivamente calientes en la cámara de combustión del motor, con lo que deberemos:

- Incrementar el flujo de refrigerante en las proximidades de la bujía y de las válvulas de escape (para evitar que provoquen el preencendido del combustible). Deberemos prestar especial atención a la temperatura de las válvulas de escape. Puede usarse sodio en su interior.
- Mecanizar la cámara de combustión y aumentar la relación de compresión.
- Utilizar stellite en los asientos de las válvulas, para que sean mucho más duros superficialmente y aumentar así su resistencia al desgaste.

### 3.5.2.5.3. Sistemas de ignición

Debido al bajo límite de energía de ignición del hidrógeno, es fácil producir su ignición, y se pueden aprovechar los sistemas de ignición de los motores de combustión interna de gasolina. En las más pobres relaciones aire/combustible (entre 130:1 y 180:1) la velocidad de la llama se reduce considerablemente, y es preferible utilizar un sistema de doble bujía. Los sistemas de ignición que usan el sistema de chispa residual (*waste spark system*) no deben usarse en los motores de hidrógeno. En este sistema, hay una bobina de ignición por cada par de cilindros. Cuando se activa la bobina, hace saltar la chispa en las bujías de dos cilindros al mismo tiempo, pero como solamente uno se encontrará en fase de compresión, evidentemente sólo se producirá una explosión. La otra chispa producida en el otro cilindro “se pierde”. Para los motores de gasolina, los sistemas de chispa residual funcionan bien, y además resultan menos caros que otros sistemas. Para los motores de hidrógeno, las chispas residuales son una fuente potencial para provocar el preencendido del combustible.

Las bujías para los motores de hidrógeno deben estar clasificadas como *frías* y cuyos extremos no sean de platino. Una bujía fría es aquella que transfiere el calor desde el extremo de la misma a la cabeza del pistón, de manera más rápida que una de tipo caliente. Esto significa que la posibilidad de que la punta de la bujía produzca la ignición de la mezcla de aire/combustible es reducida. Las bujías de tipo caliente están diseñadas para mantener una cierta cantidad de calor, con lo que no se acumulan restos carbonosos. Puesto que el hidrógeno no contiene carbón, las bujías de tipo caliente no presentan un interés especial en este tipo de motores.

Las bujías de platino tampoco son recomendables, ya que el platino podría actuar como catalizador de la ignición.

La parte del hueco de la bujía, en el extremo donde salta la chispa, se rebaja en masa con la finalidad de mejorar la eficiencia eléctrica. Para optimizar el sistema, se suelen usar bobinas separadas para cada bujía.

#### 3.5.2.5.4. Cambios estructurales

Debido al aumento de la compresión, deberemos realizar una serie de cambios estructurales para que los motores puedan funcionar con hidrógeno, por ejemplo:

- Reforzar todos aquellos elementos que transmitan fuerza, como bulones de los pistones, cigüeñal y bielas.
- Es posible que se deba modificar también la posición de los segmentos, debido a estas sobrepresiones.

#### 3.5.2.5.5. Sistemas de suministro de combustible

Existen tres sistemas de suministro de hidrógeno al motor: carburación, por conducto e inyección directa.

- *Carburación*

El método más simple de entregar combustible al motor es utilizando un carburador. Además de resultar el método más simple, es el que mejor permite pasar de un motor de gasolina a un motor de hidrógeno. Otra ventaja que supone emplear la carburación en un motor de combustión interna de hidrógeno es que no se requiere una presión de suministro del combustible tan elevada como en otros métodos de suministro.

El inconveniente de la carburación es que resulta más susceptible a la combustión irregular, problemas de preencendido y retroceso de llama. La mayor cantidad de mezcla aire/hidrógeno dentro del conducto de admisión agrava los efectos del preencendido.

- *Sistemas de inyección por conducto (PIF, “Port Injection Fuel”)*

El sistema de suministro de combustible por conducto inyecta el combustible directamente dentro del conducto de admisión en cada orificio de admisión, en vez de introducir el combustible en un único punto. Normalmente, el combustible se inyecta en el conducto después

del inicio de la carrera de admisión. De esta manera, se reducen las posibilidades de que se produzca el preencendido del hidrógeno, ya que el aire que haya entrado en la cámara de combustión habrá enfriado algo el recinto y, por consiguiente, todos aquellos puntos o zonas calientes que pudieran comportarse como fuente de ignición.

En este sistema, el aire se suministra al motor por separado, al inicio de la carrera de admisión, para, como ya se ha mencionado anteriormente, diluir los gases residuales y refrescar cualquier punto caliente que haya podido quedar. Puesto que en el conducto de admisión habrá menos gas (aire o hidrógeno) en cualquier instante, cualquier preencendido que se produzca será mucho menos grave. La presión de suministro a la entrada, por el orificio de admisión, tiende a ser mayor que en un sistema de carburación o en un sistema de inyección central, pero menor que en los sistemas de inyección directa.

El sistema de inyección a volumen constante (CVI, Constant Volume Injection) utiliza un dispositivo mecánico accionado por levas, para elegir el instante en el cual se debe inyectar hidrógeno en cada cilindro. En la imagen, puede observarse un sistema de inyección a volumen constante.

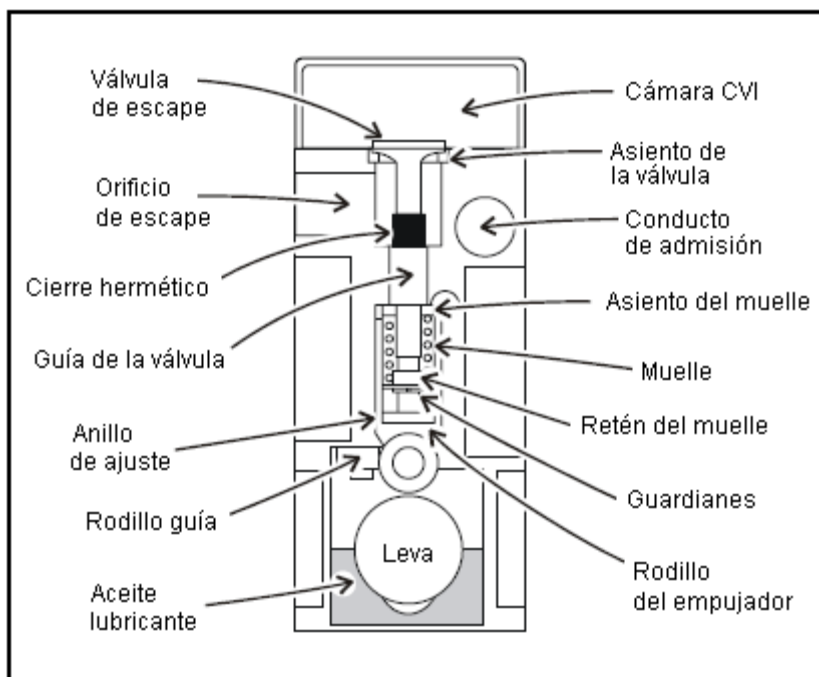


Figura 3.48.- Sistema de inyección a volumen constante

El sistema de inyección electrónica de combustible (EFI, *Electronic Fuel Injection*) calcula la cantidad de hidrógeno que debe introducirse en cada cilindro. Este sistema utiliza inyectores electrónicos de combustible individuales (válvulas solenoides) para cada cilindro. Mientras que el sistema CVI utiliza la sincronización constante y una presión variable en el conducto del combustible, los sistemas EFI utilizan una sincronización variable y una presión constante en dicho conducto. En la imagen podemos observar un inyector electrónico de combustible. En el estado del arte actual, el sistema PFI tiene menos potencia específica que un motor alimentado con combustible fósil.

- *Inyección directa (DI, "Direct Injection")*

Los motores más sofisticados de combustión interna de hidrógeno utilizan sistemas de inyección directa en el cilindro, durante la carrera de compresión. En la inyección directa, la válvula de admisión se encuentra cerrada cuando se inyecta el combustible, evitando así por completo el problema del preencendido durante la carrera de admisión. Consecuentemente, no se producirá retroceso de llama hacia el conducto de admisión.

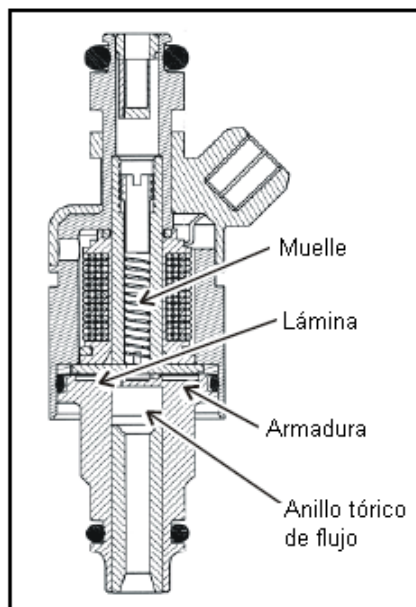


Figura 3.49.- Inyector electrónico de combustible

La potencia obtenida usando un sistema de inyección directa en un motor de hidrógeno es un 20% mayor que en un motor de gasolina y un 42% mayor que en el caso de usar carburador en

un motor de hidrógeno.

Aunque la inyección directa solventa el problema del preencendido en el conducto de admisión, no necesariamente previene el efecto del preencendido en la cámara de combustión. Además, debido al reducido tiempo de mezcla del aire y del combustible en un motor de inyección directa, la mezcla aire/combustible puede no ser del todo homogénea. Algunos estudios aseguran que este tipo de inyección puede llegar a producir mayores emisiones de NO<sub>x</sub> que un sistema de inyección no directa. Los sistemas de inyección directa requieren, además, una mayor presión del conducto de combustible que otros sistemas.

Otro aspecto a tener en cuenta de la inyección del combustible en los motores de hidrógeno es que ésta puede realizarse de dos maneras, en cuanto a temperaturas se refiere: inyectando hidrógeno a **temperatura ambiente**, o bien **criogenizado**. Éste último tiene la ventaja de que, al entrar el combustible a una temperatura extremadamente baja en la cámara de combustión, se potencia el llenado del cilindro, lo que se traduce en un aumento de potencia y rendimiento del motor, que llegará a equipararlo a los actuales motores de combustión interna de gasolina.

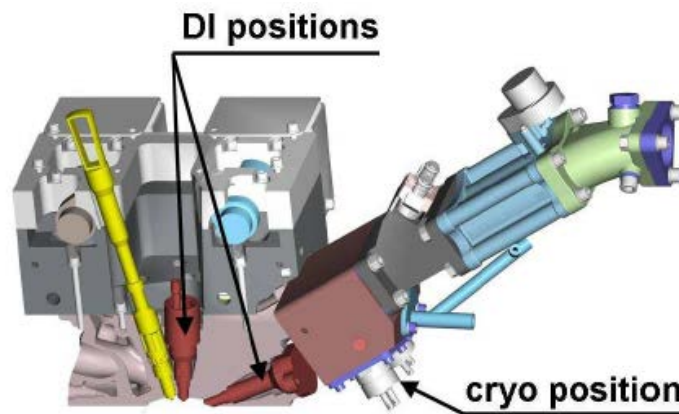


Figura 3.50.- Posición de los inyectores en un sistema alimentado con hidrógeno criogenizado

Algo que es probable que ocurra en los primeros modelos de motores alimentados con hidrógeno es que incluyan un sistema doble de inyección, uno para la gasolina y otro para el hidrógeno (como es el caso del nuevo BMW Hydrogen 7).



### **3.5.2.5.6. Ventilación del cárter del motor**

La ventilación del cárter del motor resulta mucho más importante en los motores de combustión interna de hidrógeno, que en los de gasolina.

Como en los motores de gasolina, el combustible sin quemar puede filtrarse por los aros del pistón y entrar en el cárter del motor. Puesto que el hidrógeno tiene un límite de energía de ignición más bajo que la gasolina, el hidrógeno que no se haya quemado y que pueda entrar en el cárter del motor tiene una alta probabilidad de incendiarse. Se debe prevenir la acumulación de hidrógeno en esa zona, mediante la ventilación.

Una ignición dentro del cárter motor puede dar como resultado un simple ruido o acabar incendiando el motor. Cuando el hidrógeno se incendia dentro del cárter del motor, lo que ocurre es que se produce una subida repentina de la presión. Para aliviar esta presión, debe instalarse una válvula de descarga de presión.

Los gases de escape también se pueden filtrar, a través de los aros del pistón, hacia el cárter del motor. Puesto que las emisiones que se producen en la combustión del hidrógeno en un motor son vapor de agua, el agua puede condensarse en el cárter del motor, si no tenemos una ventilación adecuada. Si se llegase a mezclar el agua condensada con el aceite del motor, se reduciría su capacidad de lubricación, dando como resultado un mayor desgaste del motor, además de que se podrían llegar a formar hidrocarburos.

### **3.5.2.5.7. Sistema de escape**

El principal problema que nos encontraremos en el sistema de escape es la gran cantidad de agua que generará la combustión del hidrógeno en el interior del motor. El sistema de escape deberá estar diseñado de tal manera, que el agua generada pueda circular a través de él y sea expulsada por la salida del sistema.

Deberá prestarse especial atención también a los materiales de dicho sistema, ya que deberán ser capaces de resistir a la corrosión. Además, el sistema de escape deberá estar diseñado de modo que el agua generada no pueda quedarse estancada en ningún lugar a lo largo de su recorrido,

hasta ser expulsada a la atmósfera, ya que, en el supuesto de que esto ocurriera y añadiendo además el hecho de encontrarse en algún lugar de clima frío, el agua estancada podría llegar a helarse en su interior y provocar daños.

Así pues, los sistemas de exhaustación o escape deberán estar diseñados de tal manera que vayan descendiendo paulatinamente, desde el bloque motor hasta el punto de salida, prestando especial atención en el diseño del silenciador, que deberá realizar su función sin permitir que el agua quede estancada en su interior.

De este modo, se recomienda el uso de aceros inoxidable para la construcción de los tubos de escape y silenciadores.

#### **3.5.2.5.8. Aceite lubricante**

Uno de los problemas que nos podemos encontrar con el aceite lubricante es que, debido a la gran cantidad de agua generada por el motor al consumir hidrógeno, el aceite pueda quedarse pegado a las paredes de los cilindros, anulando así su función de lubricar.

Por otro lado, es necesario reducir al máximo las emisiones de hidrocarburos (que pueden llegar a formarse debido a la reacción del hidrógeno con el aceite del motor, al haberse descompuesto éste último), con lo que se tratará de utilizar lubricantes sintéticos, de baja volatilidad a elevadas temperaturas.

#### **3.5.2.6. Eficiencia térmica**

El rendimiento termodinámico teórico de un motor de ciclo Otto se basa en la relación de compresión del motor y la relación de calores específicos del combustible, tal y como se muestra a continuación:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}$$

donde:

$V_1/V_2$  = relación de compresión

$\gamma$  = relación de calores específicos

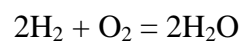
$\eta_t$  = rendimiento termodinámico teórico

Cuanto mayor sea la relación de compresión y/o la relación de calores específicos, mayor será el rendimiento termodinámico teórico del motor. El límite de relación de compresión de un motor se basa en la resistencia del combustible a sufrir golpeteo. Una mezcla pobre de hidrógeno es menos susceptible a producir golpeteo que la gasolina convencional, con lo que puede aguantar mayores relaciones de compresión.

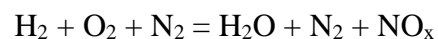
La relación de calores específicos se relaciona con la estructura molecular del combustible. Cuanto menos compleja sea la estructura molecular, mayor será la relación de calores específicos. El hidrógeno ( $\gamma = 1,4$ ) tiene una estructura molecular mucho más simple que la gasolina y, por lo tanto, su relación de calores específicos será mayor que en el caso de la gasolina convencional ( $\gamma = 1,1$ ).

### 3.5.2.7. Emisiones

La combustión del hidrógeno con oxígeno únicamente produce agua como producto resultante:



Sin embargo, la combustión del hidrógeno con el aire también puede producir óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ):



Los óxidos de nitrógeno se crean debido a las altas temperaturas generadas dentro de la cámara de combustión, durante la misma. Estas altas temperaturas provocan que una parte del nitrógeno del aire se combine con el oxígeno.

La cantidad de  $\text{NO}_x$  generado depende de:

- La relación aire/combustible.
- La relación de compresión del motor.
- Velocidad del motor.
- Regulación del encendido.
- Disolución térmica utilizada.

Además de los óxidos de nitrógeno, puede haber restos de monóxido de carbono y de dióxido de carbono en los gases de escape, debido al filtrado de aceite dentro de la cámara de combustión.

Dependiendo de la condición del motor (quemado de aceite) y de la operación estratégica utilizada (una mezcla aire/combustible rica frente a una pobre), un motor de hidrógeno puede pasar de producir emisiones casi cero (tan bajas como alguna ppm), a llegar a producir emisiones significativas de  $\text{NO}_x$  y monóxido de carbono.

En las dos gráficas siguientes, se comparan las emisiones producidas por un motor alimentado por hidrógeno, frente a otro alimentado por gasolina.

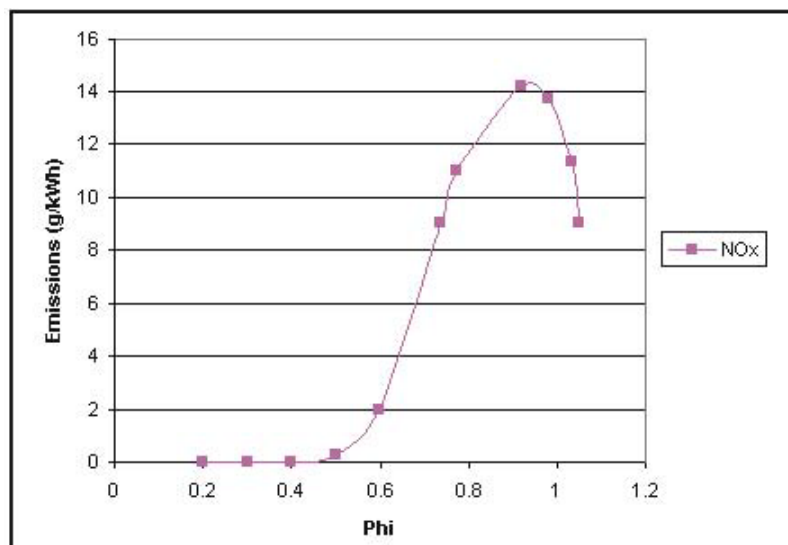


Figura 3.51.- Emisiones de un motor de hidrógeno

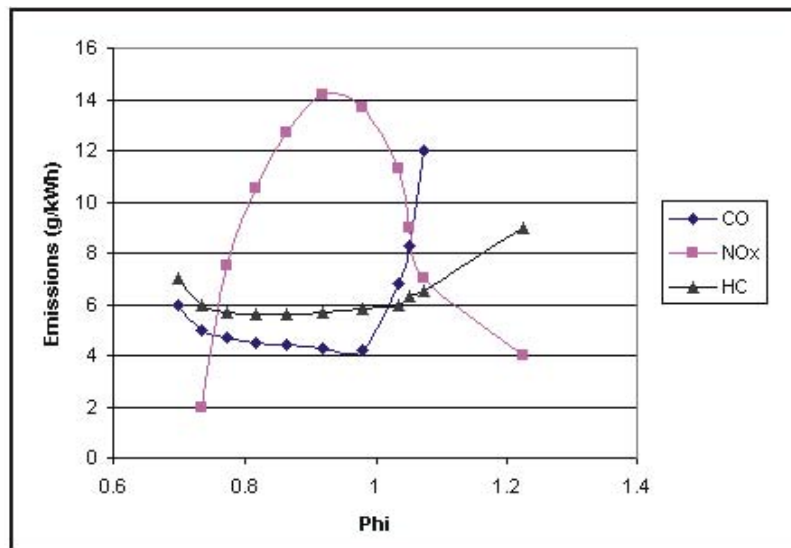


Figura 3.52.- Emisiones de un motor de gasolina

### 3.5.2.8. Potencia obtenida

La potencia obtenida en un motor de hidrógeno dependerá de la relación aire/combustible y del sistema de inyección de combustible utilizado. Tal y como se ha mencionado en apartados anteriores, la relación estequiométrica aire/combustible para el hidrógeno es 34:1. Con esta relación aire/combustible, el hidrógeno desplazará el 29% del volumen de la cámara de combustión, dejando el 71% restante para el aire. Como resultado, el contenido en energía de esta mezcla será menor que si el combustible fuese gasolina (puesto que la gasolina es un líquido, ocupará un volumen mucho menor en la cámara de combustión, permitiendo que entre mayor cantidad de aire).

Puesto que tanto el método de carburación, como la inyección en el conducto de admisión mezclan el aire y el combustible antes de que entren en la cámara de combustión, estos sistemas limitarán la potencia teórica máxima obtenible a aproximadamente un 85% de la obtenida en los motores de gasolina. Para los sistemas de inyección directa, que mezclan el combustible con el aire después de que la válvula de admisión se haya cerrado (disponiendo de esta manera la cámara de combustión del 100% de aire), la potencia máxima a la salida del motor puede ser aproximadamente un 15% mayor que la de los motores de gasolina.

Por lo tanto, dependiendo de la manera en que hayamos introducido el combustible en la cámara de combustión, la potencia máxima a la salida de un motor de hidrógeno podrá ser un 15%

mayor o menor que en el caso de un motor de gasolina, con una relación aire/combustible estequiométrica. Sin embargo, con una relación aire/combustible estequiométrica, la temperatura de la combustión será muy elevada, dando como resultado la formación de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), que es un agente contaminante como ya hemos visto anteriormente. Puesto que una de las razones de utilizar motores de hidrógeno es la de no emitir agentes contaminantes a la atmósfera, éstos estarán diseñados para funcionar con mezclas de aire/combustible pobres y no con una relación estequiométrica.

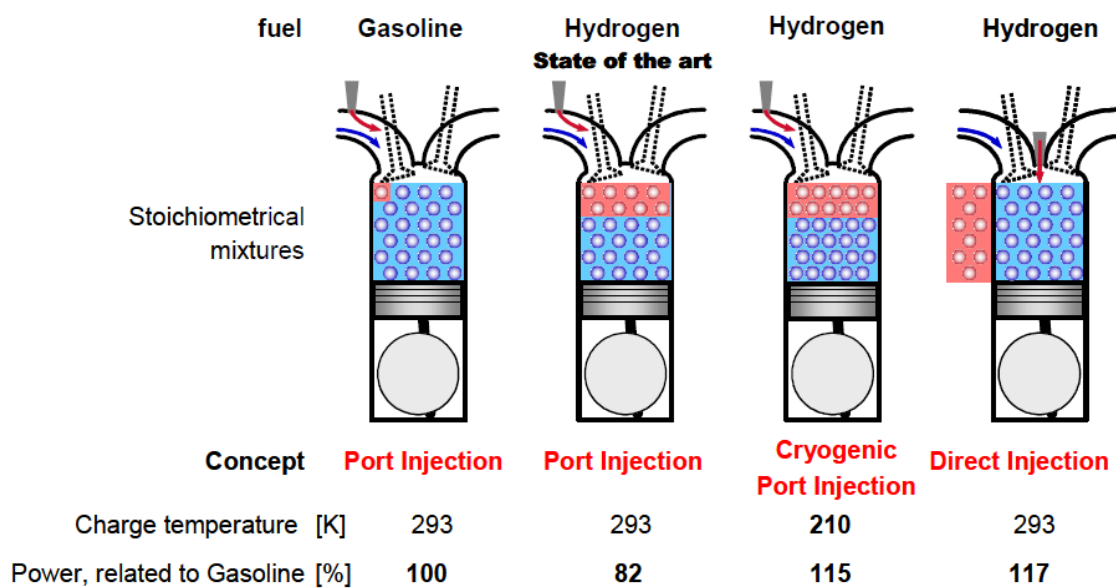


Figura 3.53.- Comparación de potencia desarrollada dependiendo del sistema de suministro de combustible

Los motores de hidrógeno se diseñan para funcionar con dos veces más aire del teóricamente requerido para producir una combustión completa. Con esta relación aire/combustible, la formación de  $\text{NO}_x$  se reduce casi a cero. Desafortunadamente, este hecho reducirá también la potencia máxima a la salida hasta más o menos la mitad de la que se conseguiría con un motor de gasolina de las mismas características. Para compensar la pérdida, los motores de hidrógeno son generalmente más grandes que los motores de gasolina y/o se equipan con turbocompresores o sobrealimentadores.

### 3.5.3 COMBUSTIÓN DE HIDRÓGENO EN TURBINAS DE GAS.

#### 3.5.3.1. Desarrollo

Si bien la elevada temperatura de combustión del hidrógeno puede provocar problemas de emisiones de NO<sub>x</sub>, no es menos cierto que su amplio rango de inflamabilidad contribuye a estabilizar la llama, permitiendo el uso de mezclas ultrapobres premezcladas. En el Sandia National Laboratory de California sostienen que las mezclas de hidrógeno con hidrocarburos mejoran la estabilidad de la combustión durante la combustión con mezclas pobres, permitiendo reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>.

El empleo de estas mezclas de hidrógeno con hidrocarburos y otros gases de bajo poder calorífico surge de manera natural en las centrales de gasificación de carbón integrada en ciclo combinado (GICC). El gas de síntesis producido a partir de la gasificación del carbón básicamente es una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y otros, donde la cantidad de hidrógeno no excede del 30% en volumen. Así por ejemplo, en la central de ELCOGAS (Puertollano, España) se logran unas emisiones mucho más bajas que con otras tecnologías fósiles, tal como ilustra la Tabla 3.16.

	SO <sub>2</sub> (g/kWh)	NO <sub>x</sub> (g/kWh)	(g/kWh)
Carbón polvo (sin tratamiento de gases)	25,3	4,5	42,9
Carbón polvo con tratamiento de gases)	21,5	21,3	0,34
Lecho fluidizado atmosférico	1,4	0,8	0,1
GICC (ELCOGAS)	0,066	0,397	0,02

Tabla 3.16.- Comparación de emisiones de un GICC en modo gas carbón

Otro aspecto importante de las centrales GICC, como ya se comentó en los procedimientos de obtención de hidrógeno, es que, si se les dota de captura de CO<sub>2</sub>, constituyen una vía limpia de producción de hidrógeno, que puede ser alternada con la producción eléctrica.

Por lo general, los ciclos combinados en turbina de gas (combinación de ciclo Brayton y ciclo Rankine) ofrecen hoy en día los rendimientos más elevados (hasta un 60%) en la producción de

electricidad, en comparación con calderas (Ciclo Rankine;  $\eta_{el,max} = 45\%$ ) y motores de combustión interna (ciclo Otto/Diesel;  $\eta_{el,max} = 45\%$ ). Si el hidrógeno estuviera disponible como combustible en cantidad suficiente, antes que las tecnologías alternativas de generación de calor y electricidad (como las células de combustible) hayan sido desarrolladas en toda su extensión, de manera que proporcionen unos niveles parecidos de eficacia, estos procesos desarrollados podrían ser la primera opción para una economía basada en el hidrógeno.

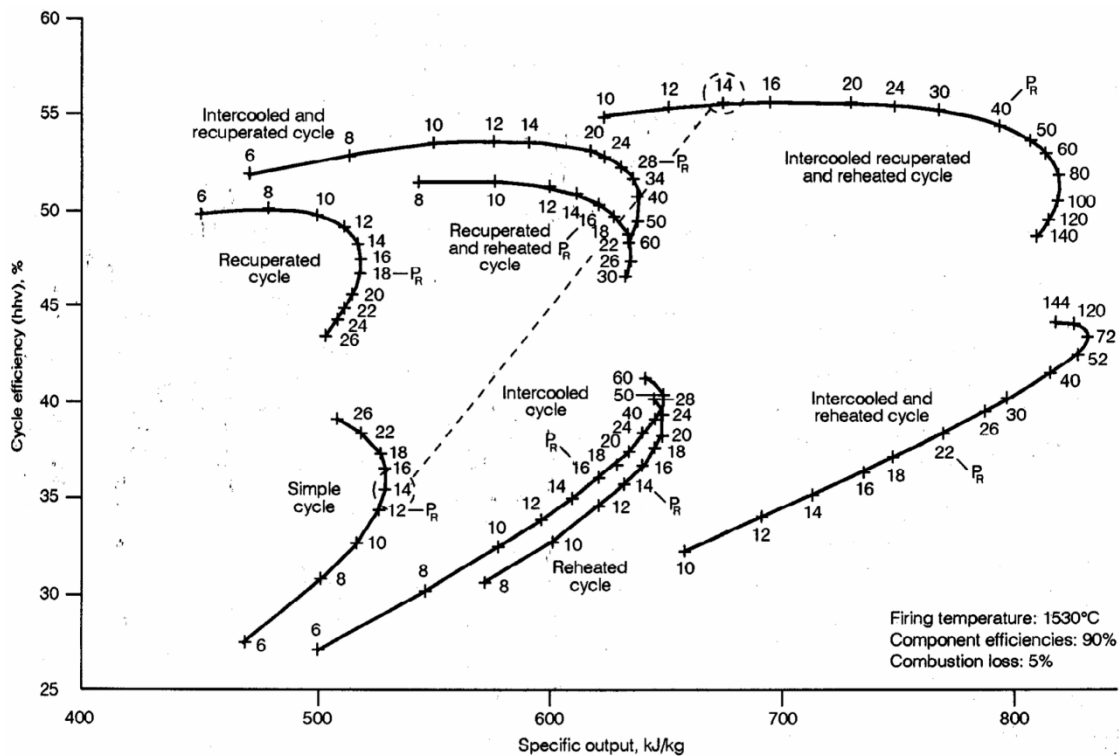


Figura 3.54.- Potencia de turbinas de gas según procesos.  $P_R$  es la presión de entrada en atm. GT CC (Turbina de Gas Ciclo Combinado).

Aunque las peculiaridades en las propiedades físicas y químicas del  $H_2$ , comparadas con las de los combustibles fósiles, pueden ser más acusadas en condiciones de presión elevada, el elevado rendimiento de la turbina de gas (ver figura 3.54) es alcanzable para el hidrógeno (conteniendo mezclas de gas) como combustible. El hidrógeno se beneficia del alto rendimiento y la alta densidad de energía de los procesos con turbinas de gas, especialmente en aplicaciones a gran escala ( $>15 MW_{el}$ ). La combinación de turbinas de gas y células de combustible (por ejemplo GT+SOFC) muestran esa posibilidad para pequeñas unidades ( $< 100 kW_{el}$ ). En un futuro, se deberían obtener rendimientos más elevados utilizando turbinas de gas especialmente adaptadas a las propiedades del hidrógeno como combustible y a la composición diferente de los gases de



exhaustación, que incluirían vapor de agua.

De lo anterior se deduce que, hoy por hoy, el empleo de hidrógeno en turbinas de gas pasa por su uso en mezclas de gases, cuya principal ventaja es la reducción de emisiones al permitir el empleo de mezclas pobres. El empleo exclusivo de hidrógeno como combustible no parece, con la tecnología actual, un camino viable.

### 3.5.3.2. Mezclas de hidrógeno.

Como se ha indicado en el apartado anterior, una de las posibilidades es el uso del hidrógeno mezclado con otros gases. Uno de esos gases es el HGCN, mezcla de gas natural comprimido con hidrógeno hasta un 30%, se le denomina *Hythane* y se está estudiando su uso en autobuses y vehículos auxiliares para etapas intermedias, en una posible implantación del hidrógeno.

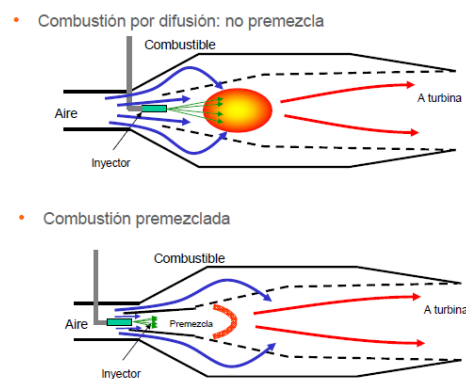


Figura 3.55.- Combustión en turbina de gas

En los motores a reacción, es una ventaja su alta densidad de energía, cuando se usa en estado líquido, se evapora con calor y se inyecta a 150-200 °K. Se reducen los NO<sub>x</sub>, usando en la combustión el sistema *Micromix*, en la que se utilizan muchas microllamas de difusión. El rendimiento es similar a cuando se utiliza queroseno. Se mejora la combustión y se disminuye el consumo en masa y el peso del avión. Se prevé que sea rentable en la frontera de los años 2040-2050.

### 3.5.3.3. Proyectos significativos

En las turbinas de gas, ya se ha comentado que los proyectos significativos a nivel de demostración son los de plantas GICC, teniendo en España el ejemplo de ELCOGAS S.A., en Puertollano. A nivel de investigación más básica de los efectos del hidrógeno en las mezclas, se pueden consultar los trabajos del Combustión Research Facility<sup>31</sup> de los Sandia Nacional Laboratories.

La planta GICC de Puertollano utiliza el proceso de gasificación de lecho arrastrado a presión, denominado PRENFLO (PResurised ENtrained FLOw). El gas de síntesis obtenido, resultado de la reacción entre la mezcla de carbón y coque de petróleo (ambos de origen autóctono) con oxígeno, a temperaturas de hasta 1600°C, se limpia y quema como combustible en una planta de ciclo combinado. El oxígeno necesario para el proceso de gasificación se produce en la unidad integrada de Fraccionamiento de Aire, la cual produce además nitrógeno para secado y transporte del combustible pulverizado y para la inertización segura de los diferentes circuitos. El gas de síntesis que se obtiene, compuesto básicamente de CO e H<sub>2</sub>, es objeto de un exhaustivo proceso de limpieza para eliminar los agentes contaminantes. El gas, una vez limpio, se satura y quema, con un alto nivel de eficiencia, en una turbina de gas dentro de una unidad de ciclo combinado generadora de electricidad. La turbina de gas puede operar tanto con gas sintético (modo de funcionamiento GICC) como con gas natural modo de funcionamiento CGNN). Los gases de escape de la turbina de gas, con calor residual, alimentan una caldera de recuperación de calor produciendo vapor que, junto con el vapor producido en el proceso de gasificación, genera electricidad adicional en una turbina de vapor convencional con ciclo de condensación. La eficiencia bruta de la planta es del 47%, condiciones ISO.

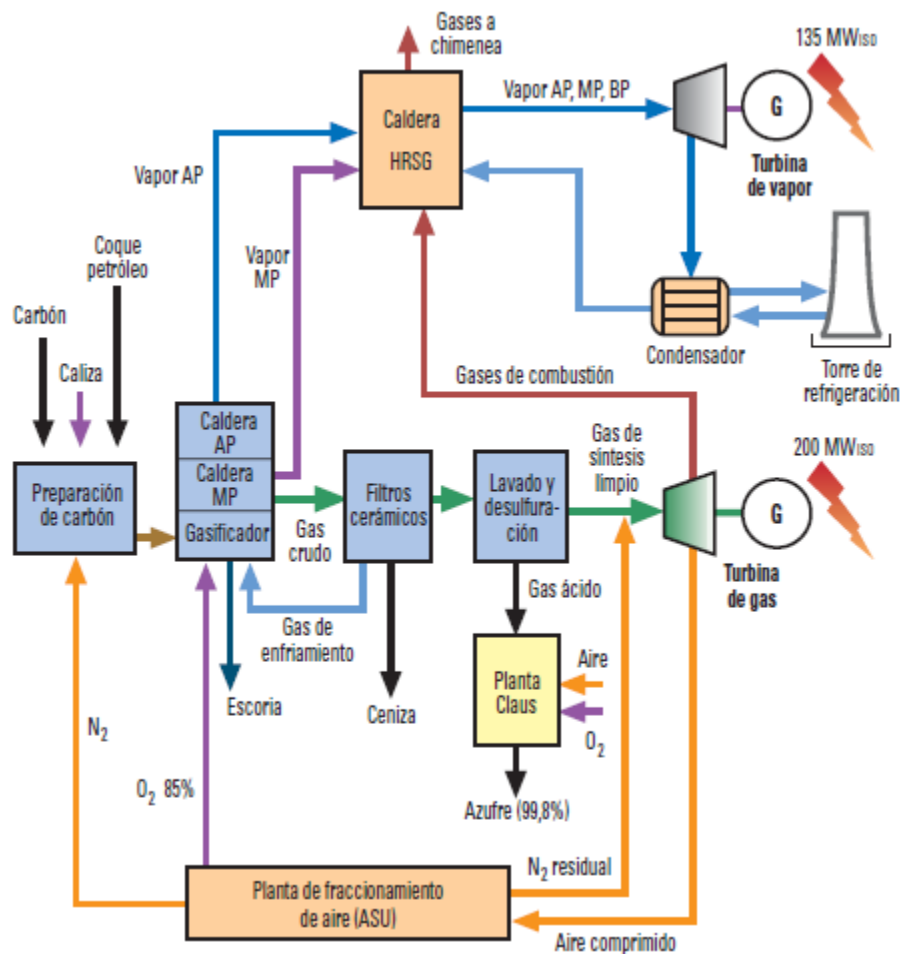


Figura 3.56.- Diagrama de bloques de la Central GICC de ELCOGAS

El interés de ELCOGAS se debe, fundamentalmente, a que la gasificación se encuentra entre las tecnologías de conversión más prometedoras para la producción de hidrógeno. La conversión de combustibles fósiles y, en concreto, el carbón en hidrógeno es una de las mejores opciones para el desarrollo comercial de un sistema de energía basado en el hidrógeno, y ELCOGAS lo ha identificado como una de las principales líneas del plan de inversiones en I+D+i que actualmente está en desarrollo. Como proyecto más significativo, relacionado con este tema, ELCOGAS ha puesto en marcha recientemente la **primera planta piloto de captura de CO<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub> existente en el mundo, integrada en una central GICC**. El alimento de la planta piloto es una extracción del 2% del gas de síntesis a presión, generado en el gasificador de la planta GICC, al que se le aplica primero un proceso de conversión de CO a CO<sub>2</sub> con vapor (conocido como shifting), que maximiza la producción de H<sub>2</sub>, seguido de una separación del H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (por absorción química) y, finalmente, una unidad de purificación que produce un hidrógeno de 99,99% de pureza (tecnología PSA o pressure swing adsorption).

El proyecto ha sido financiado dentro del Programa Nacional PSE (Proyectos Singulares y Estratégicos), cofinanciado parcialmente con fondos FEDER. La planta piloto capturó su primera tonelada de CO<sub>2</sub> el 13 de septiembre de 2010. Se produjo H<sub>2</sub>, por primera vez, el 21 de septiembre y se encuentra en servicio desde noviembre de 2010. Durante las pruebas de caracterización comprometidas en dicho Programa, se han capturado 1000 toneladas de CO<sub>2</sub> y se han producido 6 toneladas de H<sub>2</sub> puro. En la actualidad, la planta piloto se encuentra en fase de pruebas para investigación interna y la instalación se encuentra abierta a colaboraciones con empresas y centros de investigación.

El hidrógeno obtenido en la planta piloto es de suficiente pureza como para ser utilizado de alimento a pilas de combustible de alta temperatura, con emisiones mínimas y mayores eficiencias en el proceso de generación de electricidad. Las pilas de combustible unidas a la gasificación es una opción que se encuentra actualmente en estado de desarrollo.

## **CAPÍTULO 4**

# **METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

## 4. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

En base a los objetivos de esta Tesis, definidos en el apartado 2, la metodología de investigación será la siguiente:

1. Selección de las posibles aplicaciones del hidrógeno a bordo: conocido el estado del arte en otro tipo de instalaciones, se seleccionarán aquellas aplicaciones que cuenten con experiencia previa en otros sectores industriales.
2. Resultados técnicos y económicos de su aplicación en buques: para cada aplicación, se estudiará su viabilidad técnica en buques mercantes y posteriormente, si ésta resultara técnicamente viable, se analizará su viabilidad económica.
  - a. Viabilidad técnica: estudio del empacho, peso del equipo, su influencia en la estabilidad del buque, rendimiento en la potencia generada, mantenimiento, arranque y parada, seguridad de su instalación a bordo, sistemas y equipos que se modificarían, cambios en los sistemas de combustible, instalaciones portuarias, etc.
  - b. Viabilidad económica: una vez comprobada la viabilidad técnica, en caso afirmativo, se procederá al estudio del impacto económico de adquisición y ciclo de vida de las alternativas consideradas.
3. Análisis de los resultados: los resultados que se obtengan para cada alternativa se analizarán, determinándose las ventajas e inconvenientes de su aplicación.

Conclusiones: la comparación del análisis de los resultados obtenidos para cada alternativa, desde el punto de vista técnico y, si es factible, desde el económico, nos permitirá extraer unas conclusiones. Estas conclusiones se orientarán en la dirección de utilizar el hidrógeno como vector energético en buques mercantes, definiéndose distintas aproximaciones al mismo, en la actualidad, a corto, medio y largo plazo.

## **CAPÍTULO 5**

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el capítulo 3 “Estado del arte” se han descrito los usos del hidrógeno como vector energético en la obtención de energía mecánica o eléctrica. Tales van a ser las aplicaciones a bordo, condicionadas por las características del transporte marítimo.

### 5.1. POSIBILIDADES DE APLICACIÓN EN BUQUES

El uso del hidrógeno en un buque se va a centrar en dos aplicaciones: propulsión y generación de electricidad. Podría considerarse un tercer apartado donde se pudiera contemplar el uso de la energía eléctrica para la propulsión del buque. Sin embargo, dado el carácter residual de este tipo de propulsión y que los servicios demandados por este sistema serían iguales a los de generación eléctrica, pero sobredimensionados, no se va a considerar esta última aplicación.

En el caso de la propulsión del buque se pueden emplear motores de combustión interna adaptados para utilizar hidrógeno, tal como se vio en el párrafo 3.5.2, ó turbinas de gas adaptadas para quemar hidrógeno, como también se describió en el párrafo 3.7. Dado lo limitado del uso de la turbina de gas a buques de guerra y cruceros principalmente, tampoco se va a considerar este uso en esta tesis.

SERVICIO	MOTOR DE CI	TURBINA DE GAS	PILA DE COMBUSTIBLE
PROPULSIÓN	Uso principal	Uso principal	
GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD (GE)			Uso principal
GE DE EMERGENCIA			Uso principal
GE EN PUERTO			Uso principal
COLD IRONING			Uso principal

*Tabla 5.1.- Usos a bordo del hidrógeno.*

En cuanto a la generación de electricidad, como ya se ha descrito en el párrafo 3.5.1 se va a considerar el uso de pilas de combustible. Pueden emplearse estas pilas para cubrir la demanda total del buque o para suplir una condición específica del mismo. También se podría considerar la configuración de motor de combustión interna o turbina de gas acoplados a un generador eléctrico y obtener energía eléctrica, como en el caso de los diesel generadores o turbogeneradores. Esta opción tampoco se va a contemplar, dado que se trataría del mismo



caso que el estudio del motor de combustión interna alimentado con hidrógeno, pero acoplado a un generador. En la tabla 5.1 se resumen los usos a bordo que van a ser considerados y las condiciones del buque que se han tenido en cuenta.

Dada la diversidad de alternativas que se pueden presentar, vamos a centrar esta tesis en la posibilidad de **uso de hidrógeno en los motores principales de propulsión** del buque, en sustitución del combustible diésel. Así mismo se realizará el estudio de la **sustitución de los diésel generadores por pilas de combustible, para la generación de energía eléctrica**.

Para ello vamos a partir de un buque base con propulsión diesel, con las características genéricas siguientes:

- Propulsión compuesta por un motor diésel de cuatro tiempos, semirrápido, alimentado por gasóleo marino, tanto para propulsión principal como para generación eléctrica. Este tipo de motor existe actualmente en el mercado, adaptado para quemar gas, pero es fácilmente adaptable para quemar hidrógeno.

## **5.2. PROPULSIÓN CON MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA USANDO HIDRÓGENO**

Una clasificación habitual de los motores diésel es la que hace (López, 2007) en función de su régimen de funcionamiento:

- Lentos: Máquinas, generalmente de dos tiempos y para aplicación en propulsión de buques mercantes, centrales diesel-eléctricas, etc. La velocidad nominal está comprendida entre las 78 y las 300 rpm.
- Semirrápidos: Máquinas de 4 tiempos, para todo tipo de aplicaciones. La velocidad está comprendida entre las 350 y 1.100 rpm, y son susceptibles de quemar combustibles pesados.
- Rápidos: Máquinas de 4 tiempos, para todo tipo de aplicaciones. La velocidad está comprendida entre 1.200 y 6.000 rpm. Se aplican sobre todo en propulsión naval, como

elemento motriz en grupos generadores, en automoción, etc.

La posibilidad de quemar gas, ya sea GNL o GPL, en un motor de combustión interna es una realidad desde hace años en el mercado. Hoy en día existen motores de combustión interna capaces de quemar gasóleo o gas natural, denominados comercialmente Bifuel o Dualfuel. La adaptación del motor para quemar hidrógeno no es una tarea complicada, como ya se vio en el párrafo 3.6. Principalmente se centra en la modificación de los sistemas de inyección, estando algunos todavía en fase de desarrollo. Como ya se indicó en el párrafo 3.6.5.5, los sistemas actuales y en desarrollo de inyección de hidrógeno al motor de combustión interna son:

- Sistema de inyección por colector de admisión (Port Injection Fuel) **PIF**.
- Sistema de inyección por colector de admisión aislado (Cryogenic Port Injection Fuel) **CPIF**.
- Inyección directa (Direct Injection) **DI**.

En la siguiente tabla obtenida de (Lanz, 2001) y (BMW, 2007), se resumen los tipos de inyección, su estado actual y la potencia obtenida tomando un valor 100 como referencia para un motor de gasolina.

COMBUSTIBLE	GASOLINA	H <sub>2</sub> GASEOSO PREMEZCLADO( <b>PIF</b> )	H <sub>2</sub> LÍQUIDO PREMEZCLADO( <b>CPIF</b> )	INYECCIÓN DE H <sub>2</sub> GASEOSO A ALTA PRESIÓN( <b>DI</b> )
SUMINISTRO COMBUSTIBLE	Carburación	Colector de admisión	Colector de admisión aislado	Inyección directa
Tª DE CARGA	20°C	20°C	-63°C	20°C
COMBUSTIBLE	17cc	300cc	405cc	420cc
AIRE	983cc	700cc	965cc	1000cc
ENERGÍA	3,5 kJ	3,0 kJ	4,0 kJ	4,2 kJ
%	100	85	115	120
DESARROLLO	OPERATIVO	OPERATIVO	EN DESARROLLO	EN DESARROLLO

Tabla 5.2.- Diferentes sistemas de alimentación en motores de hidrógeno. Fuente [(Lanz, 2001) y (BMW, 2007)]

Los datos de potencia obtenida con un motor de hidrógeno están sacados a partir de un motor de gasolina. Para poder extrapolar los datos de la tabla 5.2 y usarlos con motores de ciclo diésel hay que hacer las consideraciones que se exponen a continuación.

Partiendo de las mismas características de motor (cilindrada, alimentación, disposición, etc.) de

ciclo Otto, utilizando gasolina o hidrógeno, así como si empleáramos ciclo diésel, y siempre bajo el supuesto de que se introduce en el motor la misma cantidad de aire, el motor diésel admite una mayor relación de compresión que la gasolina. Sin embargo, cuando el dosado del motor de gasolina se acerca a 1, los poderes caloríficos inferiores de los dos combustibles son parecidos (Álvarez and Callejón, 2002). El rendimiento de un motor diésel es entre un 5% y un 10% mayor que el de uno de gasolina, pero por otro lado la potencia obtenida por un motor de gasolina suele ser un 5% a un 10% mayor que la de un motor diésel (Muñoz, 1989). Esto nos permite admitir que las conclusiones obtenidas respecto a la potencia, en la comparación del uso del motor con hidrógeno o con gasolina, son válidas si el motor es de ciclo diésel.

Aunque la tabla 5.2 está referida a ensayos con motores de automoción de ciclo Otto, extrapolados como hemos visto a ciclo diésel, los datos pueden usarse con motores diésel marinos de cuatro tiempos, dado que la potencia específica de los motores diésel de automoción está comprendida entre 20-35 kW/l muy parecida a las de los motores diésel ferroviarios, marinos y estacionarios de 4 tiempos que está en unos 20 kW/l aproximadamente (Muñoz, 1989).

Por tanto si nuestro buque base tiene un motor diésel semirrápido de 4 tiempos y una potencia al freno (BHP) de P (Kw) utilizando gasóleo, usando hidrógeno obtendríamos la tabla 5.3.

COMBUSTIBLE	POTENCIA
Gasóleo	P
H <sub>2</sub> PIF	0,85P
H <sub>2</sub> CIPF	1,15P
H <sub>2</sub> DI	1,2P

*Tabla 5.3.- Potencia obtenida utilizando hidrógeno en un motor de combustión interna (Lanz, 2001).*

Según lo indicado en la tabla 5.3 para obtener la misma velocidad de proyecto que en el buque propulsado con motor diésel, las potencias que tienen que desarrollar los motores utilizando hidrógeno, en función de la potencia de nuestro buque base serán las siguientes.

- En el caso de usar alimentación PIF, al obtener un 15% menos de potencia que usando gasoil, deberemos cambiar el punto de funcionamiento del motor para cubrir esa demanda y poder obtener un 15% más de potencia.

- En el caso de CPIF, será al contrario podremos usar un 15% menos de potencia para obtener la misma velocidad.
- Por último si usamos alimentación DI, será necesario un 20% menos de potencia.

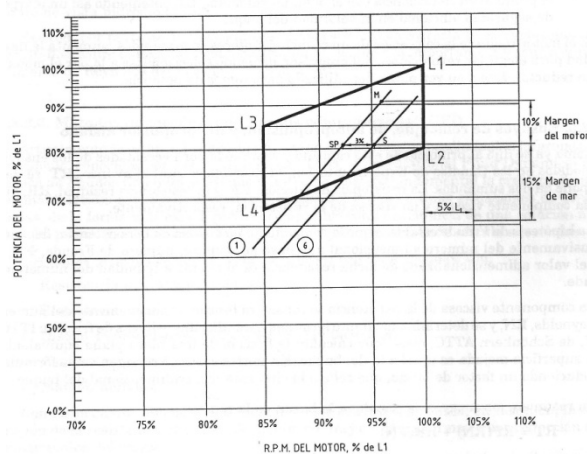


Figura 5.1.- Curva característica de motor (Alvariño et al., 1997).

### 5.2.1. Cálculo del peso y volumen necesario de hidrógeno.

La densidad del hidrógeno en estado gaseoso (20°C y 1 atm) es de 0,08376 kg/m<sup>3</sup> (Causapé, 2006), siendo la densidad en estado líquido a 1 bar de presión de 70,8 kg/m<sup>3</sup> (Linares and Moratilla, 2007). Teniendo en cuenta estas características, las diferentes maneras de almacenar el hidrógeno serán como líquido criogénico o como gas comprimido, y se denominan:

- CGH2, hidrógeno gaseoso comprimido “Compressed Gaseous Hydrogen”.
- LH2, hidrógeno líquido “Liquid Hydrogen”.
- LCGH2, hidrógeno líquido a gas comprimido “Liquid to Compressed Hydrogen”, transformado en la misma hidrogenera.

Cuando se utiliza hidrógeno gaseoso en aplicaciones móviles, se prefiere disponer de una alta capacidad, lo que obliga a utilizar presiones de 200 a 700 bar, con un gasto energético del 8 al

15% (Aguer and Miranda, 2007).

En el caso de utilizar hidrógeno líquido, este se enfría hasta su licuación a  $-253^{\circ}\text{C}$  y se mantiene en tanques o cilindros criogénicos especiales a 15 bar. Peso y volumen son mucho menores que en el caso anterior. La menor presión disminuye el riesgo. Un aumento de la temperatura producirá pérdidas por sobrepresión. Se consideran unas pérdidas del 30% respecto a la energía almacenada a las que tendríamos que sumar las derivadas del aporte energético que hay que efectuar para mantener el hidrógeno en estado líquido (del 1 o 2% diario) (Aguer and Miranda, 2007).

En la siguiente tabla se muestra la equivalencia energética entre el gasóleo y el hidrógeno en diferentes condiciones.

Combustible	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	Densidad Energética (MJ/m <sup>3</sup> a 1 atm, 15°C)	Densidad Energética (MJ/m <sup>3</sup> a 200 atm, 15°C)	Densidad Energética (MJ/m <sup>3</sup> a 690 atm, 15°C)	Densidad Energética (MJ/m <sup>3</sup> líquido)	Energía específica (MJ/kg)
HIDRÓGENO	119,9	10,0	1.825	4.500	8.491	140,4
GASÓLEO	42,5				31.435	33,8

Tabla 5.4.- Propiedades energéticas del hidrógeno vs gasóleo. Adaptado de (Lanz, 2001).

Como se puede observar, el hidrógeno es el combustible con el mayor contenido energético por unidad de masa. Dividiendo la energía específica del hidrógeno entre la del gasóleo, obtenemos el equivalente energético:

$$\frac{140,4}{33,8} = 4,15$$

Tomando 1 kg como referencia, 1kg de hidrógeno tiene algo más de 4 veces más energía que 1 kg de gasoil.

Sin embargo, a la hora de almacenarlo, teniendo en cuenta su densidad energética, si lo almacenamos en estado líquido referido a 1m<sup>3</sup>, 1m<sup>3</sup> de hidrógeno contiene 0,27 veces la energía que ese mismo volumen de gasóleo. Necesitaremos  $1/0,27 = 3,7$  veces más volumen de

hidrógeno que de gasoil, en las mismas condiciones, para tener el mismo contenido energético.

$$\frac{8.491}{31.435} = 0,27$$

En el caso de almacenamiento del hidrógeno como gas, los resultados cambian por completo y son muy diferentes:

- Almacenado a 1 atm, 15 °C:  $\frac{10}{31.435} = 0,00032$  se necesita para el mismo contenido energético un volumen 3.143 veces mayor que el de gasoil.
- Almacenado a 200 atm, 15°C:  $\frac{1.825}{31.435} = 0,058$  se necesita un volumen 17,22 veces mayor.
- Almacenado 690 atm, 15°C:  $\frac{4.500}{31.435} = 0,143$  se necesita un volumen casi 7 veces mayor.

Como resumen y sin tener en cuenta la variación de rendimiento de los motores que usan hidrógeno en función del sistema de alimentación, nos queda la tabla 5.5.

	H <sub>2</sub> líquido 1 bar, -252,8°C	H <sub>2</sub> gas 1 bar, 15°C	H <sub>2</sub> gas 200 bar, 15°C	H <sub>2</sub> gas 690 bar, 15°C
1 volumen de gasóleo equivale a	3,7	3.143	17,22	7

Tabla 5.5.-Equivalencia energética en volumen, entre el hidrógeno y el gasoil. Fuente: propia

De los resultados anteriores se desprende que **es inviable el almacenamiento del hidrógeno en estado gaseoso a bordo de un buque, para utilizarlo como combustible en el motor principal**, ya que, en el mejor de los casos, para almacenarlo necesitaríamos un volumen 7 veces superior al necesario si se utilizara propulsión diésel. Además, el almacenamiento de grandes volúmenes, a una presión de 690 bar, resultaría inviable por cuestiones de seguridad. Solo podrían usarse botellas de volumen parecido a las que se utilizan en automoción.

Visto lo anterior, la única alternativa para usar hidrógeno en los motores principales del buque sería su almacenamiento en tanques criogénicos. Con todo, estaríamos hablando de un aumento

de 3,7 veces del volumen de los tanques de gasóleo.

Considerando los resultados de potencia obtenidos en los motores ciclo Otto utilizando hidrógeno, reflejados en la tabla 5.3., en el caso de la alimentación de los motores usando CPIF, obteníamos un 15% más de potencia con el mismo motor y en el caso de DI, un 20% más. Este aumento de rendimiento implica una disminución del consumo. Con este dato podemos suponer que el consumo se vería afectado en la misma proporción que aumenta la potencia.

Se ha indicado que 1kg de hidrógeno tiene 4,15 veces más energía que 1 kg de gasóleo. Si se hace el cálculo al revés 1 kg de gasóleo tiene la misma energía que 0,241 kg de hidrógeno. Si aplicamos a esta equivalencia los rendimientos obtenidos en el motor dependiendo del tipo de alimentación utilizada, obtendríamos las equivalencias en peso indicadas en la tabla 5.6.

En el caso de la configuración PIF sería:  $0,241 \cdot 0,85 = 0,205$

COMBUSTIBLE	GASOLEO	H <sub>2</sub> GASEOSO PREMEZCLADO (PIF)	H <sub>2</sub> LÍQUIDO PREMEZCLADO (CPIF)	INYECCIÓN DE H <sub>2</sub> GASEOSO A ALTA PRESIÓN(DI)
SUMINISTRO COMBUSTIBLE	Inyección	Colector de admisión	Colector de admisión aislado	Inyección directa
% ENERGIA	100	85	115	120
EQUIVALENCIA EN PESO	1	0,277	0,205	0,193
EQUIVALENCIA EN VOLUMEN	1	3,2	2,42	2,28

*Tabla 5.6.-Equivalencia energética en peso y volumen, entre el hidrógeno y el gasóleo .Fuente (BMW, 2007) y propia*

Una vez establecidas las equivalencias energéticas en peso, hacemos lo mismo con los volúmenes. Para ello tenemos en cuenta que la densidad del gasoil es de 836 kg/m<sup>3</sup> (Biomass, 2011) y la del hidrógeno líquido 70,8 kg/m<sup>3</sup> (Linares and Moratilla, 2007). Los resultados se indican en la tabla 5.6.

Aun ocupando un mayor volumen que el gasoil, en el caso de usar un sistema PIF o DI puede ser factible su uso ya que ese aumento en volumen vendría acompañado de una reducción en peso de combustible de un 72,3%, 79,5% u 80,7%.

A modo de resumen, se incluye la tabla 5.7, que se corresponde con la tabla 5.6, pero expresando los resultados en porcentaje:

COMBUSTIBLE	GASÓLEO	H <sub>2</sub> GASEOSO PREMEZCLADO(PIF)	H <sub>2</sub> LÍQUIDO PREMEZCLADO(CPIF)	INYECCIÓN DE H <sub>2</sub> GASEOSO A ALTA PRESIÓN(DI)
SUMINISTRO COMBUSTIBLE	Inyección	Colector de admisión	Colector de admisión aislado	Inyección directa
% ENERGIA	100	85	115	120
% PESO	100	27,7	20,5	19,3
%VOLUMEN	100	320	242	228

Tabla 5.7.-Equivalencia energética en peso y volumen, entre el hidrógeno y el gasóleo en %. Fuente propia.

## 5.2.2 Efectos sobre el buque

### 5.2.2.1. Almacenamiento a bordo

Como se ha indicado en el párrafo anterior, el almacenamiento más adecuado a bordo es el de los tanques criogénicos.

Los contenedores criogénicos están diseñados para minimizar la transferencia de calor por conducción, convección y radiación desde la pared exterior del contenedor hasta el líquido. Todos los contenedores criogénicos tienen una doble pared y entre ellas, el vacío. Esto prácticamente elimina las transferencias de calor por conducción y convección. Para evitar la transferencia de calor por radiación, se ponen entre 30 y 100 capas reflexivas de baja emisividad, normalmente plástico aluminado Mylar. Una alternativa más barata que la película de Mylar es la perlita (silicona coloidal) colocada entre las paredes del tanque. Algunos contenedores grandes tienen, además, una pared exterior con un espacio relleno de nitrógeno líquido. Esto reduce la transferencia de calor, disminuyendo la diferencia de temperaturas.

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



de construir que los tanques esféricos y la relación volumen área de transferencia es prácticamente la misma. Los contenedores de almacenamiento de hidrógeno líquido en los puntos de utilización tienen normalmente capacidades entre 110 y 5.300kg, mientras que las plantas de licuefacción de hidrógeno tienen tanques de unos 115.000kg de hidrógeno almacenado.

Por cuestiones de geometría y aprovechamiento del espacio la geometría cilíndrica es la más adecuada para el almacenamiento a bordo. El aislamiento utilizado en los tanques de almacenamiento y en las líneas de transferencia de líquidos se ha derivado de la industria aeronáutica. Siguiendo el modelo propuesto por el profesor Veldhius en su proyecto de catamarán portacontenedores propulsado por hidrogeno líquido (Veldhius et al., 2007), el aislamiento consistiría en una capa doble de 75mm de espuma de poliuretano de célula cerrada (densidad de la espuma 35,24 kg/m<sup>3</sup>) y dos barreras de vapor de mylar/lámina de aluminio y lámina metálica/dacron (polímero sintético). El material de la pared del tanque que se utiliza aquí es de aluminio estructural. La conductividad térmica de este sistema de aislamiento térmico se ha estimado en 9,9953W/m<sup>2</sup>, (Veldhius et al., 2007).

En la figura, se pueden apreciar los 10 tanques de LH2 y los dos de servicio de la referencia (Veldhius et al., 2007). Cada tanque tiene unos 1.400 m<sup>3</sup> de capacidad.

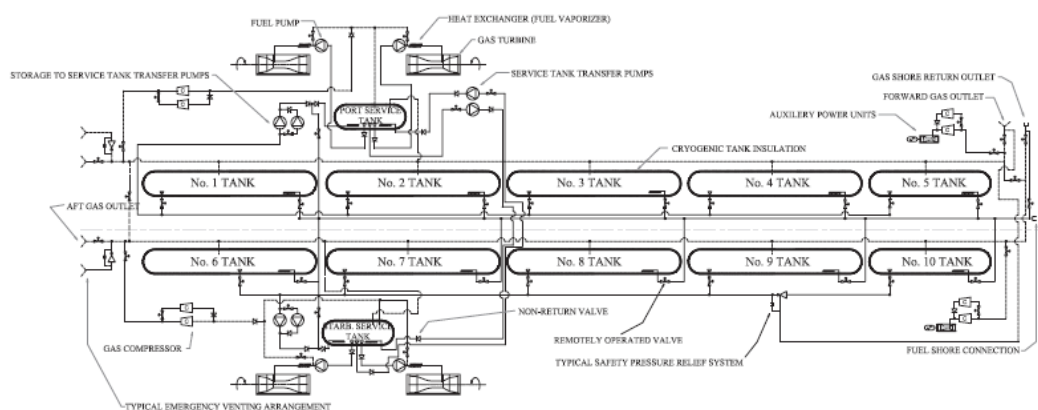


Figura 5.2.-Disposición de tanques de LH2 de la referencia (Veldhius et al., 2007).

En buques monocasco los tanques cilíndricos irían en disposición horizontal a proa de la cámara de máquinas, al objeto de reducir al mínimo el aislamiento de los sistemas de tuberías.

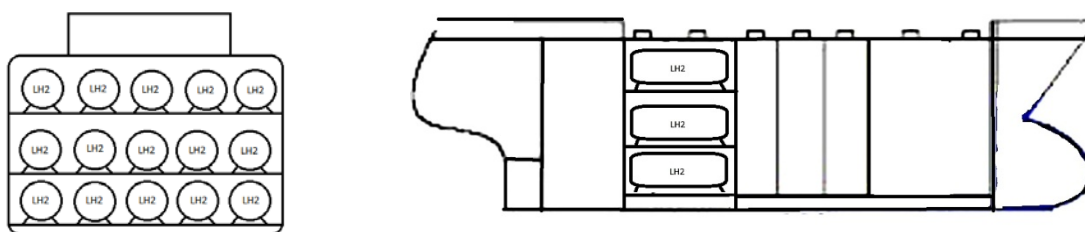


Figura 5.3.-Disposición de tanques de LH2. Fuente: propia

Observando la disposición de la figura 5.3, en el caso del hidrógeno criogénico tendríamos que disponer de varios depósitos de hidrógeno líquido que, distribuidos en varias cubiertas, nos ocuparan un espacio neto de 3,7 veces el volumen de gasoil. Como puede observarse en la disposición de la figura 5.3, en la práctica, el espacio necesario puede llegar a ser más del doble neto estimado para almacenar hidrógeno líquido, contando con el espacio entre los depósitos, equipos y el no aprovechable. Siendo conservadores, se puede hablar de un espacio necesario equivalente a 7 veces el volumen ocupado por los tanques de combustible de gasoil, lo que ya de antemano lo hace inviable.

#### 5.2.2.1.1. Consideraciones sobre el hidrógeno licuado

Las cuestiones principales a resolver en el almacenamiento líquido del hidrógeno son la evaporación, la energía necesaria para la licuefacción, y el coste del tanque. La tasa de evaporación del hidrógeno depende principalmente de la eficacia del aislamiento, condiciones ambientales, geometría, del recipiente, y del tiempo entre rellenos. El tanque almacén tiene que estar aislado para preservar la temperatura y también reforzado, para soportar el hidrógeno líquido bajo alguna presión. La eficacia energética del ciclo del combustible es bastante menor para el hidrógeno líquido que para el hidrógeno gaseoso, por la gran cantidad de energía necesaria para licuarlo. La cantidad teórica total de energía necesaria para licuefacción es aproximadamente de 3,4 MJ/kg, mientras que la cantidad real de energía necesaria es mucho mayor, aproximadamente 50,4 MJ/kg, con una eficiencia de la refrigeración del 7,2%. En total la licuefacción del hidrógeno conlleva una pérdida del 30% en la energía del hidrógeno líquido almacenado.

### 5.2.2.2. Nuevos sistemas a bordo.

Los sistemas de combustible de hidrógeno líquido marino son sustancialmente diferentes a los sistemas de combustible de hidrocarburos líquidos convencionales en los buques. Tales sistemas de combustible marino convencionales a menudo emplean combustible pesado (HFO), debido al menor coste de este tipo de combustible y su idoneidad en los motores diesel lentos. Una diferencia obvia entre este combustible y LH2 es la temperatura de almacenamiento. Otra diferencia es la temperatura de inyección del combustible antes de entrar en la cámara de combustión, ya sea de un motor de combustión interna o una turbina de gas. Para HFO esta temperatura de inyección necesita ser elevada a un mínimo de 120 °C para reducir su viscosidad, permitiendo que este combustible pase de forma segura a través de las inyectoras del motor diesel. Si el combustible fuera gasoil marino, no sería necesario un calentamiento tan elevado, aunque sí lo suficiente para la purificadora de combustible. En el caso de LH2, un fluido criogénico, la temperatura de almacenamiento para mantener su estado líquido es significativamente menor, aproximadamente -253°C, aunque se requiere un calentamiento adicional para vaporizar el combustible antes de pasar a la cámara de combustión. Esta comparación muestra que los dos combustibles operan en los extremos opuestos de la escala de temperatura y, por tanto, los sistemas de combustible diseñados para cada uno deben considerar estas diferencias de temperatura en el almacenamiento de combustible y en la temperatura de inyección.

Una diferencia menos evidente entre estos combustibles es que el recorrido del LH2 es menos complejo que el recorrido del gasóleo y, por supuesto, del HFO. Los gasóleos marinos y sobre todo los HFO empleados en el transporte marítimo actual a menudo contienen materia extraña, tales como agua, arena, sales minerales y asfaltos. Estos combustibles necesitan de un sistema purificador del mismo, tanques almacén, tanques de sedimentación, tanques de servicio diario y los tanques de lodos. Todo este sistema de tratamiento de combustible no sería necesario en el caso del LH2; solamente los tanques almacén y de servicio diario. Además, el HFO tiene una viscosidad muy alta cuando se almacena a temperatura ambiente, por lo que para trasvasarlo es necesario calentarlo antes de las bombas de trasvase de combustible. La maquinaria necesaria para estos servicios de calefacción y de purificación para preparar el HFO para el motor, aumenta sustancialmente la complejidad del recorrido del combustible. Aunque se requiere

calentamiento en el caso del combustible LH2, esta es proporcionada a través del calor del escape de los motores principales, lo que indica que el combustible LH2 es un combustible más fácil de usar que los hidrocarburos líquidos empleados en la actualidad.

El combustible LH2 producido en puerto, una vez introducido en el buque, pasará a través de diferentes sistemas antes de la combustión en el motor. Este sistema de combustible criogénico a bordo del buque consistirá en muchos subsistemas individuales que dan servicio al combustible. Ejemplos de tales sistemas son los tanques de almacenamiento criogénico, las diferentes bombas de líquido y compresores de gas, los intercambiadores de calor y los diferentes trazados de tubería adaptados para fluido criogénico LH2. Las interacciones y vínculos entre estos componentes del sistema de combustible, se indican en el diagrama de la figura 5.4

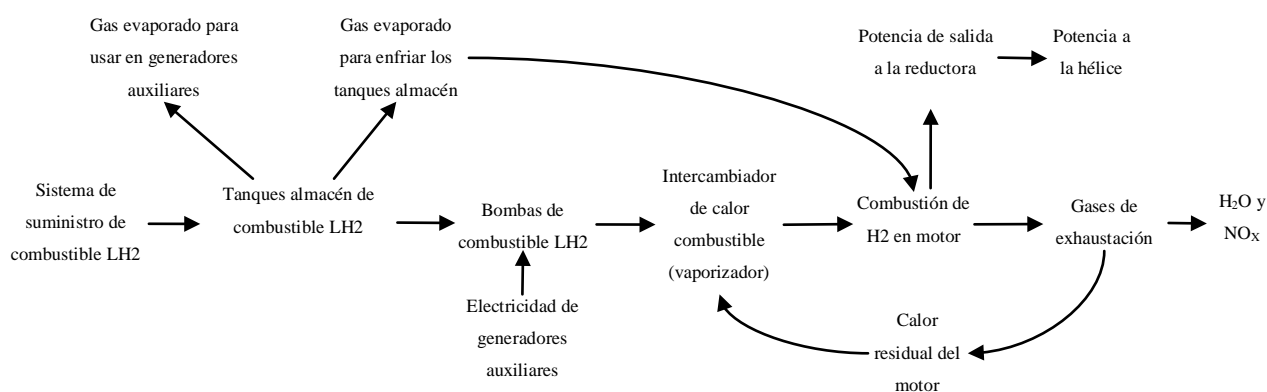


Figura 5.4.- Recorrido del combustible a bordo (Veldhius et al., 2007).

Los combustibles criogénicos, tales como LH2, están sujetos a evaporación debido a las grandes diferencias de temperatura con el ambiente. El gas evaporado generado por esta fuga de calor puede ser utilizado para alimentar el sistema de energía auxiliar y también puede utilizarse para enfriar los tanques de combustible vacíos. Este gas, disponible después del enfriamiento del tanque, puede por ejemplo, emplearse como un gas combustible tal como se indica en la Figura 5.4. El recorrido del combustible, tal como se muestra en la Figura 5.4, indica que el combustible LH2 criogénico entra en el buque a los tanques de combustible adecuados, después de lo cual se bombea al motor. Antes de entrar en el motor, el combustible pasa a través un intercambiador de calor que vaporiza y precalienta el combustible aprovechando el calor del escape del motor.

El hidrógeno puede existir tanto en fase gaseosa como líquida, por eso el sistema de combustible debe permitir la extracción de hidrógeno tanto gas como líquido desde los tanques criogénicos de almacenamiento. Las tuberías deben permitir el trasvase de hidrógeno líquido a lo largo del buque a los tanques de servicio diario. Estas tuberías también deben permitir la transferencia del gas evaporado al sistema auxiliar de energía y a otros tanques de almacenamiento de combustible. Varias bombas permiten la transferencia de combustible entre los tanques de almacenamiento y entre éstos y los tanques de servicio diario. Del mismo modo, debe ser posible la transferencia de combustible entre los tanques de servicio diario si hubiera más de uno. Las bombas de hidrógeno y los compresores de gas adicional tienen que ser redundantes. Durante el funcionamiento normal en el mar, los tanques de servicio diario se mantienen a un nivel de llenado constante mediante bombeo de LH<sub>2</sub> de los tanques de almacenamiento. La bomba de combustible del motor genera la succión para el intercambiador de calor y extrae combustible del tanque de servicio.

La gran relación de expansión del cambio de fase de hidrógeno líquido a gas puede producir una acumulación de presión peligrosa. Esto se evita con un sistema de ventilación de combustible de emergencia incluido en el sistema de combustible que evite este tipo de aumento de presión. Estas ventilaciones de emergencia se ubican en los tanques almacén. También puede haber aumentos de presión peligrosos debido a la evaporación de LH<sub>2</sub> atrapado en un tramo de tubería. Por ello resulta conveniente disponer de válvulas de seguridad que alivien la presión en cada tramo que seccionan las válvulas de corte.

El llenado de los tanques de almacenamiento desde la planta de combustible, en la instalación de portuaria, nos permite recuperar el gas hidrógeno GH<sub>2</sub> contenido en los tanques de almacenamiento vacíos del buque y enviarlo a la planta de combustible para re-licuarlo.

En la fase de proyecto del buque, es necesario estudiar las condiciones de ola a las que se va a enfrentar el mismo en su ruta, así como calcular las aceleraciones y velocidades a las que van a estar sometidos los tanques de combustible. Una vez establecida la velocidad del tanque, junto con la masa de combustible, podemos calcular la energía cinética disipada en el combustible. De esta manera seremos capaces de estimar la evaporación adicional inducida por el movimiento de las olas.

Con los datos de la cantidad de hidrógeno evaporado por las pérdidas de calor y la energía cinética de los tanques inducida por el movimiento del buque, el consumo de hidrógeno de los motores, la capacidad de los tanques de servicio diario, y el tiempo empleado en la travesía más larga, comprobamos que la extracción constante en cada tanque almacén de combustible puede suplir la demanda de los tanques de servicio diario y mantener el nivel de llenado en estos tanques de servicio, contrarrestando la evaporación generada por la fuga de calor y la energía cinética del combustible.

### **5.2.3. Efectos sobre el tráfico marítimo**

A raíz de lo expuesto en el capítulo 3.2, el sistema marino de hidrógeno que aquí se propone utiliza gas natural (GN) para producir LH2 en las plantas de combustible, que se encuentran en la terminal portuaria en cada extremo de la ruta considerada. El GN se convierte en hidrógeno usando un proceso de reformado con vapor de agua (SMR), después del cual el hidrógeno gas se licua usando refrigeración y compresión. Aunque existen otros métodos de producción de hidrógeno, la producción SMR es la única opción viable a corto y medio plazo, a la escala de producción considerada. Investigaciones anteriores (Veldhuis et al., 2005) sobre este sistema de transporte en particular, han indicado que el coste de la unidad de producción de LH2 es de 1,39 €/ kg para este tipo y escala de producción de hidrógeno.

La planta de combustible de hidrógeno ofrece LH2 como producto listo para utilizar a bordo del buque. La planta consta de diversos componentes, contribuyendo cada uno en el proceso de conversión del GN en LH2. Los principales componentes son la planta de reformado, donde el GN introducido se convierte en hidrógeno gaseoso GH2 usando SMR, y la planta de licuefacción GH2, que entrega el producto a los tanques de almacenamiento, listo para entregar al buque. En la figura 5.5 se representa un diagrama de flujo de energía para la terminal, que indica las diversas etapas del producto dentro de la planta de combustible. Este diagrama contiene el tipo de entrada de energía para cada etapa en la parte inferior de la línea.

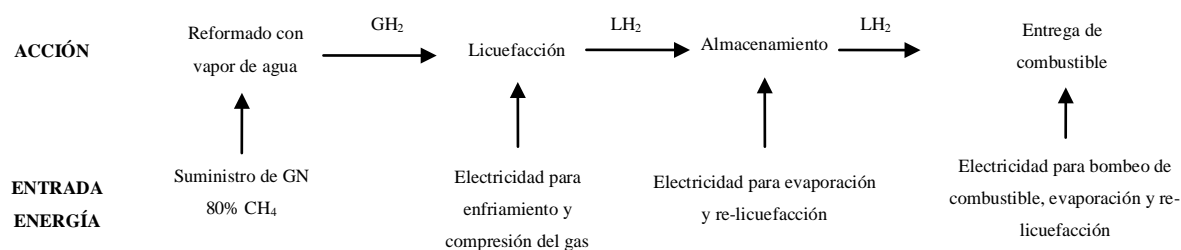


Figura 5.5.- Recorrido del LH<sub>2</sub> desde el reformador hasta el buque (Veldhius et al., 2007).

La principal entrada a la planta de combustible es el GN que contiene principalmente metano, pero la otra entrada requerida para la licuefacción, almacenamiento y suministro de combustible es la red eléctrica. Para dimensionar la potencia eléctrica de la planta, el requisito de energía para el proceso de licuefacción es de 19,41 kWh/kg LH<sub>2</sub> (Veldhius et al., 2007). Además, la electricidad se usa para el bombeo de combustible LH<sub>2</sub> desde los tanques de almacenamiento en tierra al buque. El requisito de energía para el bombeo se ha estimado en 0,0005 kWh/kg (Veldhius et al., 2007).

Se dispone de un tiempo de producción de LH<sub>2</sub> limitado, entre la salida, el tiempo de operación en la ruta y el regreso del buque. Esto es aplicable a las dos terminales de cada ruta. El requisito de combustible LH<sub>2</sub>, diferente para cada ruta, conjuntamente con el requisito de tiempo de producción, determina la producción de la planta. De esta forma es posible determinar el flujo de entrada de GN. Se debe tener en cuenta que el 70% del flujo de entrada de gas natural se utiliza para producir GH<sub>2</sub>, mientras que el 30% restante se utiliza como combustible, para el horno de reformado de la planta SMR.

Una propuesta para una terminal con combustible LH<sub>2</sub>, es la reflejada en la figura 5.6, donde se indican los diversos componentes de la planta de combustible de hidrógeno y terminal portuaria. Mientras que la planta SMR de hidrógeno tiene un tamaño relativamente pequeño, la planta de licuefacción de hidrógeno tiene un requisito de espacio mucho más grande.

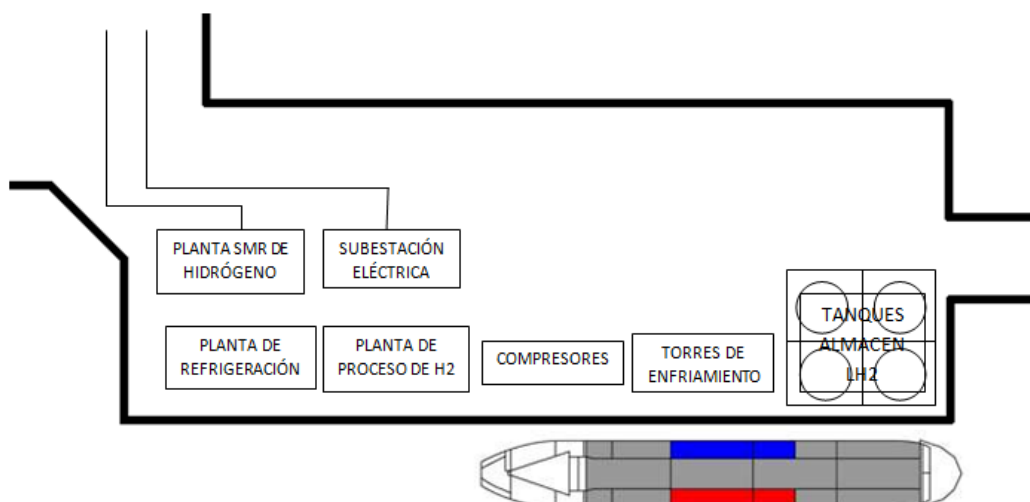


Figura 5.6.- Instalación portuaria con suministro de LH2. (Veldhius et al., 2007) y elaboración propia

### 5.3. GENERACIÓN ELÉCTRICA CON PILAS DE COMBUSTIBLE

Ya sea como apoyo a los grupos generadores, generación de emergencia solamente en puerto o el denominado cold ironing, la generación de electricidad a bordo con pilas de combustible es una de las principales aplicaciones de hidrógeno como vector energético. A modo de resumen se incluye una tabla con las características principales de las pilas de combustible actuales.

	TIPO DE PILA DE COMBUSTIBLE					
	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELECTROLITO	Membrana de Polímero sólido	Membrana de Polímero sólido	Solución alcalina	Ácido fosfórico	Carbonatos fundidos	Óxido sólido
Tª OPERACIÓN	60°C-80°C	20°C-90°C	100°C-120°C	200°C-250°C	600°C-700°C	800°C-1000°C
COMBUSTIBLE	Hidrógeno	Metanol	Hidrógeno	Hidrógeno Gas Natural	Gas Natural	Gas Natural
VENTAJAS	Baja Tª Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	No necesita reformador de combustible	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta hidrógeno con un 1% de CO	Cogeneración Reformado interno	Reformado interno Cogeneración
APLICACIONES	Transporte Portátiles Residencial	Transporte y portátiles	Espaciales	Generación eléctrica distribuida Automoción	Transporte	Generación eléctrica

Tabla 5.8.- Tabla resumen características pilas de combustible. Elaboración propia.

En la siguiente figura se representa el diagrama de los principales componentes de un sistema de pila de combustible.



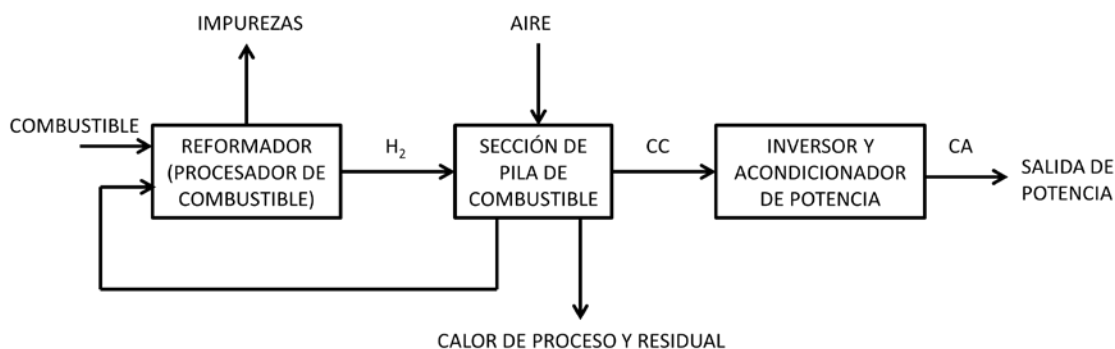


Figura 5.7.- Esquema funcional de una pila combustible (Alkaner and Zhou, 2006).

Excepto las pilas de combustible alcalinas (AFC) claramente orientadas a aplicaciones espaciales, en principio, el resto podrían ser usadas como generadores eléctricos en buques. En el siguiente apartado se va a exponer la tipología de pila usada hasta el momento en los proyectos navales.

### 5.3.1. Estudios y proyectos de instalaciones de pilas de combustible en buques

#### 5.3.1.1. USCGC VINDICATOR

En este estudio, la Guardia Costera de los Estados Unidos (USCG) investigó el impacto de la sustitución de los cuatro diésel generadores por pilas de combustible en uno de sus guardacostas de propulsión diésel eléctrica de motor de corriente continua (CC). En los sistemas de la nave VINDICATOR CGC se realizó una conversión de pilas de combustible para la propulsión y la potencia auxiliar. El guardacostas VINDICATOR es un buque mono-casco de la clase T-AGOS, de 68,3 m de eslora, propulsado por cuatro generadores diésel-eléctricos Caterpillar con motores de propulsión de corriente continua. Este buque fue seleccionado como candidato para el desarrollo y potencial demostración de uso de la pila de combustible a bordo de buques. Las limitaciones de espacio, peso y los requisitos operacionales descubiertos durante este estudio pueden ser aplicables a otras instalaciones de buques.

Se llevaron a cabo todos los cambios estructurales necesarios en el suministro de combustible, en la exhaustación y en todos los sistemas relacionados, debido a la eliminación de los cuatro generadores diésel principales y la sustitución por cuatro módulos de pilas de combustible de carbonato fundido MCFC. Además, se desarrolló el esquema de diseño de cada una de las pilas de combustible de 625 kW de MCFC del módulo de demostración, incluyendo el procesador de combustible, las pilas de combustible, y el inversor. La potencia total instalada fue de  $4 \times 625 \text{ kW} = 2,5 \text{ MW}$  y el combustible utilizado fue F-76 un gasóleo marino destilado utilizado en la OTAN con una concentración en óxidos de azufre menor del 1% en peso.



*Figura 5.8.- USCGC Vindicator.*

Los módulos de pilas de combustible propuestos eran compatibles con las interfaces del buque, con modificaciones relativamente menores. Los módulos de pilas de combustible son sustancialmente más grandes que los generadores diésel que sustituyen, lo que exigió la retirada del forro del costado no estructural dentro de la sala de generadores diésel. Los circuitos de aire existente, los de escape, y los sistemas de suministro de combustible se pudieron reutilizar con cambios menores. El rendimiento del barco (estabilidad y comportamiento en la mar) prácticamente no se vio afectado; solamente cambió en menor medida la capacidad de maniobra. Se obtuvo una mayor autonomía debido a la mayor eficiencia de las células de combustible. En general, la instalación y el funcionamiento de las pilas de combustible en este buque han sido técnicamente factibles.

### 5.3.1.2 METHAPU PROJECT

Otra aplicación del sistema de pilas de combustible en la marina mercante es el proyecto METHAPU (Methanol Auxiliary Power Unit), patrocinado por la Comisión Europea dentro del Programa Marco FP6. Consiste en una aplicación práctica con módulos SOFC (Célula de Combustible de Óxido Sólido) alimentados con metanol para suministro de electricidad a bordo del buque ro-ro MV Undine.

Los objetivos de este proyecto eran:

- La evaluación de la tecnología de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) a bordo de un buque de carga en viajes internacionales.
- La evaluación de metanol como combustible a bordo de un buque en recorridos internacionales.
- Encontrar una justificación técnica para el uso de metanol como combustible a bordo de un buque que realiza comercio internacional.



*Figura 5.9.-Buque MV Undine cargando a bordo la pila de combustible (Fort, 2011).*

Las características de la pila de combustible eran (Fort, 2011):

- Prototipo de pila de combustible Wartsila WFC20.
- Tecnología: Pila de combustible de óxidos sólidos de alta temperatura.
- Temperatura de operación: 700-800 °C

- Combustible: metanol + aire
- Eficiencia eléctrica: aproximadamente un 45%.
- Salida eléctrica: 20 kW, 400 VAC, 3 fases.
- Dimensiones 4,5 m de largo, 1,2 m de ancho y 1,7 m de alto.

El exceso de calor también se utiliza. El combustible que alimenta a la unidad de SOFC se reforma en hidrocarburos más ligeros. El metanol se separa en hidrógeno y metano en un 'Metanador' antes de pasar a la pila de combustible. La electricidad se suministra al cuadro principal del buque, mientras que el calor que ha resultado del proceso químico se extrae y se emplea en otros procesos.



*Figura 5.10.- Tanque de metanol instalado en cubierta exterior (Fort, 2011).*

El exceso de combustible se quema, para asegurar que las emisiones de escape sean mínimas. El calor resultante se recicla a la unidad de SOFC, para mantener su alta temperatura de funcionamiento. También es utilizado en los sistemas de calefacción a bordo, para producir agua dulce y electricidad, además de en los sistemas de aire acondicionado. Uno de los objetivos en METHAPU es examinar las alternativas para la recuperación de calor a bordo.

Los altos niveles de eficiencia y la relativa limpieza de los gases de escape son los principales beneficios de la tecnología de la pila de combustible. Con estas unidades, no es necesario disponer de equipos especiales para manejar y tratar los gases de escape.

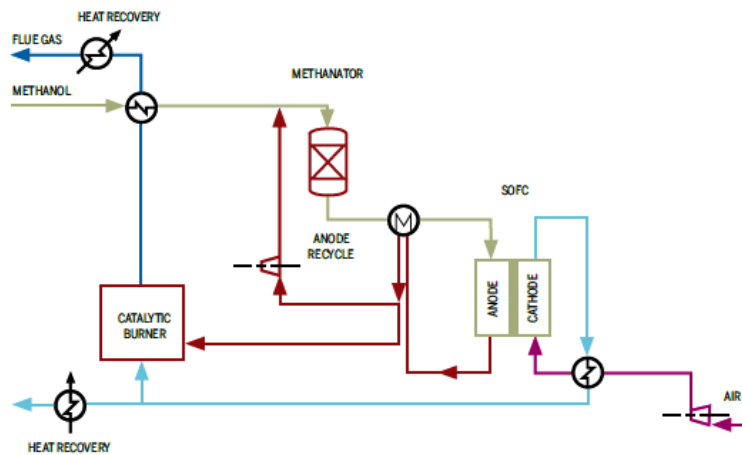


Figura 5.11.-Diagrama de flujo de una pila SOFC funcionando con metanol

Las ventajas de utilizar metanol como combustible radican en que es potencialmente sostenible, tiene una alta densidad energética volumétrica, es líquido y tiene disponibilidad mundial.

Sin embargo los principales peligros asociados al uso del metanol a bordo se resumen en el peligro de incendio y explosión (punto de inflamación 12,2°C) y en el de intoxicación por inhalación y contacto con la piel.

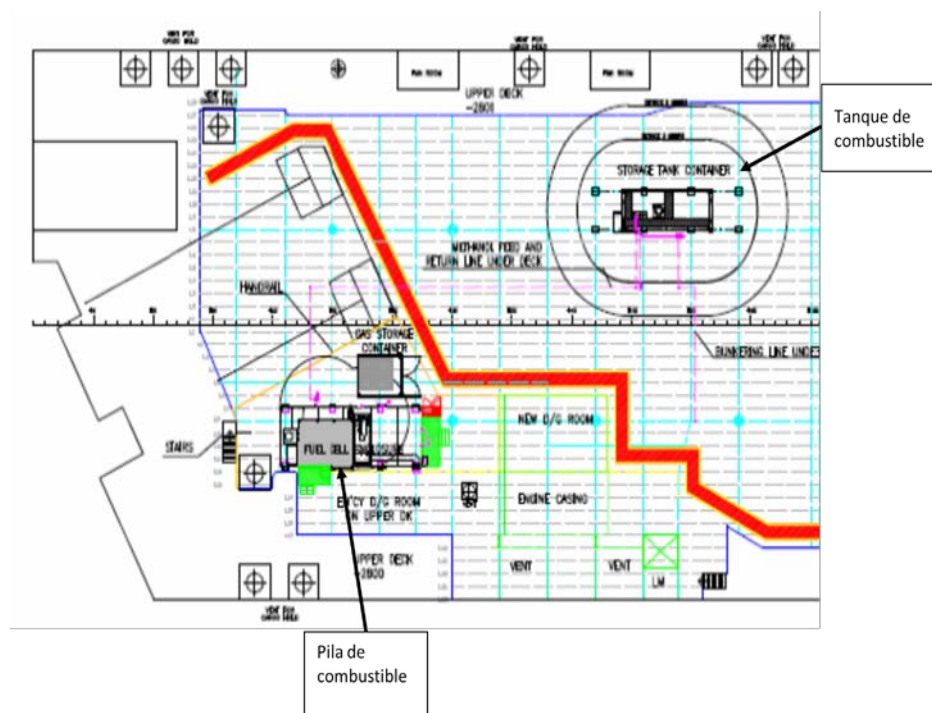


Figura 5.12.-Vista en planta de la situación del tanque de metanol y la pila de combustible (Fort, 2011)



La propulsión del buque es eléctrica y la energía la proporcionan cuatro generadores bi-fuel GNL/Diesel. Los motores son Wartsila 6R32DF con una potencia de 2.010kW cada uno. Sus cuatro generadores principales son Alconza NIR 6391 A-10 LWs produciendo cada uno 1.950kW de potencia. El barco también cuenta con dos sistemas de hélices azimutales Rolls Royce AZP 100 FP. Si es necesario, el buque puede ser configurado para funcionar con metanol.

El proyecto utiliza una célula de combustible de carbonato fundido (MCFC), desarrollado por MTU en Alemania, modificada para funcionar en un entorno marino. El GNL es el principal combustible en el sistema de propulsión con motor dual-fuel. Dado que la célula de combustible (MCFC) se alimenta con GN no ha sido necesario ningún sistema de combustible adicional para apoyar la MCFC. En la instalación actual, el MCFC entrega energía a un enlace de corriente continua (CC) que está conectado al bus de corriente alterna de la nave (CA) a través de convertidores de potencia. Por lo tanto, el sistema de propulsión eléctrica de la nave consume energía de la pila de combustible equivalente a la energía proporcionada por los generadores principales.

### Fuel cell integration in the electric propulsion system

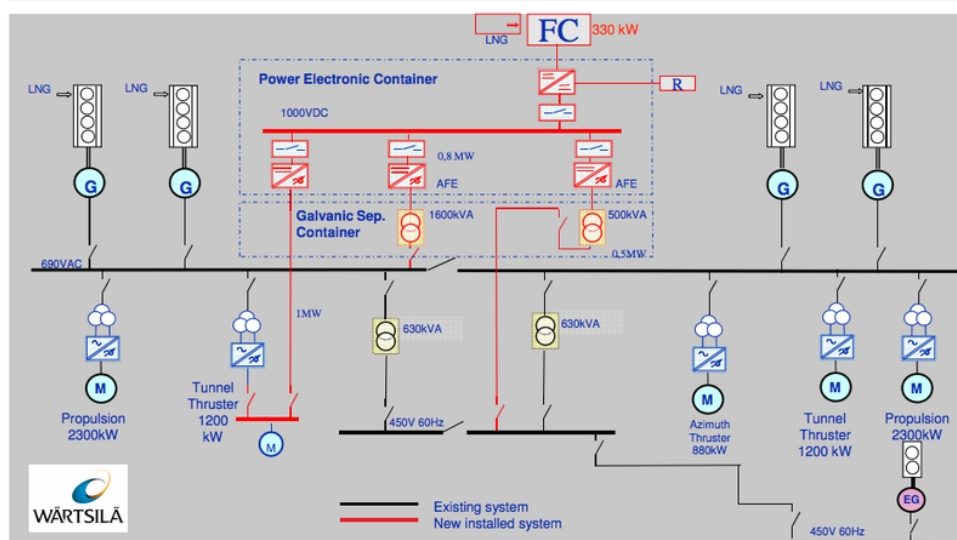


Figura 5.14.- Integración de la pila de combustible (FC) en el sistema de propulsión eléctrico del buque (Ovrum, 2012).



La pila de combustible, se sitúa en un contenedor grande (13 x 5 x 4,4 m), especialmente diseñado. El proyecto específico de los componentes eléctricos (transformadores, convertidores y bus CC), pensado para proteger la célula de combustible de las perturbaciones potencialmente dañinas en la red eléctrica, se encuentra en un contenedor de 20 pies estándar. El peso total de los contenedores es de 110 toneladas, pero tanto el peso y el volumen podrían reducirse significativamente en los futuros sistemas completamente integrados.

### System integration

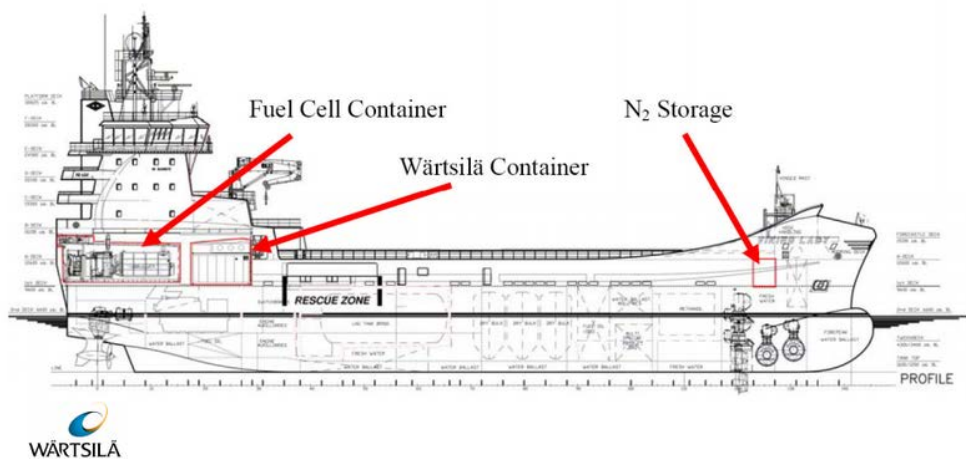


Figura 5.15.- Disposición de los elementos de la FC a bordo (Ovrum, 2012)..

El *Viking Lady* comenzó sus operaciones en el Mar del Norte en abril de 2009 y, en septiembre del mismo año, ya tenía el paquete de energía MCFC de 330 kW instalado. Después de las pruebas iniciales, el *Viking Lady* se convirtió en el primer buque para obtener la notación de clase FC-Safety. La instalación de células de combustible no está clasificada como alimentación principal o auxiliar; se considera como fuente de alimentación adicional.

Durante el primer año de funcionamiento, la pila de combustible no mostró signos de degradación. En enero de 2012, la pila de combustible se enfrió y se conserva para futuros proyectos de demostración.

A plena carga, las pilas de combustible producen electricidad con una eficiencia eléctrica



medida de 52,1% en base al poder calorífico inferior de GNL.

La tercera fase actual de este proyecto es integrar las células de combustible, los motores de gas y baterías en un sistema híbrido. El objetivo es mantener el barco completamente libre de emisiones en puerto.

#### **5.3.1.4. PROYECTO e4ships – FUEL CELLS IN MARINE APPLICATIONS**

Es un proyecto emblemático del Programa Nacional Alemán de Innovación (NIP) para el Hidrógeno y la Tecnología de Pilas de Combustible, y se centra en el suministro de energía a bordo, su seguridad y su aplicación. Consiste en un acuerdo marco que contempla diferentes sub-proyectos, denominados SchIBZ, Pa-X-ell y River Cell.

El **sub-proyecto SchIBZ** se centra en el desarrollo de un sistema de pila de combustible de alta temperatura a bordo de buques de pasaje y buques especiales. Tiene como objetivo desarrollar un FC-APU marino (Auxiliary Power Unit) para combustible diesel, un sistema híbrido. El programa SchIBZ se diferencia de otros proyectos piloto en buques en que utiliza un combustible que es conocido y de fácil acceso y tiene el mayor contenido de energía posible. El uso de hidrógeno puro no es viable en la actualidad, porque no hay un proceso aceptable disponible para almacenar el hidrógeno dentro de un volumen razonable.

Hay soluciones posibles con todas las configuraciones que usan electrolito de membrana, pero el coste es "inaceptablemente alto" para PEM, especialmente en comparación con SOFC. Es por eso que se ha decidido utilizar una configuración con SOFC, donde el reformador diesel actúa simultáneamente como una trampa de azufre de refuerzo.

Finalmente se ha desarrollado y construido para un buque oceánico una pila de combustible SOFC de alta temperatura que produce 100 kWel. Está alimentada por gasóleo con bajo punto de inflamación. Se instalará a lo largo de 2015.

Un segundo **sub-proyecto PA-X-ell**, estudia el uso de las pilas de combustible en buques de pasaje. Bajo la dirección de la gestión de Meyer Werft, un astillero con sede en Papenburg, Alemania, se está desarrollando un módulo de energía estándar de aplicación universal que

puede ser probado en modo de apoyo a bordo. Un primer módulo de una pila de combustible de alta temperatura con tecnología PEM se ha completado como un prototipo con una salida eléctrica de 20 kW. Se espera que una unidad de 100 a 150 kW esté disponible aproximadamente un año más tarde.

Desde mayo de 2014 está en operación una pila de combustible de 120 Kw de metanol (DMFC) en un contenedor con el equipamiento auxiliar.

El uso de energía será entonces el tema principal en una segunda fase de implementación. El objetivo es integrar una serie de módulos de generación de energía eléctrica para conseguir un nuevo concepto de alta eficiencia: la distribución de energía. Se está estudiando un módulo de energía que suministre energía eléctrica, calefacción, refrigeración y agua. El equipo está tratando de encontrar la configuración óptima del sistema para hacer el uso más eficiente posible de producción combinada de calor y electricidad.

Y por último, el tercer sub-proyecto denominado **River Cell** consiste en conseguir sistemas de pilas de combustible para buques que navegan en aguas interiores. Para ello se está trabajando en el diseño de un sistema híbrido compuesto por combustible diesel, pila de combustible y batería.

#### **5.3.1.5. ZEMSHIP (Zero Emission Ships)**

El 29 de agosto de 2008, se puso en servicio en el lago Alster, en Hamburgo el primer buque de pasaje comercial utilizando pilas de combustible. A partir de entonces, hasta 100 pasajeros pudieron disfrutar de su paseo en el lago interior de la ciudad y sus canales sin generar emisiones.

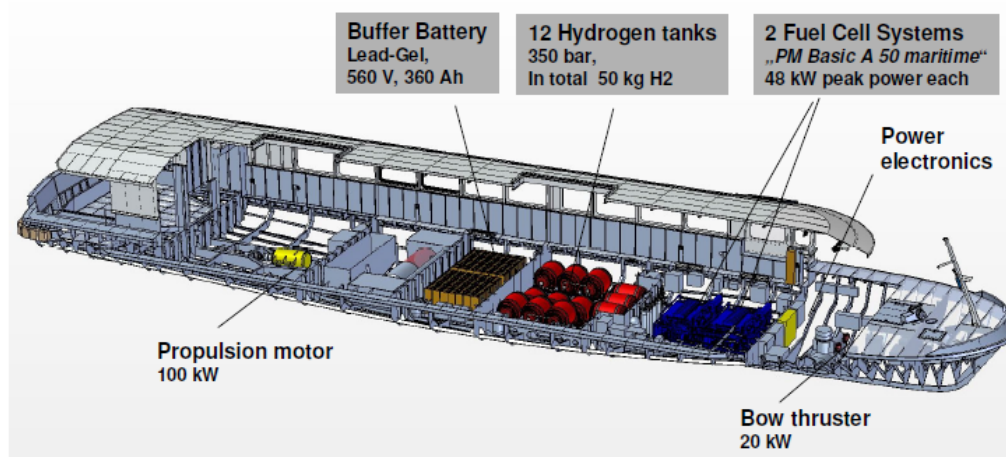


Figura 5.16.- Disposición de elementos de la FC a bordo (Mertens, 2010).

Zemships (Buques con Cero Emisiones) es un proyecto conjunto llevado a cabo por nueve socios y presidido por el Ministerio de Asuntos Urbanos y Medio Ambiente de la Ciudad Libre y Hanseática de Hamburgo. El presupuesto del proyecto Zemships, que se inició en el año 2006, asciende a 5,5 millones de euros. 2,4 millones de euros del presupuesto global han sido cofinanciados por la Unión Europea. La otra parte del presupuesto Zemships es aportado por sus socios.

El sistema de propulsión de pila de combustible híbrido de Zemships fue desarrollado por la empresa “Motor Proton”. Sus principales componentes son (Schneider and Dirk, 2010):

- Un sistema de pila de combustible PEMFC de 48 kW PM Basic A50 del fabricante Proton Motor.
- Botellas de hidrógeno a 350 bar para tres días de operación.
- Baterías como almacenamiento energético, para el almacenamiento intermedio de energía y para los picos de carga.
- Un Sistema de Gestión de la Energía y control de la pila de combustible para una operación óptima.

El grupo Linde ha construido y opera también la estación de servicio de hidrógeno FCS Alsterwasser. Esta estación puede ofrecer al buque hidrógeno gaseoso cada 2 ó 3 días. El relleno lleva alrededor de 12 minutos.

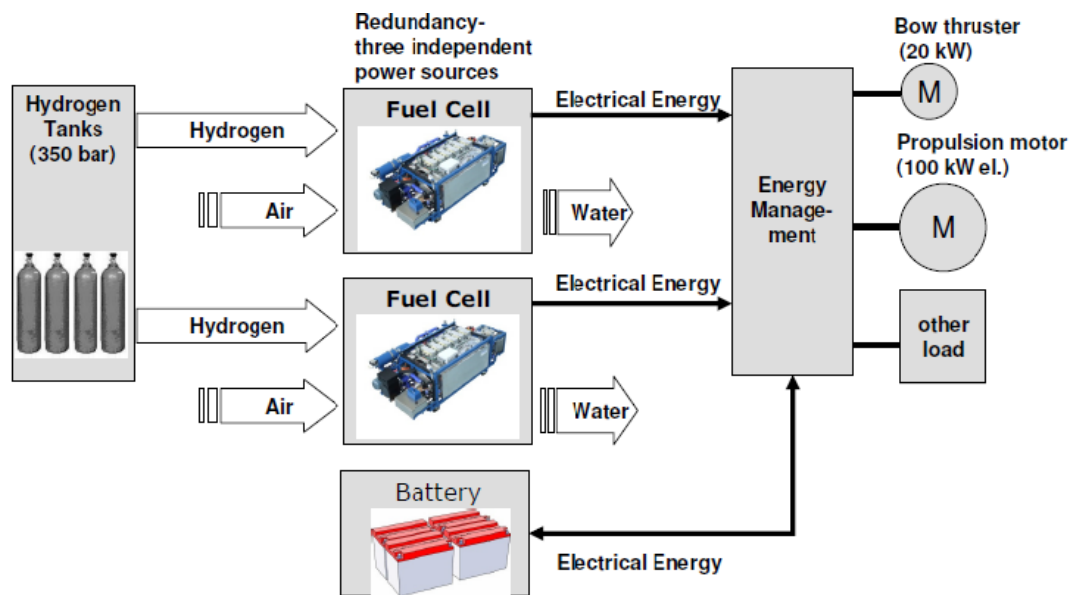


Figura 5.17.- Principio de operación del sistema de propulsión (Mertens, 2010).

### 5.3.1.6. Sistemas de pila de combustible para la Marina de los EEUU

La Oficina de Investigación Naval (Navy's Office of Naval Research - ONR) de la Marina de los Estados Unidos ha patrocinado un programa de Desarrollo de Tecnología Avanzada para demostrar la viabilidad de una pila de combustible de servicio en el buque (Ship Service Fuel Cell – SSFC) como generador eléctrico en medio marino. Bajo este programa, se desarrolla un generador de 625 kW de pila de combustible de carbonato fundido (MCFC), y un procesador de combustible de 500 Kw (Heinzel et al.), diseñado para aplicaciones de las pilas de combustible PEMFC. Ambos sistemas se centran en demostrar que un generador basado en pilas de combustible utilizando combustible con la denominación OTAN-F76, disponible en la cadena logística, produce energía con alta eficiencia de combustible, incluso con cargas parciales. Además, la ONR patrocina la investigación avanzada en reformadores y procesadores de combustible denso, tecnología de membrana de separación de hidrógeno y la mejora de los adsorbentes de azufre con el objetivo de aumentar la densidad energética del sistema.

El sistema se ha diseñado y evaluado para usar combustible OTAN F-76, con un contenido de azufre en peso menor del 1%, y JP5 (combustible de aeronaves embarcadas) con un contenido de azufre en peso menor de un 0,3%.

### 5.3.1.7. SUBMARINOS

#### 5.3.1.7.1. Clase 212A

En los años 70, el Ministerio de Defensa alemán había decidido que la solución más eficaz para cumplir los requisitos de propulsión en un submarino era la pila de combustible, por lo que se dispusieron a desarrollar un sistema de propulsión independiente del aire (AIP – Air Independent Propulsion).

Los requerimientos para un buque de superficie son totalmente diferentes a los de un submarino. En un submarino, la pila de combustible debe consumir oxígeno puro, mientras que en el buque de superficie se puede utilizar aire.

Los principales requerimientos exigibles a la propulsión del submarino son:

- Gran autonomía sumergido
- Baja detectabilidad (acústica/sonar, calor/IR)

Debido a las limitadas posibilidades de los submarinos convencionales para almacenar suficiente energía, normalmente operan en un rango del 3-5% de su capacidad nominal. La potencia del submarino se dimensiona para cumplir con la velocidad máxima en inmersión. La necesidad de cumplir con los dos requisitos, potencia baja durante mucho tiempo y picos de potencia cortos, puede hacer ventajosa la instalación de dos sistemas diferentes de propulsión. Estos sistemas adaptados se denominan “Sistemas híbridos”.

Se estudiaron varias posibilidades para la pila de combustible; PEMFC, AFC, PAFC y se decidió que la pila de combustible más adecuada para el submarino de la Clase 208 alemán era la PEMFC, en base a su baja temperatura de operación, corto periodo de arranque y flexibilidad en cuanto a potencia y dimensiones (modularidad).

Pero la tecnología no estaba madura y el proyecto se finalizó en 1979. Sin embargo el diseño conceptual del submarino estaba realizado y la especificación técnica de la pila también, gracias a la transferencia de tecnología de General Electric a Siemens.

En 1980 se comenzó el desarrollo de pilas de combustible para submarinos llevado a cabo por un consorcio formado por el astillero Howaldtswerke-Deutsche Werft (HDW), Ingenieurkontor Luebeck (IKL) y Ferrostaal. Debido a que la pila de polímero PEMFC estaba todavía en desarrollo, las primeras pruebas se realizaron con pilas alcalinas AFC ya que los dos tipos tienen rendimientos similares en aplicaciones submarinas. El sistema estaba compuesto por 16 módulos de 6,2 kW fabricados por Siemens.

Desde 1983 hasta 1985 se estuvo probando el sistema AFC de 100 kW en una instalación marina, más tarde en pruebas de mar a bordo del submarino U1 de la clase 205. Se comprobó la viabilidad del almacenamiento de hidrógeno y oxígeno a bordo, haciendo hincapié en la seguridad. Las pruebas finalizaron con éxito, por lo que la Marina alemana decidió ordenar la fase conceptual de la nueva Clase de submarinos 212A.

En 1980 el Ministerio de Defensa alemán había encargado finalmente el desarrollo de los módulos especiales PEMFC para el submarino por parte de Siemens. En la actualidad la Marina alemana cuenta con cinco submarinos de la Clase 212A, siendo el primero de ellos U-31 entregado en octubre de 2005. <http://www.marine.de/>

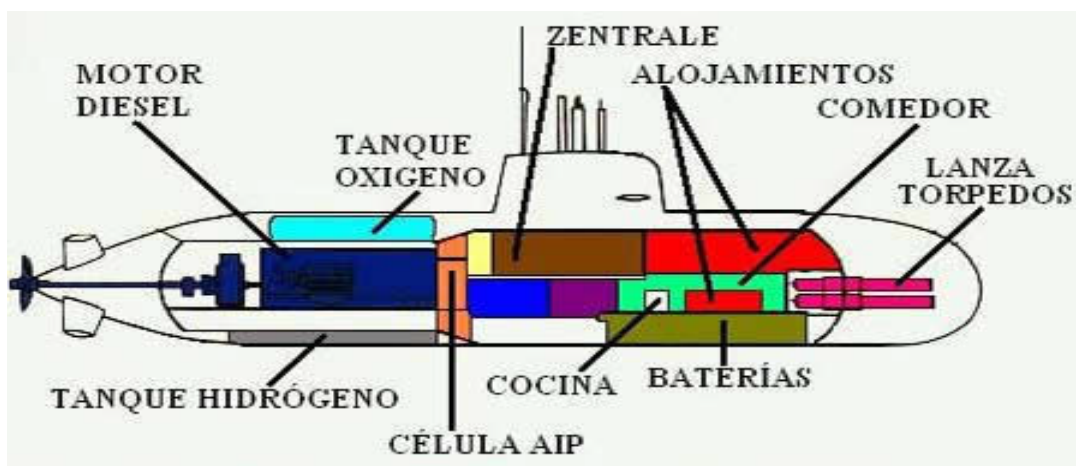


Figura 5.18.- Dibujo esquemático del submarino Clase 212A (Violat, 2012).

El sistema de pilas de combustible, basado en tecnología Siemens PEMFC, fue desarrollado por HDW con una potencia total de 303 kW. Por razones de seguridad, los módulos están protegidos por un contenedor a presión. El volumen libre del contenedor está lleno de gas inerte y monitorizado para detectar fugas.



Siemens ha desarrollado un módulo avanzado PEMFC de 120 kW basado en el módulo 30-50 kW de la Clase 212A. El módulo de 120 kW casi alcanza cuatro veces el rendimiento de su predecesor con aproximadamente el mismo peso y dimensiones. Dos de estos módulos 240 kW se utilizarán para actualizar la Clase 209 existente y la nueva Clase 214 derivada de la Clase 212A para exportación así como para la futura Clase 212B.

Hasta ahora, en todos los sistemas de pila de combustible en el submarino, el hidrógeno se almacenaba en hidruros almacenados en cilindros metálicos. El oxígeno se almacena líquido en tanques. Este oxígeno líquido (LOX) se almacena en tanques de doble pared con aislamiento al vacío.



Figure 5.19.- Tanque LOX en el submarino alemán 212 AIP. Fuente: (Lakeman, and Browning, 2004).

El sistema elegido para almacenar el hidrógeno consiste en el uso de hidruros metálicos. El hidrógeno es absorbido en la estructura mallada inter metálica. Hidruros metálicos de baja temperatura como las aleaciones de TiFe o TiMn pueden absorber hasta un 2% de hidrógeno en peso.

El almacenamiento de hidrógeno se debe mejorar, ya que el peso y también el coste de los cilindros de hidruros metálicos son elevados. Así pues, HDW ha comenzado a desarrollar un reformador de vapor de metanol. Mientras la energía volumétrica de hidrógeno y metanol están en el mismo rango, la energía en peso del metanol es mayor en un factor de 2,7 que la del

hidrógeno.

Se ha escogido el sistema de reformado por vapor porque presenta las siguientes ventajas en comparación con la oxidación parcial:

- Mayor producción de hidrógeno
- Menor demanda de oxígeno
- Menor generación de CO<sub>2</sub>.

#### **5.3.1.7.2. Submarino S80**

El proyecto español de submarinos Clase S-80 incluye un avanzado sistema de Propulsión independiente de Aire (PIA) basado en una Pila de combustible similar al sistema AIP que equipa los submarinos de diseño alemán Tipo 212 y Tipo 214.

En el diseño español de PIA, que fue desarrollado por la empresa Hynergreen Technologies S.A., se decidió operar una pila de combustible de 300 kW de salida fabricada por la empresa estadounidense UTC Power. La pila de combustible es alimentada por Hidrógeno, producido a partir de bio-etanol por una unidad llamada reformador. El otro consumo de la pila de combustible es oxígeno. La transformación electroquímica producida por la pila de combustible genera 300 kW de energía eléctrica y desecha agua que, junto con el subproducto de desecho del reformador, anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>), son expulsados discretamente del submarino (Álvarez and Medina, 2010)

#### Fases de desarrollo del PIA del S80

El componente principal del sistema de propulsión independiente del aire es la planta PIA propiamente dicha. Su proceso de investigación y desarrollo se programó, repartiéndose en tres fases claramente definidas y diferenciadas:

- **Primera**, un demostrador pequeño, pero completo, proporcionaría 10 kW de potencia.



Ya incluía todos los elementos necesarios al producto final, es decir, reformador de bioetanol, hidrógeno purificado y pila de combustible por membrana de intercambio de protones (PEMFC), con un sistema de control del conjunto. Esta fase se adjudicó a Greencell, mucho antes de cursar la orden de ejecución para los submarinos, y se completó a finales de junio de 2004 con resultados satisfactorios. Comportó el desarrollo de un catalizador específico para el reformado de bioetanol y un sistema de adecuación de la potencia obtenida al nivel de carga de baterías de la red a bordo.

- **Segunda**, destinada a obtener un prototipo terrestre (sin limitaciones decisivas en volumen y peso) que produjese 300 kW; también se simularían los requisitos para integrarlo en una instalación embarcada. Además de englobar todos los componentes, se optimizaba para su producción industrial. Por otra parte, se contemplaría y probaría el sistema de eliminación de CO<sub>2</sub>. Esta fase debió iniciarse en 2004 y tenía que haberse completado antes de acabar 2006. Se decidió entonces quién proporcionaría las pilas de combustible poliméricas: la firma norteamericana UTC Power, líder en el sector. Tras esa elección se reconoció que se lograban 320 kW, potencia superior a la demandada.
  
- La **Tercera Fase** consistía en su navalización con igual potencia, 300 kW, para obtener un sistema (planta + auxiliares) tan compacto como para embarcarlo en la sección 3 de un S-80, esto es, dentro de un cilindro de 7,89 m de largo por 6,75 m de diámetro interno con dos niveles. Las pruebas debían hacerlo funcionar alrededor de un año dentro de dicha sección 3 del S81 Isaac Peral, hasta lograr un resultado apto para producirse en serie.

Actualmente se encuentra en fase de producción sin una solución en firme para la propulsión PIA.

En la tabla 5.9 se indica un resumen del uso de las pilas de combustible en buques y submarinos visto en este párrafo.

BUQUE	TIPO PILA	POTENCIA	COMBUST	FUNCIÓN
US Vindicator	MCFC	625 Kw x4	F-76	Propulsión + Generac. Electr
METHAPU MV Undine	SOFC	20 kW	Metanol	Generac. Electr.
FELLOW SHIP Viking Lady	MCFC	330 kW	GNL	Propulsión + Generac. Electr.
e4ships SchIBz	SOFC	100 kW	Gasóleo	Generac. Electr.
e4ships PA-X-ell	PEMFC/ DMFC	120 kW	Metanol	Generac. Electr.
ZEMSHIP	PEMFC	48 kW	50 kg de H <sub>2</sub> a 350 bar	Propulsión
US NAVY	MCFC	625 kW	F76-JP5	Generac. Electr.
SUBM. 212A	PEMFC	303 kW	H2/Metanol	Propulsión
SUBM. S80	PEMFC	300 kW	Bioetanol	Propulsión

Tabla 5.9.- Resumen de instalaciones de pilas de combustible marinas. Elaboración propia

### 5.3.2. Consideraciones sobre la instalación de pilas de combustible en buques

#### 5.3.2.1. Elección de la pila

Para escoger la pila más adecuada, hay que tener en cuenta en cada una de ellas las características que pueden servir para su uso en buques:

- PEMFC. Opera a baja temperatura, por debajo de 100°C, lo que permite un arranque rápido. Es muy sensible al envenenamiento por monóxido de carbono y necesita costosos catalizadores de platino. Su aplicación se centra en el transporte (automóvil) y aplicaciones comerciales donde se demanden sus nulas emisiones, alta densidad de potencia y rápido arranque. También se usa en submarinos.
- AFC. Su rango de temperatura de funcionamiento es de 50 a 250°C. Operando a baja temperatura, la pila se caracteriza por un rápido arranque. El electrolito KOH es muy sensible a la contaminación por CO<sub>2</sub>, que tiene que eliminarse del aire y requiere el uso de hidrógeno con un elevado grado de pureza. Suele utilizarse en aplicaciones espaciales y portátiles.

- PAFC. El sistema funciona en un rango de temperaturas de 50 a 250°C. Usa hidrógeno puro como combustible. Necesita platino como electro catalizador en el cátodo y en el ánodo.
- MCFC. Opera a muy alta temperatura, con un rango entre 600 y 700°C. No necesita catalizadores de platino. Para la operación a alta temperatura, la pila MCFC puede reformar los hidrocarburos que se usen como combustible. Tiene un arranque lento. El foco de utilización de las pilas MCFC han sido grandes aplicaciones estacionarias, sin embargo este sistema es susceptible de usarse en aplicaciones navales, donde su gran tamaño, peso y lento arranque no son un problema irresoluble.
- SOFC. Son pilas que operan a muy altas temperaturas, en un rango de 600°C-1000°C. Tienen un gran rendimiento normalmente entre el 40% y el 60%, que puede alcanzar el 70 u 80% si se integran con una turbina de gas. El CO y algunos hidrocarburos pueden utilizarse directamente como combustible. Altas temperaturas de funcionamiento, arranque lento, coste alto y corrosión de los componentes de la pila son algunos de sus inconvenientes. Estos factores limitan la vida de la pila y su densidad de potencia. Es por lo que se usan para unidades auxiliares de potencia, media y gran generación de potencia.
- DMFC. Operan entre 50°C y 120°C, con un rendimiento de hasta un 40%. Como líquido, el metanol puede integrarse más fácilmente en los sistemas de distribución. Los electrodos requieren una gran cantidad de platino. Gracias a su gran densidad de potencia y manejo seguro es una excelente candidata para aplicaciones de pequeño y medio tamaño, como teléfonos móviles y otros productos de consumo e incluso automóviles.

Puede observarse que excepto en los submarinos, en los buques de superficie se utilizan pilas de alta temperatura cuando se demandan potencias altas, ya que son las que ofrecen mayores potencias.

Mientras que Europa y Canadá en general, han considerado PEMFC con sistemas opcionales de

reformado de gasóleo como la opción más favorable, el trabajo en los EE.UU. se ha concentrado en la tecnología MCFC de la compañía Fuel Cell Energy. Sin embargo, la tecnología MCFC está ganando más popularidad en Europa desde que la compañía italiana Ansaldo se interesó en esta aplicación. Hasta la fecha ningún trabajo sustancial ha investigado el uso de pilas SOFC para la generación de energía en los buques. Sin embargo, esto no significa que la tecnología no sea adecuada para esta aplicación. Simplemente refleja el hecho de que las pilas SOFC están en una etapa de desarrollo más temprano que otras tecnologías de pila de combustible y por lo tanto la investigación todavía se concentra en el desarrollo y diseño de sistemas para aplicaciones más principales. Éstas consisten principalmente en la generación de energía estacionaria. Desde un puro punto de vista de la tecnología, la pila SOFC tiene que ser tan adecuada para aplicaciones marinas como la MCFC.

### **5.3.2.2. Reformador o Procesador de combustible**

Con la excepción de la pila de combustible alcalina, que debe usar hidrógeno puro, todas las demás pueden usar un combustible reformado. El reformado es un proceso endotérmico que produce hidrógeno para ser consumido en los demás tipos de pilas de combustible.

El procesador de combustible o reformador desarrolla dos importantes funciones. Una es convertir el stock de combustible en gas rico en hidrógeno para usarse en la pila de combustible. Para minimizar la contaminación de los electrodos de la pila, se elimina el azufre y el monóxido de carbono por medio de desulfurizadores y reductores que transforman el CO en CO<sub>2</sub>. El vapor de agua producido en el proceso de reformado se elimina también del gas rico en hidrógeno antes de introducirse en la pila. El proceso del combustible requiere diferentes tecnologías para cada combustible. Debido a que no hay energía o calor disponible de la pila de combustible cuando se va a arrancar inicialmente, se necesita una fuente de energía adicional para arrancar el procesador de combustible y la pila. Esta fuente de energía tiene que ser capaz de generar vapor para el reformador y precalentar el stock de combustible. Para grandes sistemas, a veces se necesitan periodos de arranque de varias horas. Éste es un factor que puede afectar al uso de las pilas de combustible en algunos tipos de buques.

### **5.3.2.3. Acondicionador de potencia**

El acondicionador de potencia recibe electricidad de la pila de combustible y la convierte en la que se especifique para la salida. Las pilas de combustible producen corriente continua (CC); si la aplicación usa corriente CC, ésta se usa tal como viene de la pila. Si se necesita corriente alterna (CA), se añade un inversor al acondicionador de potencia. Esta conversión tiene aproximadamente un 90% de eficacia.

### **5.3.2.4. El controlador**

El controlador de la pila de combustible tiene determinadas funciones. Debe controlar la energía suplementaria durante la fase de arranque, el enfriamiento de la pila y el flujo de gas durante el funcionamiento y las operaciones de apagado. Se utilizan multitud de sensores de temperatura, flujo de gas, etc.

### **5.3.2.5. Arranque y respuesta a cambios de régimen**

La respuesta al arranque es especialmente importante si el sistema se requiere para aplicaciones de emergencia o carga instantánea a partir de un arranque en frío. Las pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) deben estar a una temperatura de al menos 538°C, de modo que la mezcla electroquímica de carbonato se active.

Para la puesta en marcha desde la situación de apagado total, las pilas MCFC se pueden calentar hasta la temperatura operativa mediante el uso de unidades auxiliares de potencia (APU o turbinas de gas pequeñas) con el combustible libre de azufre. La temperatura de los gases efluentes de estos dispositivos APU pueden alcanzar 815°C. Las APU no son difíciles de encontrar, ya que se utilizan para iniciar arranque en aviones militares y helicópteros.

Los tiempos actuales de puesta en marcha de los sistemas basados en SOFC son del orden de 10 horas (Bourne et al., 2001). Se puede suponer que se requieren tiempos similares de arranque para sistemas MCFC.

Las pilas de células de combustible de carbonato fundido se adaptan bien a los cambios de

carga. El factor limitante más probable es la respuesta que limita el inversor de corriente alterna a los cambios de carga de servicio del buque y la respuesta a la inercia mecánica de la hélice de los barcos.

El principal problema para los sistemas basados en PEMFC es conseguir que el procesador de combustible alcance su temperatura. La temperatura de trabajo superior de un procesador de combustible para una Sistema PEMFC está alrededor de los 500°C (Bourne et al., 2001).

En la figura 5.20 se traza el comportamiento ante un cambio de régimen en una pila MCFC.

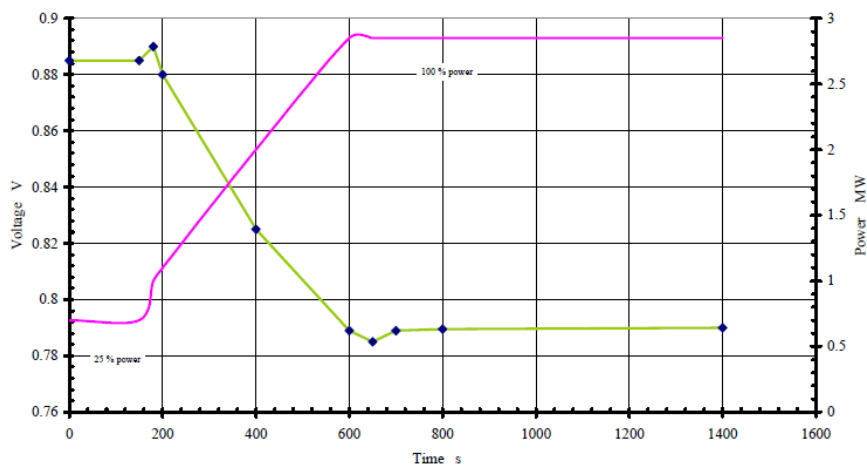


Figure 5.20.- Tiempo de carga y descarga para una pila MCFC de 2,85 MW (Bourne et al., 2001).

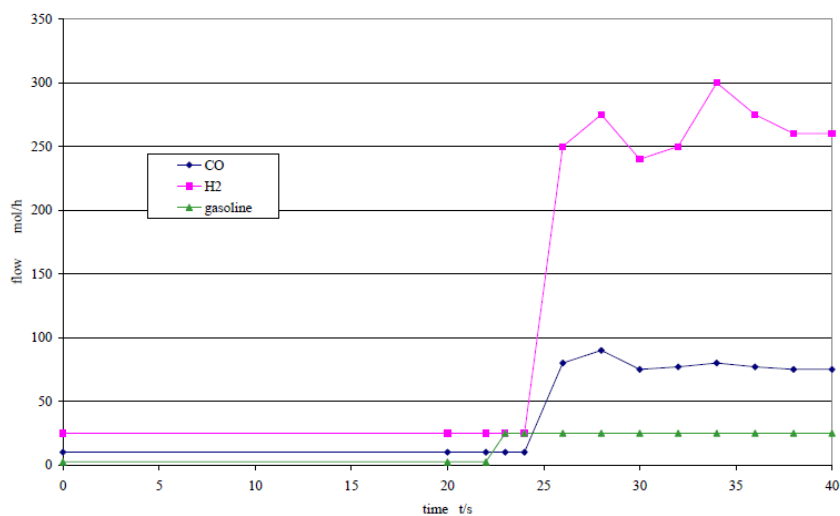


Figure 5.21.- Carga seguida de un reformador autotérmico, cambio de demanda desde 1 kW<sub>e</sub> a 10 kW<sub>e</sub> (Bourne et al., 2001)

Cuando se utiliza un reformador externo en el sistema, el reformado del combustible puede ser el proceso más lento en la planta de energía. Este es el caso de las pilas PEMFC cuando no utilizan hidrógeno puro; por lo tanto, podría ser suficiente investigar el comportamiento dinámico del reformador. En la Figura 5.21 se representa gráficamente la respuesta a cambios de carga de un reformador. Este reformador fue desarrollado para aplicaciones de automóviles. Se aplicó al sistema un incremento de 1 a 10 kWe. Los flujos de aire, vapor y gasolina se incrementaron al mismo tiempo. Por lo tanto, la proporción aire a combustible y la de vapor a carbono se mantuvieron constantes. Las concentraciones de hidrógeno y monóxido de carbono se midieron en línea, así como el flujo de masa de los productos. Incluso sin la optimización del proceso, como la adaptación de la relación aire-combustible, el tiempo de respuesta fue más rápido que 2 segundos (Bourne et al., 2001).

En las pilas de alta temperatura, durante el arranque, el calentamiento se lleva a cabo por quemadores, que funcionan con hidrocarburo. Este quemador calienta el aire de proceso que a su vez calienta las pilas de células de combustible. Durante la fase de calentamiento, el sistema se llena de nitrógeno. El nitrógeno se hace circular a través de los canales y ánodos de la pila.

#### **5.3.2.6. Elección del combustible para la pila de combustible**

El tipo de combustible reduce la lista de tipos de pila candidatas. Esto es así porque la temperatura de funcionamiento de las pilas PAFCs es demasiado baja para producir ya sea el calor necesario para el reformado externo del combustible, ya sea la proporción de vapor-carbono necesaria para el reformado de combustible multi-carbono tipo diesel, sin quemar parte del combustible para producir el calor necesario. La quema de combustible para este propósito crea NOx y reduce la eficiencia de conversión de energía.

La eficiencia energética y el consumo específico de combustible afectan negativamente a la PAFC, dejando sólo los tipos de pila MCFC y SOFC como serios contendientes. (Kumm and Lisle, 1997).

El procesamiento de combustible para la célula de combustible de alta temperatura se considera que es menos problemático que para las células de combustible de baja temperatura. Las pilas de

combustible de alta temperatura son mucho más resistentes a las impurezas, como el azufre y la deposición de carbono.

El tipo de reformador de combustible, ya sea externo o interno, es el siguiente criterio. El reformador de combustible externo ha sido elegido por muchas empresas de desarrollo MCFC en Japón y Europa y por la firma estadounidense MC Power, Inc. Para el reformado exterior, debe haber superficies de transferencia de calor en la pila de células de combustible y en los conductos sobre el reformador. Además, el reformado debe ser canalizado de nuevo a la pila para alimentar a los ánodos. Todos estos pasos complican el sistema, su volumen y peso. Para una instalación eléctrica con base en tierra, esto puede ser aceptable.

El uso de un reformador externo para la reacción endotérmica es menos eficiente que realizando el mismo proceso internamente en una pila de carbonato fundido MCFC. La gran ventaja de las pilas de combustible de carbonato fundido MCFC es que pueden reformar internamente gasóleo desulfurado eficazmente a 649°C. El calor residual es de alta calidad y se puede utilizar para producir más energía eléctrica o para otros fines, como la calefacción o el evaporador. Las pilas de óxido sólido SOFC, que operan a 982°C, tienen las mismas ventajas del reformado interno que las pilas de carbonato fundido MCFC, pero están más lejos de producirse, aunque se estima para un futuro cercano. Siguen siendo más caras, debido al mayor coste de los materiales y porque todavía no se han construido instalaciones de alta potencia (Megavatios). La pila de carbonato fundido MCFC tiene una eficacia demostrada, sin usar el calor residual del 55%.

La evaluación que la empresa Artic Energies Ltd. (AEL) hizo del reformador interno de combustible desarrollado por Energy Research Corporation's (ERC) en una pila de combustible directa MCFC, sugiere que esta técnica no sólo es menos complicada, sino que conserva el volumen y el peso de la pila, además de ser menos costosa (Kumm and Lisle, 1997).

Por lo analizado, la evaluación se reduce a una elección entre MCFCs y SOFC (en la que también se puede reformar internamente combustible tipo de gasóleo). El mayor coste de la pila SOFC, con una temperatura de funcionamiento sustancialmente mayor, necesita ser compensado con algún beneficio mayor que, como una mayor eficiencia energética, reduciría el consumo específico y por lo tanto el coste de combustible. Por ahora, no parece haber ninguna mejora en



este aspecto en las pilas SOFC. De hecho, algunos observadores estiman que las pilas SOFCs consumen más combustible que las MCFCs.

Así, a partir del análisis anterior, en principio la mejor opción es la pila MCFC, diseñada con reforma interna de combustible.

#### **5.3.2.6.1. Especificación de combustible**

Los combustibles sin azufre (en orden descendente en la tabla) son hidrógeno puro, sólo para las pilas de combustible alcalinas AFC, hidrógeno o metanol para la PEMFC, hidrógeno, metanol, gas natural y gasóleo sin azufre para las de ácido fosfórico PAFC, súper ácidas y MCFC. La relativa tolerancia al azufre de las pilas de temperatura muy alta SOFC hace que sea el único tipo que podría ser capaz de utilizar gasóleo marino con azufre, JP5 o JP8. Sin embargo, el uso de combustible con contenido en azufre implica producir contaminación de SO<sub>x</sub> en el aire a través de la exhaustación. Por lo tanto, para eliminar SO<sub>x</sub> de la contaminación atmosférica, la respuesta obvia es eliminar el azufre del combustible. Esta etapa de eliminación de azufre es un proceso en la refinería de petróleo relativamente rutinario. Ahí es donde se debe hacer y es donde se está haciendo.

El gasóleo es el combustible preferido por cuestiones de logística, tiene todas las características deseadas, tales como un alto calor específico, punto de inflamación alto, viscosidad adecuada y facilidad de uso en muchas de las instalaciones existentes. La producción de gasóleo con contenidos cada vez más bajos de azufre es una realidad que la Organización Marítima Internacional (OMI) está imponiendo, por lo que no es una exigencia difícil de cumplir.

La OMI regula estrictamente el uso de los combustibles permitidos para el transporte marítimo. En general solamente se permiten combustibles con un punto de inflamación superior a 60°C. Combustibles con un punto de inflamación inferior requieren medidas especiales con respecto a su manejo, almacenamiento, y dispositivos de seguridad.

#### **5.3.2.6.2. Interfaces para el tratamiento de combustible**

Los resultados del programa de pruebas AEL realizado para la Marina de los EE.UU.

confirmaron que las pilas MCFC de carbonato son capaces de utilizar una amplia variedad de combustibles carbonosos, libres de azufre (desde gas natural a gasóleo sin azufre). Esto se logra con una mínima reducción en la eficiencia térmica, al cambiar entre los diferentes combustibles. Esto significa que las MCFC tienen una capacidad multi-combustible probada.

#### **5.3.2.6.3. Módulo del sistema de tratamiento de combustible**

En la pila MCFC, el reformado interno es el aspecto más importante de la pila de combustible. La integración térmica es el medio más eficaz para producir hidrógeno, así como para calentar y enfriar la pila de células de combustible. Este proceso reduce significativamente la complejidad del reformado del combustible, la refrigeración y el control de los subsistemas. La seguridad global del sistema se mejora porque no se requieren "corrientes de hidrógeno". La reforma de vapor se produce "in situ" en la pila, donde luego el hidrógeno se consume electroquímicamente. La reacción electroquímica de la célula, en efecto, "tira" del hidrógeno necesario del reformador en función de la demanda eléctrica. El calor incluido en el proceso es un factor secundario debido a que la corriente de aire y de alimentación de oxidante de refrigeración es la misma, de modo que a medida que se suministra la demanda de oxidante también se suministra la de enfriamiento. De esta forma, más calor residual está disponible para las necesidades de servicio barco.

#### **5.3.2.7. Método de enfriamiento y calor residual**

En las pilas de combustible tiene lugar una reacción exotérmica que requiere gestión térmica. Los métodos de refrigeración utilizados en las pilas de combustible pueden ser líquidos o gaseosos. Sin embargo, el líquido no debe conducir la electricidad. Esto normalmente significa agua dulce desmineralizada o un líquido dieléctrico como el aceite mineral. En el caso de agua desmineralizada el refrigerante es más difícil de controlar ya que las temperaturas se acercan a los 100°C, con el refrigerante en fase líquida y gaseosa. Así, el uso de gas para el enfriamiento, normalmente aire, es común y ofrece un menor peso del sistema, ninguna fuga de líquido y la facilidad de montaje de las células de las pilas de combustible.

Una recuperación de calor directa y simple consistiría en transformar el calor residual en

electricidad de corriente continua mediante una serie de módulos termoeléctricos de efecto Peltier colocados en los colectores de escape. Una manera más convencional de aprovechar ese calor sería usando un fluido de trabajo de vapor y un generador de turbina de gas, para producir electricidad de CA o CC.

### 5.3.2.7.1. Interfaces de tratamiento de aire

La tasa de consumo de oxígeno del ambiente varía en función de la carga y de la demanda de enfriamiento. Por ejemplo una pila de 215 kW nominal al ralentí requerirá  $0,566 \text{ m}^3/\text{min}$  y con carga completa requerirá del orden de  $11,89 \text{ m}^3/\text{min}$  para la mezcla de oxidante y aire de refrigeración. El aire ambiente del exterior del espacio en una emergencia o normalmente a partir de las tomas debe ser precalentado en el camino hacia y dentro de los módulos antes de la introducción al colector de cátodo de una celda de combustible.

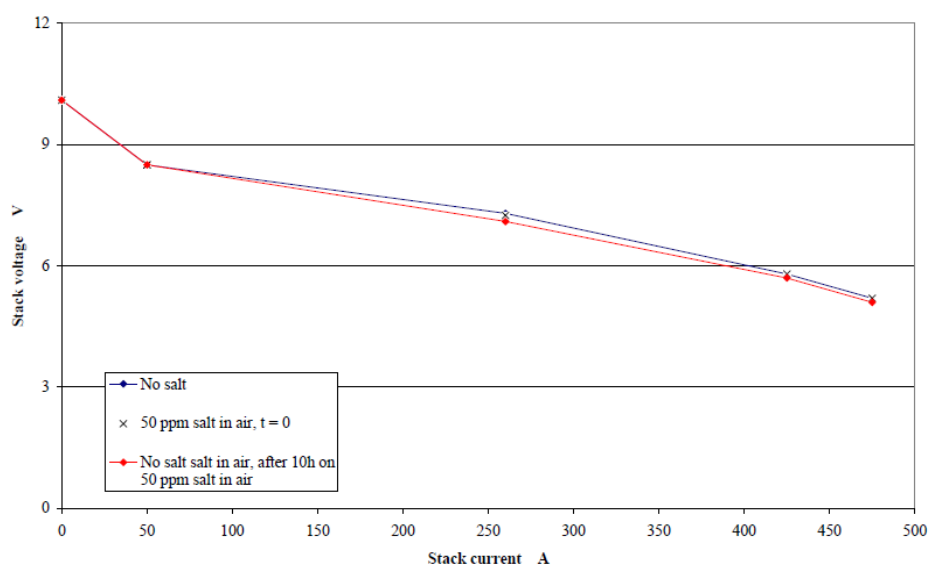


Figura 5.22- Curva Voltaje-Intensidad de pila con diferentes condiciones de aire (Bourne et al., 2001).

Una de las principales preocupaciones está relacionada con la posible pérdida de rendimiento al utilizar aire con contenido de sal. En este sentido, la compañía Ballard realizó una serie de ensayos de aire con sal, conteniendo 50 ppm de sal en aire en 10 pilas tipo PEM. Las pruebas durante 10 horas no revelaron ningún efecto adverso sobre su desempeño, lo que sugiere que no se necesitan filtros para sales o ni se requerirán persianas. La Figura 5.22 muestra 3 curvas Voltaje - Intensidad de una pila formada por 10 células de una sola pila PEMFC operados con

aire en diferentes condiciones de entrada. El rendimiento de la pila antes de la exposición a la sal se marca como "no salt". La curva V-I con 50 ppm de sal en el aire es casi idéntica a la que no tiene sal. Es obvio que no hay pérdida inmediata de energía debido a la introducción de la sal. La pila se hizo funcionar 10 horas bajo esta condición y no mostró casi degradación. El contenido de sal se reduce a cero después de 10 horas; la curva V-I muestra muy poca pérdida de rendimiento.

#### **5.3.2.7.2. Sistema de exhaustación**

Alrededor de un 30% del calor disponible en el combustible se convertirá en calor residual. La recuperación de este calor para calefacción y producción de agua destilada se consigue utilizando un intercambiador de calor aire-aire en la corriente de gas de escape del cátodo.

#### **5.3.2.8. Producción de agua**

Todas las células de combustible producen agua dulce. En las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones PEMFC y en las alcalinas (AFC), el agua producida es líquida. En todos los otros tipos de pila de combustible, el agua producida será en forma de vapor. El calor transportado en el vapor sobrecalentado a partir de los dos tipos de células de combustible de alta temperatura (carbonato fundido MCFC y de óxido sólido SOFC) se puede utilizar para operar otros sistemas auxiliares o producir más electricidad. Una vez que el vapor se condensa, el agua potable está disponible para el consumo. Cantidades significativas de nitrógeno y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) están presentes en la corriente de escape de los cátodos de pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC).

##### **5.3.2.8.1. Interfaces para el tratamiento de agua**

El sistema de producción de agua es un condensador en el que se enfría el gas de escape del cátodo por debajo de la temperatura de condensación del agua. El agua resultante debe ser tratada con ozono, bromo o cloro antes de su almacenamiento en el tanque almacén de agua.

La producción de agua de la reacción electroquímica de las células de combustible "es a razón de aproximadamente un galón (3,78 l) de agua pura por galón de combustible consumido". Esta

agua es de alta calidad y se añade al calor residual que puede ser utilizado para aumentar la capacidad del evaporador, si es que éste es el sistema de a bordo de producción de agua dulce.

### **5.3.2.9 Vida de servicio del módulo**

Tanto en la referencia (Kumm and Lisle, 1997) como en la (Aldaz, 1991) se establece una vida o tiempo medio entre fallos (MTBF) de 40.000 horas para la pila MCFC y al cabo de 30 años un descenso en la potencia de un 10%. Ahora bien, el diseño del sistema debe permitir el cambio de la pila del módulo aproximadamente cada 5 años, mientras que el resto del módulo suele tener una vida de 20 años (DNV, 2012).

Es de esperar que los requisitos de mantenimiento se vayan a reducir sustancialmente en comparación con los de un generador diesel convencional, ya que no tiene partes móviles. En primer lugar, hay que considerar los elementos que permanecerán igual. El sistema de suministro y manipulación de combustible permanece esencialmente sin cambios. Como todos los combustibles se almacenan en tanques del buque ya existentes, no hace falta probar ni modificar nada. La distribución y control eléctrico seguirá siendo el mismo. El mantenimiento del inversor será bajo, debido a las temperaturas y refrigeración por aire; sólo se requiere anualmente limpieza y ajuste. El tiempo empleado es similar al del mantenimiento normal para un generador diesel eléctrico, que requiere limpieza anual. Los módulos de DFC requieren inspección anual y limpieza.

El mantenimiento mayor es la renovación de la pila DFC a las 40.000 horas o instalar módulos de nuevo diseño en su lugar. Esto se logra utilizando un método de sustitución similar al usado por los fabricantes de turbinas de gas, disponiendo una ruta de desmontaje. La pila de DFC se sustituye con una pila nueva o reconstruida de un grupo rotativo mantenido por el fabricante. Esto reduce el tiempo de inactividad y los costes, al permitir que los expertos de la fábrica refresquen y renueven el electrolito mientras reutilizan o reciclan el hardware antiguo. Es de esperar que, al no tener las pilas de combustible en movimiento, el mantenimiento sea más simple.

### 5.3.3. Impacto en los sistemas del buque

Para analizar el impacto de la sustitución de un sistema de propulsión y auxiliar diesel por uno de pilas de combustible, se van a utilizar los datos y conclusiones de un estudio llevado a cabo por el Servicio de Guardacostas de los EE.UU. U.S. Coast Guard (USCG) sobre el buque Vindicator (Kumm and Lisle, 1997) y (Karni and Fontneau, 1999). Vindicator es un buque monocasco de la clase T-AGOS de 68,27 m de eslora con propulsión diesel-eléctrica producida por cuatro diesel-generadores Caterpillar con dos motores eléctricos de corriente continua (CC) de 800 hp cada uno, que producen en total 1.194 kW (1,2 MW). El USCG seleccionó este buque como candidato para desarrollar y demostrar la viabilidad de utilizar la energía producida por las pilas de combustible en buques. Las limitaciones de espacio y peso y los requerimientos operacionales descubiertos durante el estudio serán aplicados a otras instalaciones navales. Se sustituyeron los cuatro diesel generadores de 600 kW cada uno, con una potencia total de 2,4 MW por 4 pilas de combustible de 625 kW cada una, produciendo un total de 2,5 MW. Se desarrolló el esquema de diseño de cada una de las pilas MCFC de 625 kW.

Se llegó a varias conclusiones. Los módulos propuestos de pila de combustible eran compatibles con las interfaces hasta entonces existentes en el buque, con algunas pocas modificaciones menores. Los módulos de las pilas de combustible eran sustancialmente más grandes que los diésel generadores a los que sustituyeron, por lo que necesitaron la eliminación de parte del forro del costado de la zona alrededor de la cámara de los diésel generadores (Kumm and Lisle, 1997).

El sistema de tratamiento de aire, exhaustación y distribución de combustible existente podía ser reutilizado. El rendimiento del buque en cuanto a estabilidad y comportamiento en la mar no cambiaba, y había algunos cambios menores en maniobrabilidad.

Se quitaron los 4 diesel-generadores y todas las planchas de aislamiento que no eran necesarias para la pila de combustible. Tras diversos estudios sobre la disposición de las pilas, se dispusieron 4 módulos en el espacio dejado por los diésel-generadores, según las figuras 5.23, 5.24 y 5.25. En las figuras 5.23, 5.24 y 5.25 se puede observar la disposición original de los diesel generadores.

Las características del sistema inicial de los diesel generadores eran:

- 4 generadores diésel eléctricos, sobrealimentados y con enfriamiento posterior Caterpillar D398, que producían CA trifásica a 60 Hz y 600kW; es decir, una potencia total de  $4 \times 600 = 2,4$  MW. Posteriormente se rectificó a CC con un banco de rectificadores.
- Dos motores eléctricos propulsores de corriente continua 800 hp 750 V cc, que desarrollaban una potencia de  $2 \times 800 = 1.600$  hp =  $0,746 \times 1.600 = 1.194$  kW ó 1,2 MW
- Teníamos 1,2 MW para propulsión + 0,400 MW para servicios auxiliares = 1,6 MW
- Para el perfil operativo considerado, el consumo específico (BSFC) de los diésel generadores, era de 0,377 kg/kWh con un rendimiento del 33%.

El sistema de pilas de combustible consta de 4 módulos de pilas MCFC.

- 4 módulos de pilas de combustible de 625 kW cada uno, con una potencia total de  $4 \times 625 = 2,5$  MW.

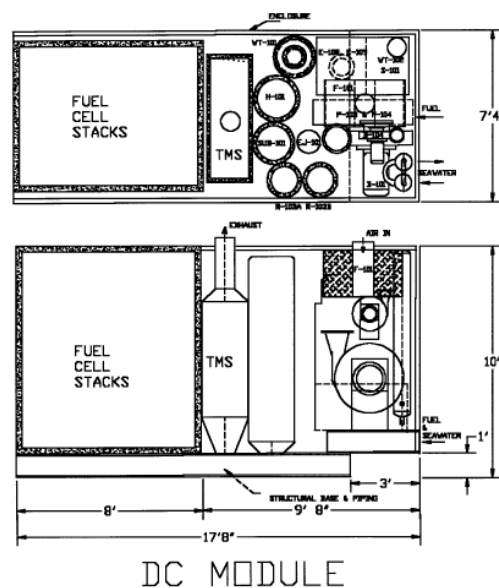


Figura 5.23.- Planta y alzado del módulo MCFC (Karni and Fontneau, 1999).

La configuración de la planta de potencia incluye un módulo cerrado, aislado y montado sobre raíles que también albergan la pila de combustible y el equipamiento de proceso. El módulo tiene una longitud de 5,385 m de largo, 2,235 m de ancho y 3,048 m de alto.

La planta de energía también incluye tres unidades de equipo eléctrico que pueden estar situadas fuera del módulo. Los elementos del equipo eléctrico que pueden disponerse por separado son: el sistema de acondicionamiento de potencia de corriente continua a corriente alterna (PCS), el centro de control del motor (MCC), y la interfaz CRT para la operación y el seguimiento.

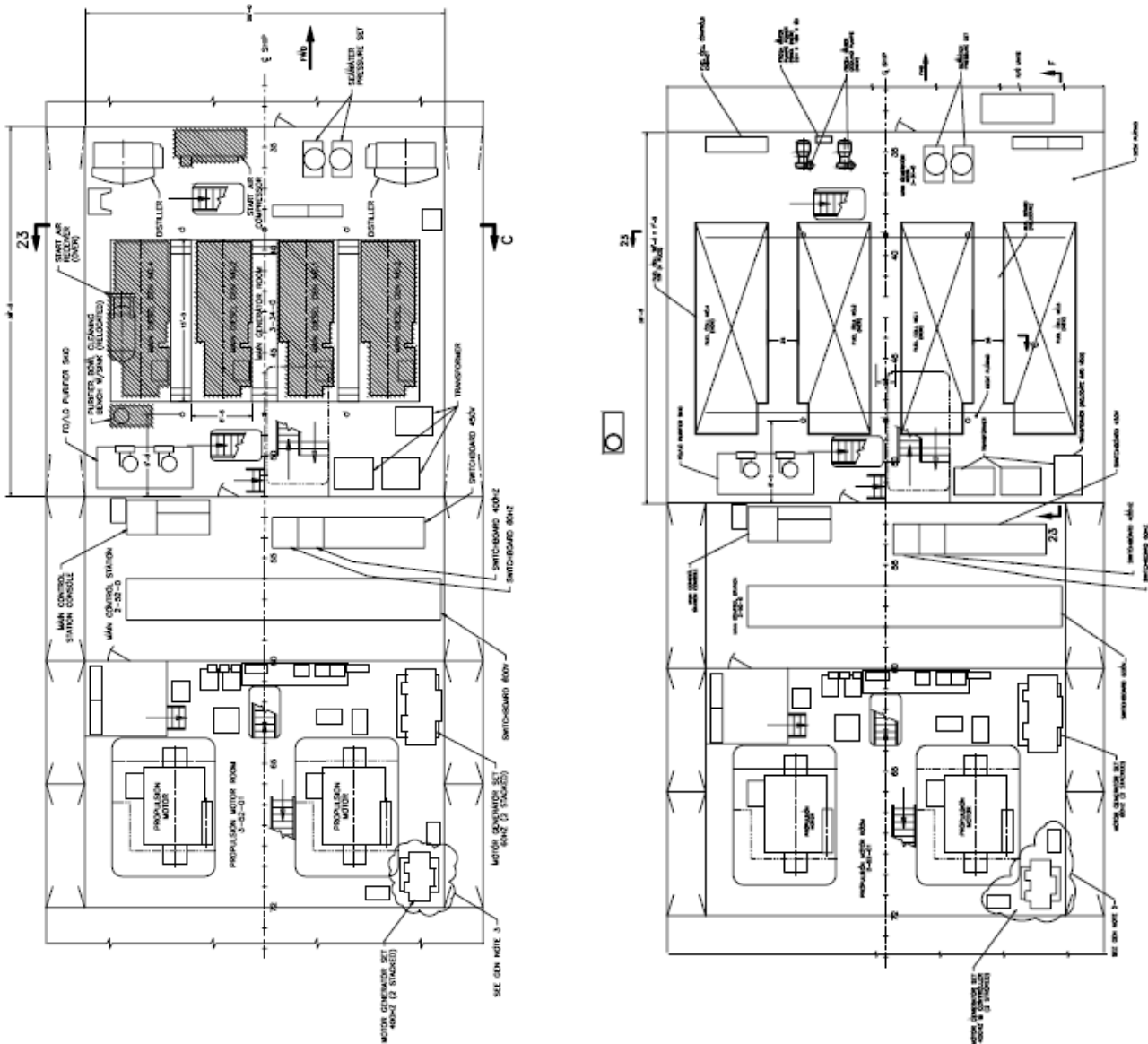


Figura 5.24.- Disposición de los diésel generadores vs disposición de los 4 módulos MCFC en piso superior de cámara de máquinas (Karni and Fontneau, 1999).



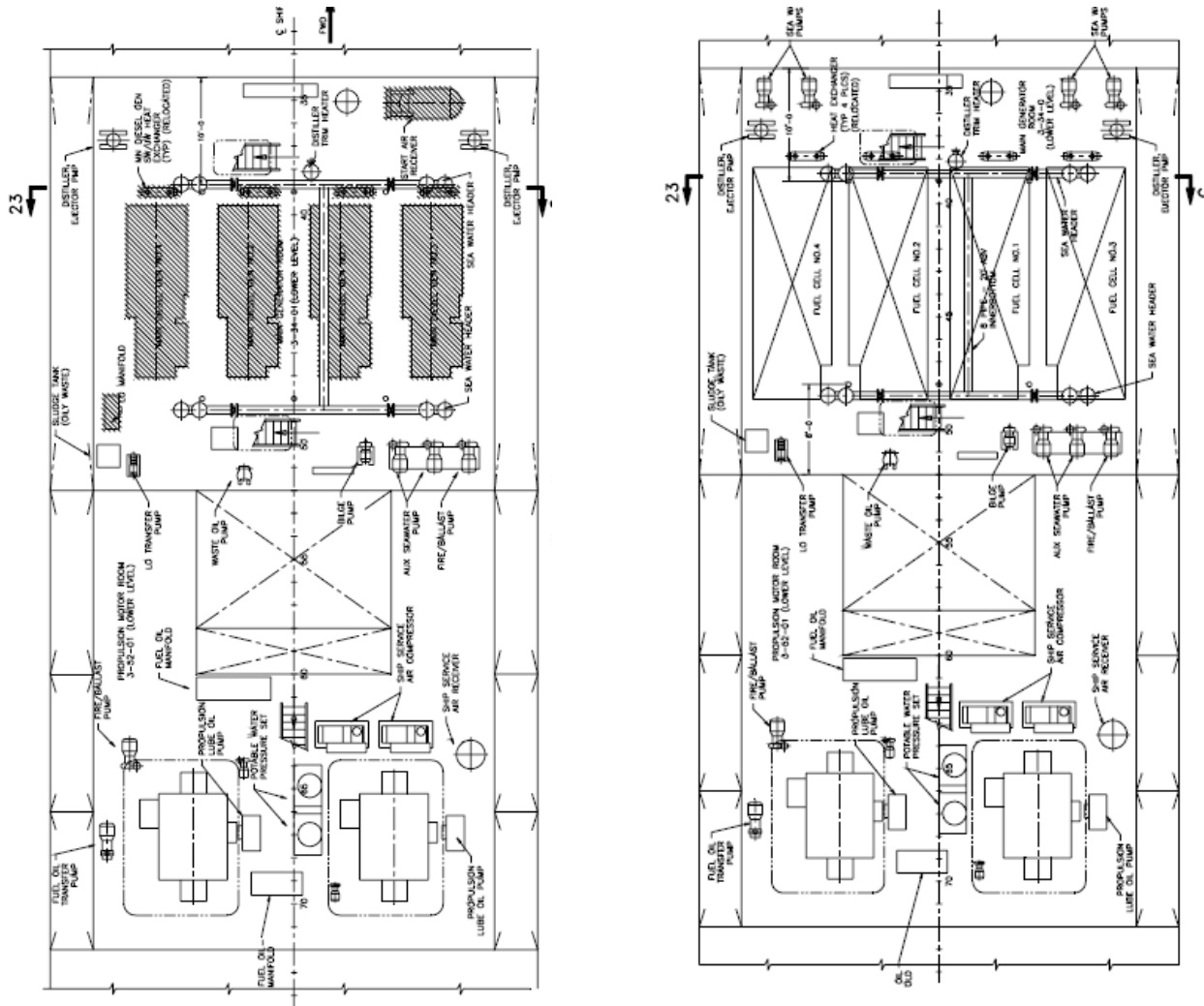


Figura 5.25.- Disposición de los diésel generadores vs disposición de los 4 módulos MCFC en piso inferior de cámara de máquinas (Karni and Fontneau, 1999).

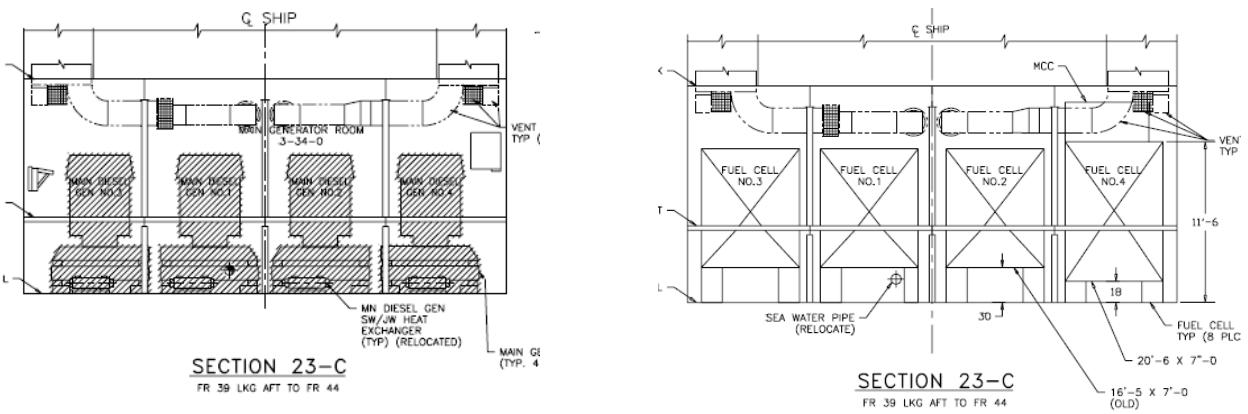


Figura 5.26.- Sección de la disposición de los diésel generadores y de los 4 módulos MCFC (Karni and Fontneau, 1999).

### 5.3.3.1. Autonomía

Considerando un rendimiento del 55%, y sin aprovechar el calor residual o los ahorros en la generación de agua potable, se obtiene un consumo específico utilizando gasóleo (F-76) como combustible de 0,15 kg/kWh, (Kumm and Lisle, 1997) que es menos de la mitad de los 0,377 kg/kWh consumidos por los diesel generadores, en concreto  $0,377/0,15 = 2,5$ . Por lo que en principio el buque con la pila de combustible tendría 2,5 veces más autonomía.

La cantidad de combustible consumido para el tránsito de una distancia está relacionado con la velocidad. La velocidad puede ser incrementada con menos calado, es decir, menos superficie mojada. La propulsión por pila de combustible proporciona ese beneficio en comparación con el accionamiento diésel eléctrico. Menor consumo de combustible significa que se requiere menos peso de combustible, lo que reduce el calado del buque.

### 5.3.3.2. Cambios en los sistemas del buque

- Sistema de exhaustación: Los conductos superiores de exhaustación de los motores diésel ya no son necesarios, por lo que se puede quitar la parte alta de la chimenea. Se tienen que añadir tomas para la exhaustación del flujo de enfriamiento de las pilas y para la admisión de aire de las mismas, para lo que se aprovechan las existentes de los motores. Sin embargo, no son necesarios los silenciadores de los motores diésel, que pueden eliminarse. El impacto resultante sobre el funcionamiento del buque es importante, ya que con la nueva configuración se produce una reducción de pesos altos que mejora la estabilidad general del buque.
- Sistema de admisión de aire: Se tienen que añadir tomas para la admisión de aire de los módulos, para lo que se aprovechan las existentes de los motores. Los módulos de las pilas van equipados con ventiladores que succionan el aire directamente de la cámara de máquinas. Hay un filtro de aire en lo alto del módulo que es suficiente para quitar polvo, suciedad y sal del aire de proceso.
- Impacto sobre el aceite de lubricación y sistemas de refrigeración: Al retirar los diésel

generadores se elimina todo el circuito de lubricación y de refrigeración de los motores, ya que no es necesario.

- Impacto en el almacenaje de combustible: La capacidad de los tanques no se va a reducir; sin embargo, la carga de combustible es menor. Por otro lado, no hay que realizar ningún tratamiento especial a la hora de almacenar combustible diésel sin azufre.
- Impacto en los tanques almacén de agua dulce: Es recomendable que los tanques de agua potable destinados a la tripulación se amplíen utilizando el espacio existente que quede vacío. Esto permitirá almacenar el agua adicional necesaria para la puesta en marcha y la producida durante las operaciones a plena potencia de los módulos de celdas de combustible. Además, es recomendable aumentar la capacidad de generación de agua dulce, ya que las células de combustible no proporcionan el exceso de agua fresca al sistema del buque. Virtualmente, toda el agua producida en una parte del proceso se vuelve a introducir dentro de la célula de combustible y se consume. Esto implica un aumento en la capacidad del sistema de refrigeración de agua salada.
- Sistema de nitrógeno: La pila utiliza gas nitrógeno durante el proceso de puesta en marcha y parada. Bombonas de nitrógeno comprimido formarán parte de cada módulo de la pila de combustible. La tubería para el suministro de nitrógeno se proporcionará a partir de cuatro bombonas reemplazables instaladas en la cubierta principal. Un sistema de tuberías de alta presión rígida entre las cuatro bombonas, con tomas a babor y estribor, permiten la recarga.

### 5.3.3.3. Cambios en el peso en rosca

Aunque en el informe de mayo de 1997 (Kumm and Lisle, 1997), cuando se proponía cambiar los 4 diésel-generadores por 12 módulos de pilas MCFC de 0,215 MW cada una, se producía una reducción en el peso en rosca de 127,836 ton, sin embargo, el aumento de peso de 113,836 ton al añadir el sistema modular de pilas de combustible refrigeradas con aire da un balance neto de  $-127,836 + 113,126 = -14,710$  ton, que reducen el peso en rosca del buque.

En el informe de mayo de 1999, en el que se opta por la opción de 4 módulos de pilas MCFC, no se hace mención a ningún tipo de reducción de peso por este concepto. Es por lo que no se va a tener en cuenta ninguna reducción en peso debida al módulo de las pilas.

#### Ubicación de los impactos en el peso en rosca

- Disminución de pesos altos debido a la eliminación de los silenciadores altos del escape de los motores.
- Menos peso sistema de refrigeración debido las pilas de combustible producen la mitad de calor residual que los motores y se refrigeran con aire.
- No hay requisitos para el sistema de aceite de lubricación del motor, con su peso correspondiente.

Todavía en la condición de plena carga se podría disminuir más el peso. Se podría prescindir de casi todo el aceite de lubricación, quedando solamente el necesario para los rodamientos del motor eléctrico de propulsión. Además si queremos que se mantenga la misma autonomía, podemos prescindir del combustible que nos ahorra el mayor rendimiento de las pilas de combustible, por lo que mejoraría la velocidad, consumo y capacidad de carga del buque.

#### **5.3.3.4. Impacto medioambiental**

Las estimaciones se han obtenido de las páginas 4-49 y 4-50 de la referencia VINDICATOR

FUENTE	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	PM-10	CO	
DIESEL GENERADORES	32,8	496,2	32,8	106,9	46,6 (VOC)
MCFC	0,0004	0,0	0,0	0,0	0,0 (HC)
VOC: Compuestos orgánicos volátiles			HC: Hidrocarburos no quemados		

Tabla 5.10.- Estimación de las emisiones contaminantes en tons por año del buque Vindicator (Kumm and Lisle, 1997).

Resumiendo, del estudio sobre el buque USCG Vindicator parece resultar factible técnicamente

la sustitución de una propulsión diésel-eléctrica por un sistema formado por pilas de combustible MCFC. Además de reducir la contaminación ambiental, el aumento del rendimiento del sistema nos daría una mayor autonomía o una mayor velocidad si se quiere mantener la autonomía y reducir la cantidad de combustible embarcado.

Además, aunque ocupan algo más de espacio, la supresión de algunos servicios hace que el balance sea prácticamente nulo, por lo que no se vería reducido el espacio destinado a la carga.

## **5.4. INFLUENCIA DE LA INSTALACIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE LA EXPLOTACIÓN ECONÓMICA**

### **5.4.1. Análisis previo**

Actualmente, el precio del petróleo está en continua ascensión, llegando a precios que obligan a encarecer el coste del transporte de la carga. Por otro lado, el tráfico marítimo mundial está en ascenso desde hace más de dos décadas.

En el actual contexto de evitar en lo posible las emisiones a la atmósfera de GEI (Gases de Efecto Invernadero) y otros contaminantes, toma gran importancia el paquete de medidas de eficiencia energética. Estas medidas, introducidas en el Anexo VI del MARPOL, obligarán por vez primera, a una limitación de las emisiones de CO<sub>2</sub>, con el EEDI (Índice de Eficiencia Energética de Proyecto) para buques de nueva construcción, y el SEEMP (Plan de Gestión de la Eficiencia Energética del Buque) para el conjunto global de la flota.

En esta línea de actuación, la Comisión Europea ha definido una serie de zonas marinas protegidas que son particularmente sensibles a la contaminación y exigen límites estrictos de azufre en los combustibles de los buques. Son las llamadas SECAs (Sulphur Emission Control Areas). La OMI designó las siguientes dos SECAs dentro de la UE: el Mar Báltico (en vigor desde mayo de 2006), el Mar del Norte y el Canal de la Mancha (en vigor desde noviembre de 2007).

Las ECAs no son sólo europeas. Los países interesados deben solicitar a la Organización Marítima Internacional la designación de un área frente a sus costas en las que se apliquen estrictos controles de emisión que se aplicarán a los buques de navegación marítima. En marzo de 2010 EEUU y Canadá presentaron una propuesta de ECA para las emisiones de SO<sub>x</sub> y también de partículas NO<sub>x</sub>, que se extiende hasta 200 millas náuticas de ambas costas y alrededor de las islas de Hawaii. Estas ECAs han entrado en vigor a partir del 1 de agosto de 2012.

Sulphur content summary table				
	2011	2012 →	2015 →	2020 →
Ships at berth	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
Inland waterways	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
Outside SECAs	4.5%	3.5%	3.5%	0.5%
Inside SECAs	1%	1%	0.1%	0.1%
Ro-Pax (outside SECAs) *	1.5%	1.5%	1.5%	0.5%

\* only in Member States' territorial seas as established by Directive 2005/33/EC

Tabla 5.11.- Plazos y porcentajes de azufre permitidos en combustibles en zonas SECAs (ECG, 2013).

Está claro que si se quiere acceder a estas ECAs habrá que cumplir con la normativa medioambiental de emisiones, que cada vez será más restrictiva. Dentro de las medidas conducentes a la reducción de GEI y otros contaminantes se encuentra el uso del hidrógeno en los buques, tanto en los sistemas propulsivos como en los de generación de energía eléctrica.

Los costes asociados al uso del hidrógeno como combustible son uno de los aspectos de principal preocupación al considerar esta opción tecnológica. La tendencia es pensar que las tecnologías relacionadas con el hidrógeno son, por definición, más caras que las “convencionales”. Pero no debe perderse de vista que el término “convencionales” no está asignado a ciertas tecnologías por definición, sino que más bien es una etiqueta que nos debe servir de recordatorio de un hecho fundamental, con grandes repercusiones sobre los costes: se trata de tecnologías que ya han recorrido su curva de aprendizaje, alcanzando volúmenes de producción que les han permitido alcanzar la zona asintótica de su curva de costes.

La evolución de costes que cabe esperar para las tecnologías del hidrógeno es aquella conducente hacia menores valores, a medida que se avance por su curva de aprendizaje. Pero, simultáneamente, la evolución de costes que cabe esperar de otras tecnologías “convencionales”

conduce a un incremento, ocasionado por el encarecimiento de los combustibles de recursos limitados que emplean, así como por la inclusión de costes que actualmente no se le están computando a estas tecnologías.

Conviene resaltar los bajos costes de impacto ambiental de la tecnología asociada al uso del hidrógeno si se implanta correctamente. Por el contrario, en las tecnologías “convencionales”, la gran mayoría de impactos ambientales asociados a su explotación permanecen todavía hoy sin una valoración económica. Éste constituye un motivo adicional para considerar más favorables, desde el punto de vista del desembolso económico inicial, las tecnologías “convencionales”.

#### **5.4.2. Costes de construcción y explotación**

Al estudiar los costes del buque, éstos se van a dividir en dos grandes grupos: costes fijos y costes variables.

- I. Costes fijos, suponen un porcentaje importante del coste total. Lo componen los costes de capital y los costes fijos corrientes o de operación.
  - a. Costes de capital: De una forma general, se denomina coste de capital al coste de los recursos financieros utilizados. Habitualmente, suelen utilizarse recursos financieros de procedencias diferentes, por lo que, para medirlo se emplea una media del coste de las distintas fuentes financieras utilizadas, ponderadas en función del peso que tiene cada una de ellas en el valor financiado total. Una buena definición de costes de capital sería la que considera como tales aquellos costes derivados de la propiedad o los préstamos del capital, incluidos los pagos de intereses de préstamos y de obligaciones y bonos.
  - b. Costes fijos corrientes o de operación: Forman parte de ellos los seguros, las provisiones y pertrechos, mantenimiento y reparaciones, la administración y la tripulación y adiestramiento.
- II. Costes variables incluyen los costes de viaje y los costes derivados de la manipulación de la carga.

- a. Costes de viaje: Incluye los consumos de Fuel Oil, Diésel Oil, coste de puerto y paso de canales.
- b. Costes derivados de la manipulación de carga.

Actualmente, con el empleo de hidrocarburos como combustible, son el motor o motores principales de un buque los que se encargan de la propulsión, y los diésel generadores, los que se encargan de generar la energía eléctrica necesaria para los servicios auxiliares.

A lo largo del desarrollo de esta tesis se ha planteado el uso del hidrógeno a bordo en las siguientes aplicaciones:

- I. Sustitución como combustible en los motores diesel principales, adaptados para utilizar hidrógeno.
- II. Reemplazo de los diesel-generadores por pilas de combustible, para la generación de electricidad a bordo.

Tal como se ha indicado en el capítulo 4, no se va a realizar un análisis de coste de las alternativas que técnicamente no se han demostrado viables. Tal es el caso de la adaptación del motor diésel para consumir hidrógeno y su alimentación con hidrógeno líquido o comprimido. En la tabla 5.5 (que se vuelve a incluir) se indica la equivalencia en volumen de la utilización de hidrógeno comprimido y licuado.

	H <sub>2</sub> líquido 1 bar, -252,8°C	H <sub>2</sub> gas 1 bar, 15°C	H <sub>2</sub> gas 200 bar, 15°C	H <sub>2</sub> gas 690 bar, 15°C
1 volumen de gasóleo equivale a	3,7	3.143	17,22	7

Tabla 5.5.-Equivalencia energética en volumen, entre el hidrógeno y el gasoil. Fuente: propia

El almacenamiento comprimido es imposible, dado que ni a 690 bar (7 veces el volumen de gasoil) ni a 200 bar (17 veces el volumen de gasoil) es viable el almacenamiento de una gran cantidad de gas a presión, esto solamente es posible en pequeños depósitos especiales adaptados a los automóviles.



En el caso del hidrógeno criogénico, observando la disposición de la figura 5.3, tendríamos que disponer de varios depósitos de hidrógeno líquido que, distribuidos en varias cubiertas, nos ocuparan un espacio neto de 3,7 veces el volumen de gasoil. En la práctica, el espacio necesario puede llegar a ser más del doble del neto estimado para almacenar hidrógeno líquido, contando con el espacio entre los depósitos, equipos y el no aprovechable. Siendo conservadores, se puede hablar de un espacio necesario equivalente a 7 veces el volumen ocupado por los tanques de combustible de gasoil, lo que ya de antemano lo hace inviable.

Así que, dado que estas alternativas no son técnicamente viables, se va a proceder a analizar los costes de la sustitución de los DD.GG por pilas de combustible. Como se ha analizado en los párrafos anteriores, uno de los tipos más adecuados para su instalación en buques es la pila MCFC. Es por ello por lo que se va a realizar el estudio de costes para esta alternativa.

Por lo tanto, para efectuar el análisis de costes con mayor precisión, se ha seleccionado un granelero Capesize de 230 m de eslora, que dispone de tres motores auxiliares de 600 kW de potencia. Como normalmente funciona un único auxiliar en navegación y en puerto, se ha elegido esta potencia de 600 kW como la nominal a suministrar por los distintos equipos objeto de análisis.

La alternativa consiste en sustituir los tres DD.GG. por 3 pilas de combustible MCFC de una potencia similar, pudiendo ser similares a las del USCG Vindicator de 625 Kw, alimentadas con MDO (Marine Diesel Oil), que se reforma en el reformador instalado en el propio módulo de la pila.

#### **5.4.2.1. Distribución de costes**

Para tener una idea de la contribución de un cambio en la configuración del buque en los costes totales, se ha particularizado la distribución de costes para el caso del granelero Capesize mencionado en los párrafos anteriores, de esta manera se puede tener idea del peso total, la distribución es la siguiente (Stopford, 2009):

- COSTES FIJOS 60%

- Costes de capital 42%
  
- Costes fijos o corrientes 18%
  - Mantenimiento y reparaciones 16%
  
  - Seguros 12%
  
  - Provisiones y pertrechos 14%
  
  - Tripulación y adiestramiento 42%
  
  - Administración 16%
  
- COSTES VARIABLES 40%
  - Costes de viaje 38%
    - Consumos F.O. 66%
  
    - Consumos D.O. 10%
  
    - Costes puerto 24%
  
    - Paso de canales 0%
  
  - Costes derivados de la manipulación de la carga 0%

#### **5.4.2.2. Variación de costes**

##### **5.4.2.2.1. Costes fijos**

#### 5.4.2.2.1.1. Costes de inversión (capital)

El coste actual de las pilas de combustible es alto. Esto es debido a la limitada penetración en el mercado y porque sólo hay unas pocas instalaciones a gran escala en funcionamiento. Para que las células de combustible sean relevantes para los barcos, los costes de fabricación deben reducirse. No se pretende competir directamente con los motores de combustión interna cuando éstos tienen un coste de 3-400 \$/kW (DNV, 2012). Habrá que tener también en cuenta el ciclo de vida de la instalación (inversiones y operación). Los precios de las pilas de combustible varían significativamente entre las diferentes tecnologías. Para los módulos de MCFC, se han notificado precios tan bajos como 3.000 \$/kW (DNV, 2012), pero también alguno significativamente mayor. Con frecuencia se ha planteado un objetivo de 1.500 \$/kW para la comercialización de pilas de combustible. Los productores de éstas afirman que este objetivo se logrará entre 2020 y 2025. Para tener un orden de magnitud, con los datos anteriores obtendríamos los siguientes:

Suponiendo un coste de los DD.GG. de 400 \$/kW, como inversión inicial tendríamos

$$3 \times 600 \text{ kW} \times 400 \$/\text{kW} = 720.000 \text{ \$ para los tres DD.GG.}$$

En el caso de las pilas de combustible:

$$3 \times 625 \text{ kW} \times 3.000 \$/\text{kW} = 5.625.000 \text{ \$ para las tres pilas MCFC}$$

En el caso de instalar las pilas, el coste de la partida correspondiente a la generación de energía eléctrica habría que multiplicarlo casi por ocho, lo que haría aumentar el coste financiero del préstamo de esa partida. Se estima que el coste del buque puede aumentar un 14 % (TET, 2007).

#### 5.4.2.2.1.2. Costes fijos corrientes o de operación

##### Costes de mantenimiento

Al ser una tecnología nueva es muy probable que aumenten los gastos de mantenimiento (mortalidad infantil), sin embargo el hecho que la pila no tenga partes móviles contribuye a que

haya una menor incidencia de fallos. Otro aspecto a tener en cuenta, es que, al no existir una gran variedad de fabricantes, puede que las intervenciones resulten más costosas, por lo que se considera que esta partida aumenta, poco, pero aumenta.

### Seguros

Como el seguro se calcula en función del coste de adquisición del barco, un incremento en el coste del barco lleva aparejada una subida en la prima del seguro.

### Provisiones y pertrechos

Esta partida permanece invariable.

### Tripulación y adiestramiento

La instalación de un equipo de nueva tecnología que trabaja con hidrógeno exige una tripulación más cualificada y formada en el manejo de esos equipos, lo que hará aumentar el coste, sobre todo del personal de máquinas.

### Administración

Aunque en una muy pequeña proporción, el coste aumenta. El personal de tierra tiene que dar soporte técnico y analizar el comportamiento de este nuevo equipo del buque.

## **5.4.2.2. Costes variables**

### **5.4.2.2.1. Costes de viaje**

Con un rendimiento de la pila de un 50% (DNV, 2012) el consumo de MDO es de 0,163 kg/kWh. Suponiendo que el buque opera 280 días al año, vamos a calcular el consumo anual de combustible.

En primer lugar calculamos el gasto diario de MDO en la pila de combustible:

$$0,163 \frac{kg}{kWh} \times 625 kW \times 24 \frac{h}{día} = 2.445 \frac{kg}{día} = 2,445 \frac{ton}{día}$$

El gasto anual será

$$2,445 \frac{ton}{día} \times 280 días = 684,6 ton$$

Para los DD.GG, con un consumo de 3 ton/día (0,208 kg/día), operando también los 280 días al año con MDO.

$$3 \frac{ton}{día} \times 280 días = 840 ton$$

Anualmente se produciría un ahorro de MDO de unas 155 ton, suficientes para hacer funcionar la pila durante 63 días. Con un precio actual de 595 \$/ton (BUNKERWORLD, 2015), se produciría un ahorro de  $595 \times 155 = 92.225$  \$.

#### Costes de puerto

Los costes de puerto no van a tener variación ya que las operaciones son por cuenta de los fletadores, no del armador.

#### Paso de canales

Este tipo de coste no se considera, al ser el buque del tipo Capesize y tener que bordear el cabo de Buena Esperanza, en todo caso el hecho de disponer de las pilas no supondría ninguna variación en las tasas.

#### **5.4.2.2.2. Costes derivados de la manipulación de la carga**

No se tienen en cuenta, en este tipo de buque las operaciones son por cuenta de los fletadores, no del armador.

### 5.4.2.3. Cuantificación de la variación de costes

Una vez identificados los costes que han cambiado, se va a valorar ese cambio. En las tablas 5.12 y 5.13 se resume lo tratado en los párrafos anteriores.





	VARIACIÓN DE COSTES		
	DISMINUYE	NO VARÍA	AUMENTA
<b>COSTES FIJOS</b>			
• COSTES DE CAPITAL			
• COSTES FIJOS CORRIENTES			
- Mantenimiento			
- Seguros			
- Provisiones/pertrechos			
- Tripulación y adiestramiento			
- Administración			

Tabla 5.12.- Variación de los costes fijos de explotación del buque. Fuente elaboración propia





	VARIACIÓN DE COSTES		
	DISMINUYE	NO VARÍA	AUMENTA
<b>COSTES VARIABLES</b>			
• COSTES DE VIAJE			
- Consumos			
- Costes de puerto y paso de canales			
• COSTES DERIVADOS DE LA MANIPULACIÓN DE LA CARGA			
- Carga / descarga			
- Estiba, trincaje y acondicionamiento de espacios.			

Tabla 5.13.- Variación de los costes variables de explotación del buque. Fuente elaboración propia

Es muy importante destacar que, aunque el estudio se ha realizado para un granelero de unas determinadas características que permiten la disposición del sistema seleccionado, los resultados que aquí se han obtenido y su análisis son extensibles a cualquier tipo y tamaño de buque que

admita la instalación.

*Figura 5.27.- Variación de los costes variables de explotación del buque. Fuente: propia*

### **5.4.3. Resultados de costes**

La primera conclusión del análisis de costes viene impuesta por el análisis de los resultados sobre la viabilidad técnica de la modificación para alimentar los motores diesel de la propulsión y poder utilizar hidrógeno. El elevadísimo volumen necesario para almacenar el hidrógeno, ya sea comprimido o criogenizado, no lo hace viable.

Para la sustitución de los diésel generadores por pilas de combustible, se ha elegido el tipo MCFC, precisamente por la posibilidad de usar un hidrocarburo como combustible, en este caso MDO. Al ser una pila de alta temperatura, permite reformar internamente el combustible, obteniendo hidrógeno; por lo que no se verían afectados los tanques de MDO.

El mayor rendimiento de la pila nos permite un ahorro de combustible MDO del 18,5 % anual, que económicamente no tiene un peso excesivo, dado que esta partida tiene un peso en los costes totales del 4%. Debido a la complejidad del equipo, los gastos de mantenimiento también

aumentan, así como los costes de tripulación y adiestramiento, puesto que necesitan formación en el manejo y mantenimiento de estas nuevas tecnologías.

El principal aumento de coste se produce en el coste de capital. Se ha estimado en casi un 6 % del total, debido al alto precio de adquisición de la pila frente a los diésel generadores. Es de esperar que esta diferencia se vaya acortando con el tiempo y el desarrollo de la tecnología, como de hecho ha ocurrido en los últimos años, abarate este tipo de coste. Evidentemente, si el valor del buque con las pilas aumenta, también aumentará el precio de la prima del seguro en la misma proporción.

Se prevé que las restricciones de la OMI, la UE, EEUU y otros estados y organismos a las emisiones contaminantes y a los gases de efecto invernadero popularicen las pilas de combustible, ya que es previsible que se prohíba el tráfico de buques en esas zonas o se impongan tasa o multas de carácter económico a los que las incumplan las citadas restricciones.



## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSIONES**

## 6. CONCLUSIONES

### 6.1. INTRODUCCIÓN

El tema del hidrógeno es controvertido. A lo largo del desarrollo de esta tesis, al consultar artículos y libros, he podido comprobar la existencia de posturas enfrentadas, defendiendo unas o denostando otras la posibilidad de una economía basada en el hidrógeno. Algunas críticas sobrepasan incluso el ámbito científico técnico, metiéndose en cuestiones políticas, llegando incluso a criticar a la Administración Norteamericana por su programa de inversión en investigación y desarrollo en este campo, en lugar de invertir en la mejora de la economía basada en hidrocarburos. Por el contrario, existen también auténticos gurús de la economía del hidrógeno, como “Jeremy Rifkin” (Rifkin, J. 2002), quien defiende la existencia de una nueva economía basada en este recurso. Considera que la generación distribuida de energía, basada en la obtención de hidrógeno por particulares y empresas, solucionará el problema energético, medioambiental y social, permitiendo un acceso a la energía más económico y racional, en el que todos los seres humanos puedan ser a la vez productores y consumidores.

### 6.2. DISCUSIÓN

#### 6.2.1. Obtención.

Una conclusión básica es que el hidrógeno es caro. Es costoso obtenerlo, es costoso almacenarlo y es costoso distribuirlo. Tiene un alto coste energético, lo que implica que, mientras la energía sea cara, serán caros todos los procesos relacionados con ella.

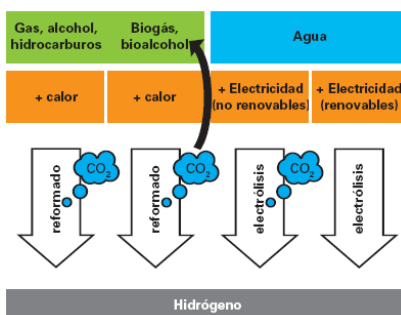


Figura 6.1.- Formas de obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, biomasa y agua (Corti, 2007).

Los métodos más económicos de obtención del hidrógeno están basados precisamente en el empleo de hidrocarburos. Una de las alternativas que actualmente se está planteando, y que no es energéticamente óptima, es el aprovechamiento de los excedentes de energía eléctrica producidos en las horas valle de producción de los sistemas renovables: en concreto de la eólica y la solar. Este sistema permite utilizar el hidrógeno como almacén energético.

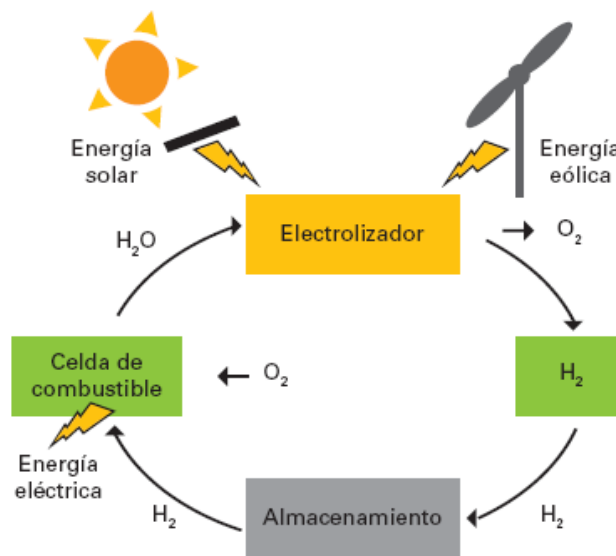


Figura 6.2.- Esquema del ciclo del agua en la generación de energía eléctrica utilizando hidrógeno producido por electrolisis (Corti, 2007).

La electrolisis es un procedimiento poco eficiente si se realiza a baja temperatura. Sin embargo, si el proceso se verifica a alta temperatura, lograda mediante energía solar concentrada o energía nuclear, la recuperación energética es mejor debido a que la demanda de energía eléctrica se reduce en favor de la térmica.

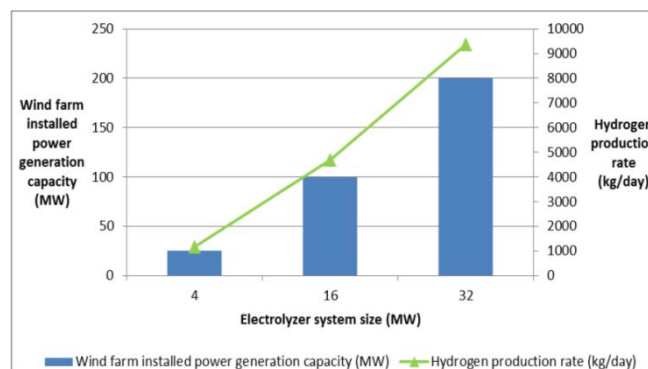


Figura 6.3.- Relación entre producción diaria de hidrógeno y capacidad electrolizador versus capacidad de generación eléctrica en generador eólico. (Garmisiri et al., 2014)

### 6.2.2. Almacenamiento

Es de destacar que, una vez obtenido el hidrógeno, es necesario almacenarlo, lo que supone otro gasto energético. Si ese proceso se hace utilizando parte de esa energía proveniente de las renovables, estaremos ante procesos económicamente viables.

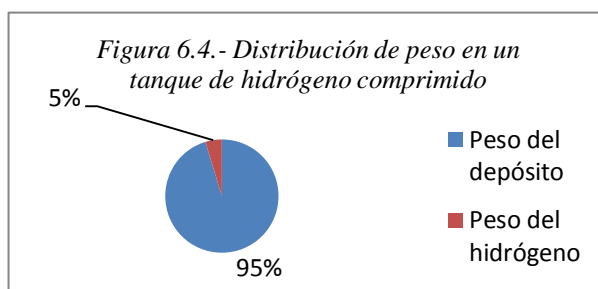
El almacenamiento del hidrógeno es otro de los aspectos más complicados de esta economía basada en el mismo. Se trata de almacenar mucha energía por unidad de masa (el triple de los hidrocarburos habituales) y, sin embargo, muy poca por unidad de volumen (un tercio o un cuarto de la de los hidrocarburos). Por lo que nos quedan actualmente dos formas de almacenarlo: comprimiendo o enfriando.

La técnica más sencilla de almacenamiento es como hidrógeno comprimido. La energía absorbida en la compresión del hidrógeno, representa un elevado porcentaje de su energía. En la tabla 6.1 se indican los porcentajes para dos presiones de almacenamiento.

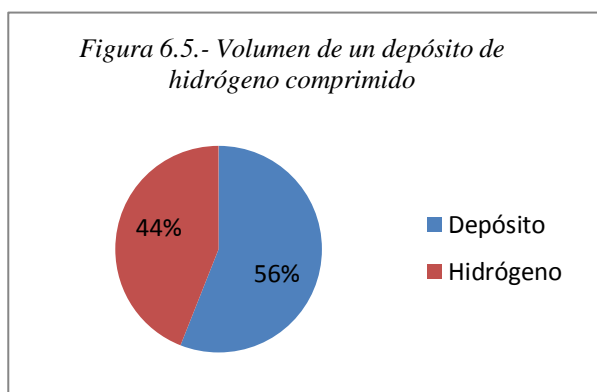
PRESIÓN (bar)	% DE ENERGÍA CONSUMIDA
200	10 %
700	15 %

Tabla 6.1.- Porcentaje de energía almacenada en el hidrógeno necesaria para comprimirlo. Fuente (Linares and Moratilla, 2007)

Para tener una idea de las cifras usadas, en el caso del hidrógeno almacenado a 700 bares, 95,3% del peso del sistema se debe al depósito y sólo el 4,7% al hidrógeno. En cuanto al volumen, aproximadamente el 56% se debe al hidrógeno y el 44% al espesor del cilindro y al espacio perdido en los extremos del cilindro (Causapé, 2006).

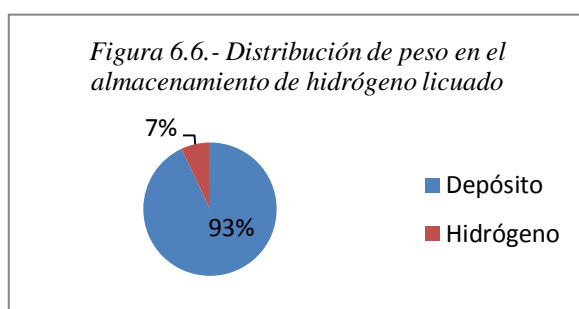


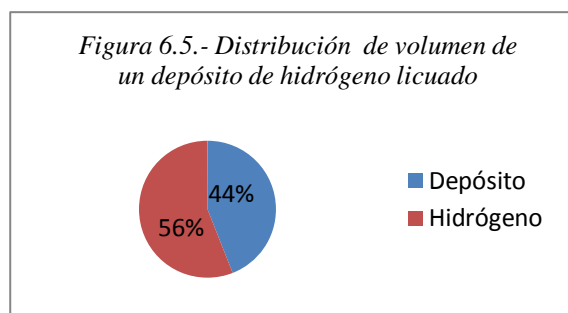
Además de ser costosa la compresión, son costosos los tanques de almacenamiento. Estas altas presiones permiten almacenar cantidades relativamente pequeñas de hidrógeno. No es seguro someter a elevadas presiones un depósito con grandes cantidades de hidrógeno o de cualquier gas. Como ya se indicó en el análisis de resultados, **no es una forma de almacenamiento válida en un buque mercante oceánico.**



El sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido solamente tiene aplicación marina en buques de poco desplazamiento y poca autonomía. Muy orientado a las embarcaciones de recreo, portuarias, fluviales, etc. El tiempo de llenado es corto y puede permanecer el gas en el tanque bastante tiempo.

La licuefacción es el método que, por su reducción en volumen y baja presión de almacenamiento, parecía más adecuado en principio para su utilización en buques. El proceso de licuefacción del hidrógeno es muy intensivo energéticamente (entre el 30 y el 40% del contenido energético del hidrógeno licuado), tecnológicamente complejo y complicada su manipulación. Hay que destacar que el 93% del peso del sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido se debe al tanque y el 7% al hidrógeno. En cuanto al volumen, coincide con los datos del hidrógeno comprimido: aproximadamente el 56% se debe al hidrógeno y el 44% al espesor del cilindro y al espacio perdido en los extremos del cilindro (Causapé, 2006).





En el análisis de resultados, se comprobó que el volumen ocupado por este sistema de almacenamiento era incompatible con la capacidad de almacenamiento del buque. Este volumen reducía de manera considerable la capacidad de carga del buque. **Es por lo que se desechó como forma de almacenamiento de hidrógeno para su uso a bordo.**

Esta circunstancia se puede observar en la figura 6.8 de la referencia (Seddiek et al, 2015) donde se pueden apreciar las modificaciones efectuadas sobre un buque ro-ro donde se han usado motores diésel para quemar hidrógeno en vez de combustible diésel, y se han añadido tanques de hidrógeno licuado. Para mantener la autonomía especificada, se aumentó la capacidad de los tanques al doble. Sin embargo este aumento es demasiado optimista. Como puede observarse en la figura 6.8, los tanques son estructurales, cuando la configuración óptima de los tanques criogénicos es cilíndrica y no son estructurales. No se ha tenido en cuenta su ubicación en el buque, los espacios entre ellos, el equipo necesario para el tratamiento del hidrógeno licuado, ni el mantenimiento de la temperatura de los tanques, por lo que el volumen necesario para el almacenamiento de hidrógeno licuado, manteniendo la autonomía, puede llegar a ser sensiblemente mayor al doble estimado.

### 6.2.3 Transporte y distribución

Si se pretende que en el futuro la energía se asiente sobre la base de la “economía del hidrógeno”, es necesario crear una infraestructura de distribución de éste para poder abastecer las demandas de la sociedad. Hoy en día está en discusión la logística más adecuada, planteándose diversas alternativas en función del uso final del hidrógeno. Así, el mercado masivo de vehículos privados podría recurrir a “hidrogeneras” que suministrasen hidrógeno presurizado, sirviéndolo licuado y encartuchado para motocicletas y pequeñas embarcaciones. Para aplicaciones estacionarias en el sector residencial - comercial y generación distribuida, podría resultar rentable recurrir a canalizaciones, similares a las actuales de gas natural. Para

aplicaciones en vehículos de mucho uso y en aviación, el hidrógeno se podría servir en balas.

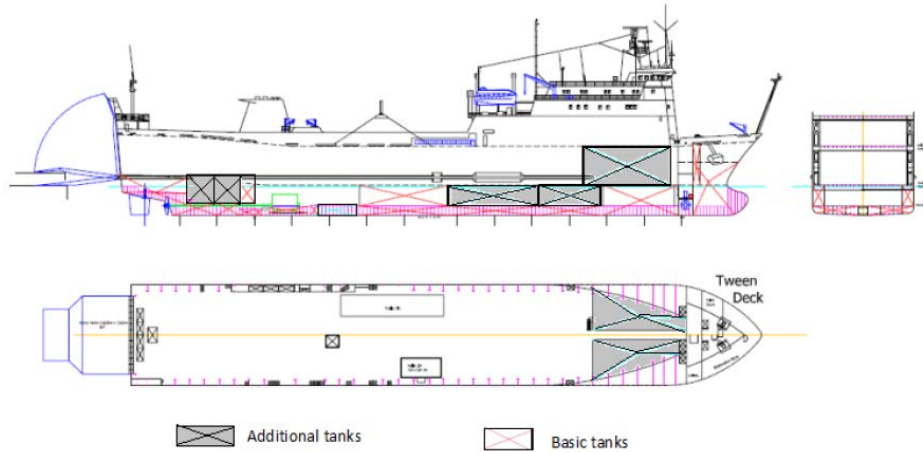


Figura 6.8.- Tanques de combustible modificados al adaptarlos a hidrógeno, (Seddiek et al, 2015)

Otro aspecto adicional, en relación con la distribución de hidrógeno, es analizar cómo se suministra éste a las “hidrogeneras”: si en forma canalizada, o mediante camiones en forma licuada o comprimida. También se analizarán las alternativas de producción “in-situ”, a partir de combustibles fósiles, especialmente gas natural, en una primera fase de transición, lo que permitiría aprovechar muchas de las infraestructuras existentes.

**Unit Cost of NG & H2 Pipelines Vary with Pipe Diameter & Installation Technology**

Diameter (inch)	Capital Cost of Natural Gas Pipeline (\$/mi)	Capital Cost of H <sub>2</sub> Pipeline, Cut/Cover (\$/mi)	Capital Cost of H <sub>2</sub> Pipeline, Trenchless (\$/mi)
3	\$200,000	\$400,000	\$300,000
9	\$500,000	\$900,000	\$700,000
12	\$600,000	\$1,000,000	\$900,000
14	\$800,000	\$1,400,000	\$1,150,000

Argonne National Laboratory  
Transportation Technology R&D Center

Tabla 6.2.- Coste unitario en \$/milla de la instalación de tubería de gas natural e hidrógeno enterrada y sin enterrar (Argonne, 2013).

En principio todas las alternativas son técnicamente posibles. Parece claro que el problema no presenta una solución única, sino que habrá que buscar la solución más adecuada acorde con el

contexto tecnológico, económico y social.

#### **6.2.4. Propulsión con motores de combustión interna utilizando hidrógeno.**

La adaptación del motor, para usar hidrógeno, se ha visto que es técnicamente posible en la actualidad. Las diferencias entre los diferentes sistemas estriban en el método de alimentación utilizado en el motor. Hoy día, ya hay sistemas disponibles en el mundo de la automoción que no deberían ser difíciles de adaptar a los motores marinos, sobre todo desde la experiencia de la adaptación de los motores marinos para quemar gas natural.

No se eliminan totalmente las emisiones contaminantes de NO<sub>x</sub>, pero se reducen en una gran proporción. El principal inconveniente para su implantación se debe a que necesitan hidrógeno para funcionar, y ese hidrógeno hay que almacenarlo en una de las dos formas vistas anteriormente, es decir, comprimido o licuado. Ésta es la razón de no poder utilizar los motores principales del buque para adaptarlos y quemar hidrogeno. Por ello, aunque técnicamente es factible, mientras no haya una manera de almacenar el hidrógeno que ocupe menos espacio y sea más económica, **no es viable utilizar los motores diésel de los buques con hidrógeno.**

#### **6.2.5. Pilas de combustible**

A la vista de las conclusiones anteriores, de los diferentes tipos de pila de combustible que hay actualmente en el mercado, nos tendremos que decantar por alguna que no necesite utilizar directamente hidrógeno como combustible, o que, debido a su alta temperatura de funcionamiento, pueda utilizar el calor generado para un proceso de reformado, ya sea interno o externo, que nos permita obtener hidrógeno a partir de otro combustible. Como recordatorio se vuelve a mostrar la tabla 5.8 para resumir las características principales de las pilas.



	TIPO DE PILA DE COMBUSTIBLE					
	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELECTROLITO	Membrana de Polímero sólido	Membrana de Polímero sólido	Solución alcalina	Ácido fosfórico	Carbonatos fundidos	Óxido sólido
Tª OPERACIÓN	60°C-80°C	20°C-90°C	100°C-120°C	200°C-250°C	600°C-700°C	800°C-1000°C
COMBUSTIBLE	Hidrógeno	Metanol	Hidrógeno	Hidrógeno Gas Natural	Gas Natural	Gas Natural
VENTAJAS	Baja Tª Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	No necesita reformador de combustible	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta hidrógeno con un 1% de CO	Cogeneración Reformado interno	Reformado interno Cogeneración
APLICACIONES	Transporte Portátiles Residencial	Transporte y portátiles	Espaciales	Generación eléctrica distribuida Automoción	Transporte	Generación eléctrica

Tabla 5.8.- Tabla resumen características pilas de combustible.

Como se estudió en el análisis de resultados, la opción más adecuada para utilizar en buques son las pilas de carbonatos fundidos MCFC y las de óxidos sólidos SOFC. Las dos pueden utilizarse con hidrocarburos de bajo contenido en azufre, lo que permite aprovechar la infraestructura logística portuaria actual. Además, no hay que hacer modificaciones en el buque para albergar el combustible. Eso sí, aunque las emisiones contaminantes prácticamente desaparecen, se genera CO<sub>2</sub>, aunque en menor cantidad.

Los dos tipos de pila tienen reformado interno y producen la suficiente potencia como para poder suministrar no solamente la energía eléctrica del buque, sino incluso su propulsión en caso de que ésta fuera eléctrica.

La pila SOFC está menos desarrollada que la MCFC y al tener una temperatura más alta, se deterioran más los electrodos y no tolera el azufre. Actualmente se encuentra más desarrollada la pila MCFC y es con la que se han realizado más pruebas y ensayos. **Salvo por el coste de adquisición, hoy en día es perfectamente viable el uso de la pila de carbonato fundido MCFC para generación eléctrica en un buque.**

En el análisis de resultados y para centrar la tesis, se escogió un buque con propulsión diésel y generación eléctrica también con diésel generadores, para proceder a estudiar las siguientes alternativas:

- Uso de hidrógeno en motores diesel principales adaptados.
- Sustitución de los diesel generadores por pilas de combustión.

Sin embargo en la documentación consultada era normal realizar la sustitución de los diésel generadores en buques con la clasificación de “totalmente eléctricos” (AES – All Electric Ship). Aunque no son muy frecuentes, cada vez se están introduciendo más. Es en este tipo de propulsión donde se puede producir una aplicación más eficaz de las pilas de combustible, ya que se podría prescindir de cualquier tipo de máquina térmica a bordo, a excepción del generador de emergencia, al producirse electricidad tanto para propulsión como para servicios auxiliares. El mayor rendimiento de las pilas puede hacer muy atractiva esta opción en los AES. Ésta es una **alternativa a considerar a medio plazo**.

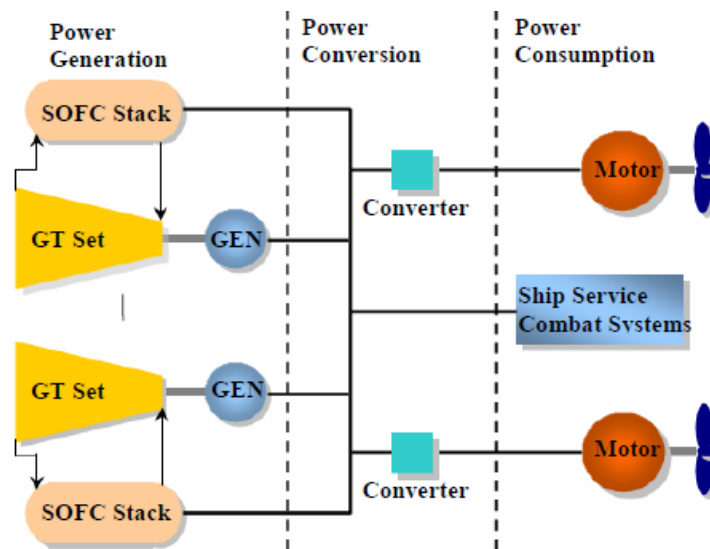


Figura 6.9.- Disposición conceptual del sistema híbrido de potencia de un barco eléctrico (Fang et al, 2009).

Como consecuencia de las altas temperaturas de las pilas MCFC y SOFC, se obtiene un calor de muy alta calidad, aprovechable en otros servicios del buque. Es lo que se denomina CHP (Combined Heat and Power). Estos sistemas se utilizan en instalaciones terrestres estáticas y podrían tener su aplicación en instalaciones navales. De esta manera, el rendimiento de la instalación puede superar el 55%.

En el caso de las pilas SOFC su alta temperatura es idónea para utilizarla en otros sistemas, en

concreto en turbinas de gas. Estos sistemas se denominan híbridos. El sistema híbrido formado por pila de combustible de óxido sólido y turbina de gas (SOFC-TG) es uno de los más aceptados. Se puede alcanzar una eficiencia eléctrica del 75% (Fang et al2009). La pila SOFC combinada con turbinas de gas de pequeño tamaño (menores de 1 MW) o micro-turbinas tiene un especial interés. Estos sistemas permiten resolver algunos de los problemas que presentan por separado las turbinas de gas, como pueden ser la baja eficiencia y las emisiones de NOx debidas al funcionamiento del quemador.

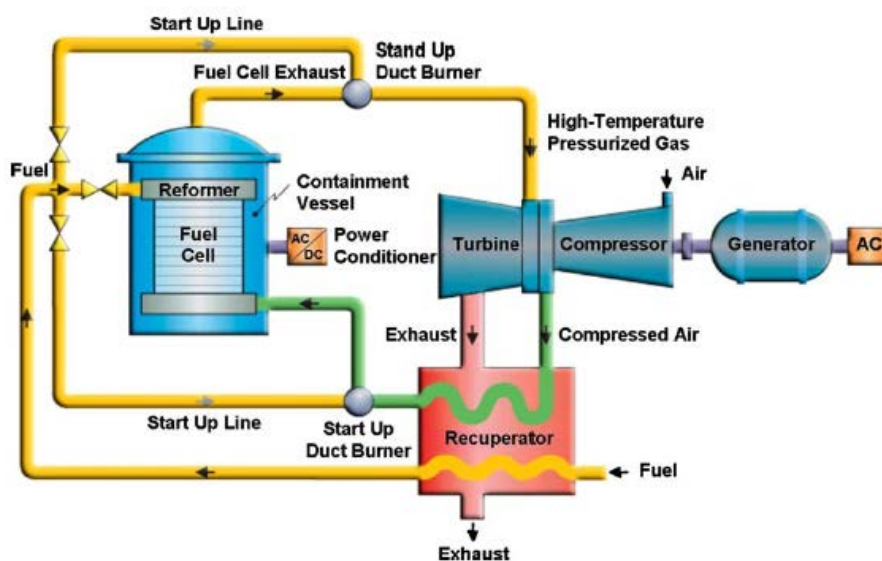


Figura 6.10.- Sistema híbrido SOFC/Turbina de Gas. (Winkler et al, 2005).

### 6.3. APORTACIONES FINALES.

Las conclusiones de la adaptación de los motores diésel para usar hidrógeno son:

Referido a la tecnología del motor:

- Actualmente, existen sistemas de alimentación de hidrógeno que permiten usar este combustible, pero con un rendimiento algo inferior al obtenido al usar gasóleo.
- A corto plazo, estarán disponibles sistemas de inyección que permiten aumentar este rendimiento por encima del que se produce al usar gasóleo.

En cuanto al combustible:

- Las tecnologías actuales de almacenamiento de hidrógeno ocupan tanto volumen, que hacen inviable su almacenamiento en un buque.
- En el momento que se disponga de una forma de almacenar el hidrógeno que ocupe menos volumen, se podrá aplicar esta tecnología.

En cuanto a las pilas de combustible, para generar energía eléctrica.

- Las pilas MCFC y SOFC son por el momento las más indicadas para usar en un buque.
- Actualmente, la pila MCFC está más desarrollada que la SOFC.
- El rendimiento de las pilas de combustible es superior al de un diésel generador.
- Las pilas MCFC y SOFC pueden usar metanol e hidrocarburos como combustible.
- Si se utiliza metanol o hidrocarburos como combustible de las pilas, se emite CO<sub>2</sub> a la atmósfera.
- No suponen un aumento significativo, ni en peso ni en volumen.
- El principal inconveniente para su uso en buques es el elevado coste de adquisición.

La producción comercial de las pilas está todavía en una etapa temprana; es por lo que los costes de las pilas son muy elevados. Los datos disponibles de su uso, procesos de fabricación y especificación de materiales son a pequeña escala. Un incremento en la demanda y un desarrollo de la tecnología, podría dar lugar a producciones en serie que redundarían en menores costes. Es bastante probable que sea el sector de la automoción el que haga de efecto tractor del resto de los sectores. En la figura 6.11 puede observarse la evolución en el tiempo del coste del kW de las pilas del sector de la automoción, en una economía de escala, con una previsión de ventas de 500.000 unidades al año.

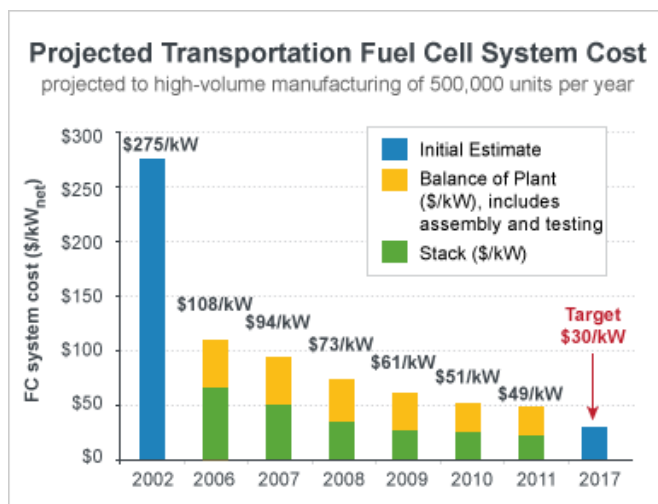


Figura 6.11.- Proyección del coste \$/kWde pila de combustible en el sector de automoción (US DoE,2012).

Es de prever que la evolución en el sector naval, a otra escala, siga la misma tendencia. En el momento que los costes de adquisición bajen, el coste del buque disminuirá y el seguro y los costes de mantenimiento también lo harán en la misma proporción, lo que también redundará en un abaratamiento de los costes de mantenimiento y las tripulaciones, al haber más personal cualificado en estas tecnologías en el mercado.

En cuanto a los costes variables, es de prever que, conforme la tecnología se vaya desarrollando, el rendimiento de las pilas irá en aumento, lo que se verá traducido en una disminución del consumo de combustible.

En caso de una subida espectacular de los hidrocarburos, siempre se podría acudir al metanol. El problema radica en la infraestructura necesaria, que no estaría desarrollada.

Sin embargo, es de prever que las limitaciones cada vez mayores a las emisiones de CO<sub>2</sub> conlleven a medio plazo medidas que limiten aún más la emisión de gases de efecto invernadero y cada vez sea más costoso el uso de hidrocarburos / metanol en las pilas de combustible, si no es con secuestro de CO<sub>2</sub>. Cuando ese momento llegue, tiene que existir un método económico de obtener y almacenar el hidrógeno.

Con la excepción de algún desarrollo tecnológico que permita abaratar estos conceptos, lo más probable es que con el tiempo se vaya desarrollando una economía del hidrógeno, basada en los principios que Rifkin expone en la referencia (Rifkin, 2002), con una generación de hidrógeno distribuida, conjunto de plantas generadoras de electricidad situadas cerca del usuario final, o en

su mismo emplazamiento, basada en la electrolisis generada con energías renovables en las horas de baja demanda energética.

Rifkin establece un paralelismo entre la World Wide Web y lo que él denomina HEW (Hydrogen Energy Web), de tal forma que, la transformación de los usuarios de la energía en productores autónomos de energía es un proceso paralelo al desarrollo progresivo de la interactividad, los recursos compartidos (peer to peer sharing) y la autonomía en la World Wide Web.

De los apartados anteriores, se deduce que el hidrógeno por sí sólo no es la solución al problema energético, precisamente porque no es una fuente de energía, sino un portador de la misma. Por tanto, aunque el sistema de conversión final sea muy eficiente (pila de combustible) es preciso considerar todo el ciclo de vida, siendo consciente de que los consumos energéticos, tanto en la propia obtención como en el acondicionamiento para el almacenamiento y transporte, pueden ser muy elevados.

Todo lo anterior no debe ser tomado como algo negativo, sino más bien servir de aliciente para intensificar la investigación que permita lograr sistemas de conversión más eficientes, sistemas productivos con menores consumos y procedimientos más eficaces de almacenamiento.

Si el hidrógeno se produce de forma racional, a partir de energías renovables, carbón con captura de CO<sub>2</sub> o energía nuclear, puede constituir una buena contribución a la solución del problema energético. No obstante, conviene dejar claro que no se trataría de una economía basada exclusivamente en el hidrógeno, sino de una economía basada en las fuentes primarias (renovables, carbón o nuclear), resultando nuevamente, que la solución al problema energético es en realidad una mezcla razonable de varias fuentes energéticas. Por tanto, debemos ser conscientes de que hablar sólo de “economía del hidrógeno”, sin poner el contexto, sería como hablar en la actualidad de la “economía de la electricidad”, en lugar de la “economía de los combustibles fósiles”.

### 6.4. DESARROLLOS FUTUROS

1. Investigar nuevas formas de obtención y almacenamiento del hidrógeno que permitan reducir el coste de obtención y el volumen de almacenamiento.
2. Desarrollar reformadores a bordo que eliminen totalmente el azufre del combustible.
3. Abaratar costes de fabricación de las pilas de combustible.
4. Estudiar la integración de sistemas híbridos en los buques eléctricos.
5. Desarrollar sistemas híbridos formados por pilas de combustible de alta temperatura y turbinas de gas que permitan alcanzar rendimientos más altos.

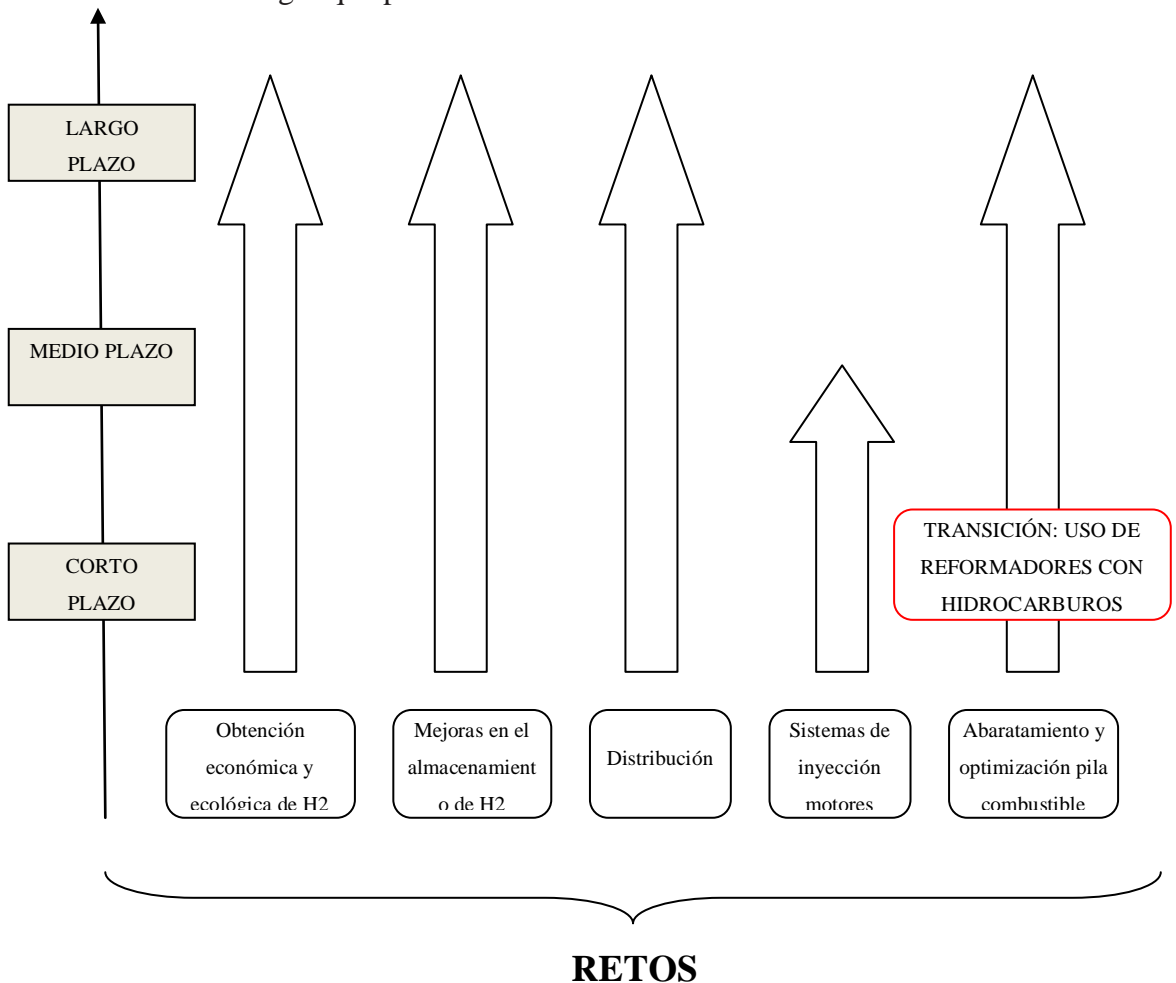


Figura 6.11.- Esquema temporal de los desarrollos en la tecnología del hidrógeno Fuente: propia

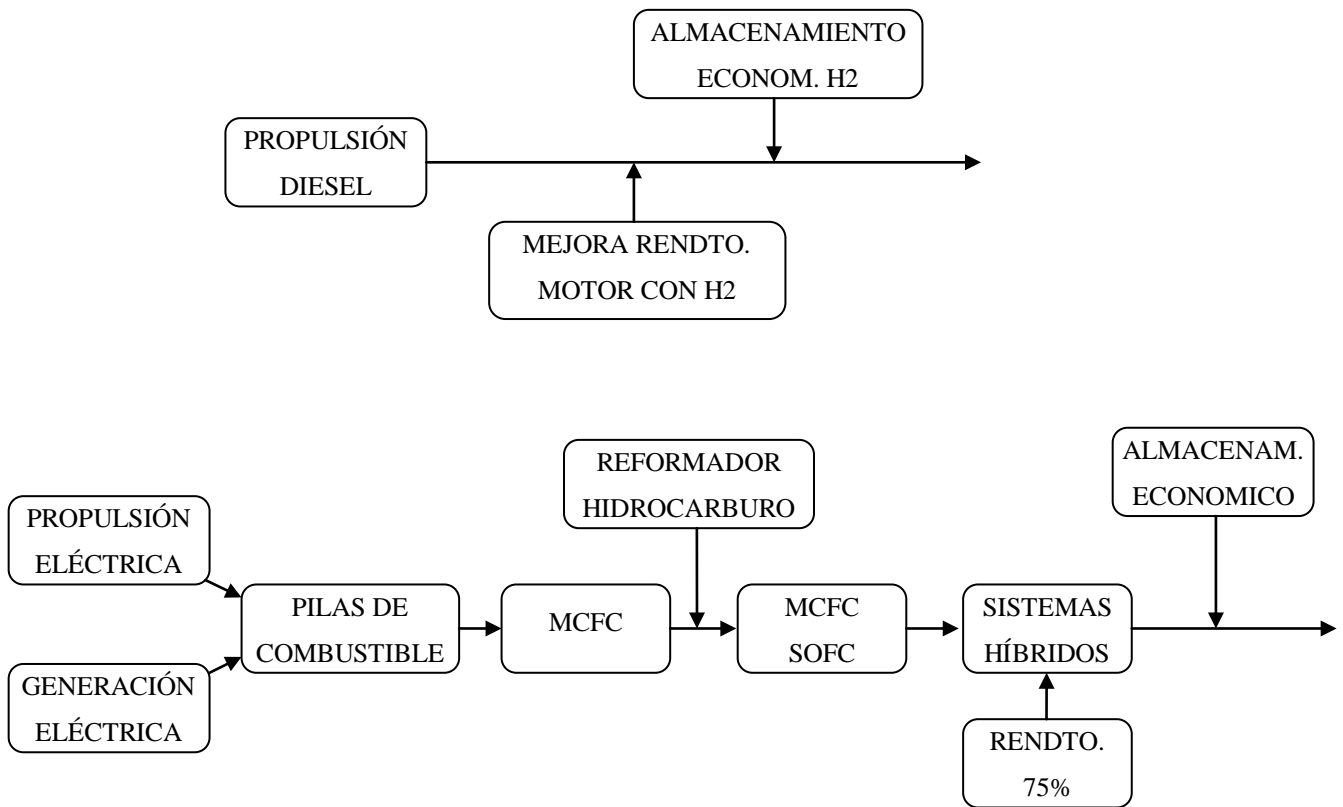


Figura 6.12.- Esquema de los desarrollos en la tecnología del hidrógeno en buques. Fuente: propia



## ACRÓNIMOS

## ACRÓNIMOS

- AES: Buque propulsión eléctrica (All Electric Ship).
- AFC: Pila de combustible alcalina.
- API: Air Propulsion Independent = PIA Propulsión independiente del aire
- APR: Reformado fase acuosa (Aqueous Phase Reforming)
- APU: Unidad de potencia auxiliar.
- ATR: Reformado autotérmico.
- ASU: Unidad de separación de aire.
- BWR: Reactor de ebullición.
- CA: Corriente Alterna.
- CC: Corriente Continua.
- CCI: Cambiador de calor intermedio.
- CGH2: Hidrógeno comprimido
- CH2: Hidrógeno comprimido.
- CHP: Combinación de calor y generación eléctrica.
- CPIF: Sistema de inyección por colector de admisión aislado.
- CVI: Inyección a volumen constante (Constant Volume Injection).
- DFC: Direct Fuel Cell.
- DFO: Diesel Fuel Oil.
- DDGG: Diesel Generadores.
- DI: Inyección directa alta presión.
- DMFC: Pila de combustible directa de metanol
- DMO: Diesel Marine Oil.
- DNV: Det Norske Veritas.
- DOE: Departamento de energía (EEUU)
- ECA: Zona de Control de Emisiones.
- EEDI: Índice de Eficiencia Energética de un Proyecto.
- EEH: Electrodo estándar de hidrógeno.
- EFI: Inyección electrónica (Electronic Fuel Injection).
- EGR: Válvula de recirculación de gases de escape.
- ETS: Sistema Europeo de Comercio de Emisiones.

F-76: Combustible diésel destilado. Denominación OTAN.

CGH2: Hidrógeno gaseoso comprimido.

GEI: Gases de Efecto Invernadero.

GFR: Reactor rápido refrigerado con gas.

GH2: Gas hidrógeno.

GICC: Gasificación Integrada en Ciclo Combinado.

GL: Germanischer Lloyd.

GN: Gas Natural.

GNL: Gas Natural Licuado.

GLP: Gas de petróleo licuado.

GTCC: Turbina de gas ciclo combinado.

GV: Generador de vapor.

HEW: Hydrogen Energy Web.

HFO: Heavy Fuel Oil.

HGCN: Mezcla de gas natural comprimido con hidrógeno.

HTPEM: Pila de combustible de membrana intercambiadora de protones de alta temperatura.

ICE: Motor de combustión interna (Internal Combustion Engine).

IEA: Agencia Internacional de la Energía.

IFO: Intermediate Fuel Oil.

IMO: Organización Marítima Internacional.

JP5: Combustible de aeronaves embarcable. Denominación OTAN.

JP8: Combustible de aviación. Denominación OTAN.

LCGH2: Hidrógeno Líquido a Gas Comprimido.

LFL: Límite inferior de inflamabilidad.

LFR: Reactor rápido refrigerado por plomo.

LH2: Hidrógeno licuado.

MARPOL: Convención Internacional para la Prevención de la Contaminación por los Buques

MCC: Centro de control del motor.

MCFC: Pila de combustible de carbonato fundido.

MEA: Conjunto membrana electrodo (Membrane electrode assembly.)

MEPC: Comité de Protección del Medio Marino.

METHAPU: Methanol Auxiliary Power Unit.

- MSR: Reactor refrigerado por sales fundidas.
- MTBF: Tiempo medio entre fallos.
- ONR: Oficina de desarrollo naval (Marina norteamericana).
- PAFC: Pila de combustible de ácido fosfórico.
- PBMR: Reactor modular de lecho de bolas (Pebble Bed Modular Reactor).
- PCI: Poder Calorífico Inferior.
- PCS: Poder Calorífico Superior.
- PEMFC: Pila de combustible de membrana intercambiadora de protones.
- PIA: Propulsión independiente del aire = API Air Propulsion Independent
- PIF: Sistema de inyección por conducto (Port Injection Fuel).
- PM: Partículas sólidas.
- PM<sub>2,5</sub>: Partículas sólidas de diámetro menor que 2,5 µm.
- PM<sub>10</sub>: Partículas sólidas de diámetro menor que 10 µm.
- POX: Proceso de oxidación parcial.
- PRENFLO: Proceso de gasificación de lecho arrastrado a presión (PReSSurised ENtrained FLOw).
- PSA: adsorción por cambio de presión (Pressure Swing Adsorption).
- PSE: Programas Singulares y Estratégicos.
- SCWR: Reactor supercrítico refrigerado por agua.
- SECA: Zonas de controladas de emisión de azufre. Sulphur Emission Control Areas.
- SEEMP: Plan de gestión de la eficiencia energética de un buque.
- SFR: Reactor rápido refrigerado por sodio.
- SMR: Sistema de reformado con vapor de agua.
- SOFC: Pila de combustible de óxido sólido.
- SOFC/TG: Sistema híbrido formado por una pila SOFC y una turbina de gas.
- SSFC: Ship Service Fuel Cell.
- TSOFC: Pila SOFC tubular.
- UE: Unión Europea.
- UFL: Límite de inflamabilidad superior.
- UNFCC: Convención Marco de la ONU sobre el Cambio Climático.
- USCG: Guardacostas de los EEUU (US Coast Guard).
- VHTR: Reactor nuclear de muy alta temperatura.

VPR: Reformado fase vapor (Vapour Phase Reforming)

ZEMSHIP: Buque de cero emisiones (Zero Emission Ship).

## **BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFÍA

- AEH2, 2014. Los números del hidrógeno. Asociación española del hidrógeno. <http://aeh2.org/> . Acceso noviembre/diciembre 2014.
- Aguer, M., Miranda, A.L., 2007. El hidrógeno. Fundamento de un futuro equilibrado, Díaz de Santos, 2ª Ed.
- Aldaz A., 1991. Electroquímica y pilas de combustible: de antaño a hogaño. Universidad de Alicante.
- Álvarez Flórez J., Callejón Agramunt I., 2002. Máquinas térmicas motoras – 1. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Álvarez Laita F. J., Medina Arnáiz M. L, 2010. S-80, presente de un submarino para el futuro. IDS.
- Alvariño, R., Azpíroz, J., Meizoso, M. 1997: El proyecto básico del buque mercante, Fondo Editorial de Ingeniería Naval, Madrid.
- Argonne National Laboratory, 2013. Wind H2 in fuel-cell car for gasoline in hybrid car. <http://www.umt.edu/>. Universidad de Montana. Acceso mayo 2015.
- Åström K., 2011. Status of the Solid Oxide Fuel Cell System Development at Wärtsilä. 4th IPHE Workshop
- Assheuer E., 2014. Use of Fuel Cells under Application of the IGF Code. CCC 1 Lunch Presentation, IMO.
- Biomass Energy Data Book, 2011. <http://cta.ornl.gov/bedb>. Acceso noviembre 2014.
- BMW Forschung und Technik GmbH, 2007. HyCE. Summary of an Integrated Project in the 6th Framework Programme of the European Commission.
- Bolufer P., 2006. El mito del hidrógeno. Anales de mecánica y electricidad.
- Bourne, C., Nietsch, T., Griffiths, D., Morley, J., 2001. Application of fuel cells in Surface ships. Department of Trade and Industry, United Kingdom.

- Brandon N., Thompsett D., 2005. Fuel Cell Compendium. Elsevier.
- BUNKERWORLD, 2015. <http://www.bunkerworld.com/> Acceso mayo 2015.
- Casanova, E., 2001. Máquinas para la propulsión de buques. UDC.
- Causapé Rodríguez, A., 2006. Las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno en vehículos y su proyección de futuro. Anales de mecánica y electricidad.
- Colectivo Lontra, 2013. ¿Qué pasa con el submarino S-80? <http://www.revistanaval.com/>. Acceso mayo 2015.
- Corti H., 2007. La tecnología de la segunda civilización solar. Ciencia Hoy, Vol. 17, Nº 99, junio-julio 2007, pp. 34-45.
- Creus Solé A., 2009. Energías renovables. Editorial Técnica.
- DNV, 2012. Det Norske Veritas. Fuel cell for ships. Research and Innovation, Position Paper 13-2012.
- ECG, 2013. Sulphur Content in Marine Fuels. <http://www.ecgassociation.eu/> Acceso mayo 2015.
- Editex, 1980. Matemática financiera. Editex. Madrid.
- Elsevier, 2005. Fuel Cells Compendium. Ed. Nigel P. Brandon and Dave Thompsett.
- Enriquez Harper G., 2009. Tecnologías de generación eléctrica. Limusa, México.
- Fàbrega Ramos, M., 2009. Hidrógeno. Aplicación en motores de combustión interna. Facultat de Nàutica de Barcelona.
- Fang, R., Jiang, W., Khan, J., Dougal, R., 2009. System – Level Thermal Modelling and Co-simulation with hybrid Power System for future All Electric Ship. IEEE.
- Fernández-Bolaños Badía C., 2005. Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro. Departamento de Energética y Mecánica de Fluidos, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla.



- 
- Fort E., 2011. Methanol as a Marine Fuel – The METHAPU project. Lloyds Register. Marindagen.
  - Garmsiri S., Rosen M., Smith G., 2014. Integration of Wind Energy, Hydrogen and Natural Gas Pipeline Systems to Meet Community and Transportation Energy Needs: A Parametric Study. Sustainability Journal.
  - Gómez, M., 2008. Sistema de generación de energía eléctrica con pila de combustible de óxido sólido alimentado con residuos forestales y su optimización mediante algoritmos basados en nubes de partículas. UNED, Tesis doctoral.
  - González-Cancelas N., Soler-Flores F, Orive A., Camarero-Orive A., 2013. Transporte marítimo y medioambiente: las implicaciones de las SECAs y las ECAs. Revista Transportes y Territorio. Universidad de Buenos Aires.
  - González Huerta R., Solorza O., Valenzuela M., 2012. Tecnologías del hidrógeno y celdas de combustible de fuentes renovables. Editorial Académica Española.
  - Goswami Y., Kreith F., 2007. Energy conversion. CRC Press.
  - Gupta R., 2008. Hydrogen Fuel. Production, Transport and Storage. CRC Press.
  - Han J., Charpentier J., Tang T., 2012. State of the Art of Fuel Cells for Ship Applications. IEEE.
  - Heinzl J., Cervi M., Hoffman D., Kuseian J., Nickens A., 2005. Fuel Cell System Models for U.S. Navy Shipboard Application. NAVSEA.
  - Hoogers, G., 2002. Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press.
  - Jones R., Thomas G., 2007. Materials for the Hydrogen Economy. CRC Press.
  - Justi E., 1985. Hidrógeno solar. Energía para el futuro. Marcombo. Boixareu Editores.
  - Karni Z., Fontneau, P., 1999. Marine Molten Carbonate Fuel Cell Demonstration Module. USCGC VINDICATOR Ship Interface Estudios. John J. Mc Mullen Associates, Inc.
  - Kumm W.H., Lisle, H.L. Jr., 1997. Feasibility Study Of Repowering the USCGC VINDICATOR (WMEC-3) With Modular Diesel Fueled Direct Fuel Cells. Arctic Energies

LTD. (AEL).

- Lakeman, J. B., & Browning, D. J., 2004. The role of fuel cells in the supply of silent power for operations in littoral waters. QINETIQ LTD GOSPORT (UNITED KINGDOM) HASLER MARINE TECHNOLOGY PARK.
- Lanz, A., 2001. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. College of the Desert. Rev. 0.
- Linares J., Moratilla B., 2007. El hidrógeno y la energía. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI.
- López Palancar, L., 2007. Sistemas Propulsivos, Cartagena.
- López Sastre J., Díaz J., Romero-Ávila C., 2004. La pila de combustible. Universidad de Valladolid.
- Martín F., Sala V., 2004. Estudio comparativo entre los combustibles tradicionales y las nuevas tecnologías energéticas para la propulsión de vehículos destinados al transporte. Universitat Politècnica de Catalunya Departament de Màquines i Motors Tèrmics.
- Martínez T., Ruiz A., Muro A., 2008. Modelos de consumo y emisiones en el transporte: Estado del arte. Universidad de Castilla-La Mancha.
- Mertens A., 2010. Fuel Cell Systems for Zero Emission Ships: the Zemships Propulsion System and beyond. Zemships conference, H2 Expo, Hamburg.
- Morán F., 1995. Los costs de explotación del buque. COMME.
- Muñoz M., Payri F. 1989. Motores de combustión interna. Sección de Publicaciones de la ETSII, Fundación general – UPM, 3ª Ed.
- Ovrum E., 2012. Shipping industry eyeing hydrogen fuel cells as possible pathway to emissions reduction. <http://www.greencarcongress.com/2012/09/h2shipping-20120907.html> . Acceso marzo 2015
- Pagni, J., 2008. Fuel Cells. Green power to the future. Twentyfour7 (Wartsila Magazine)
- Rand D., Dell R., 2008. Hydrogen Energy. Challenges and Prospect. The Royal Society of

Chemistry.

- Rifkin J., 2002. La economía del hidrógeno. Ed. Paidós.
- SAE, 2002. Hydrogen and Its future as a Transportation Fuel. Ed. Dabiel J. Holt. Society of Automotive Engineers, Inc. USA.
- Schneider J., Dirk S., 2010. ZEMShip. Proceedings WHEC2010.
- Selim A., Zhou, P., 2006. A comparative study on life cycle analysis of molten carbon fuel cells and diesel engines for marine application. Journal of Power Sources.
- Srinivasan S., 2006. Fuel Cells. From Fundamentals to Applications. Springer.
- Stopford, M., 2003. Maritime Economics. 2ª Ed. Routledge. London.
- TET, The Economic Time, 2007. Essar Shipping places \$210 mn orders for bulk carriers <http://articles.economictimes.indiatimes.com/> . Acceso mayo 2015.
- U.S. Congress, Office of Technology Assessment.1986. Marine Applications for Fuel Cell Technology. A Technical Memorandum, OTA-TM-O-37 (Washington, DC: U.S. Government Printing Office).
- US Department of Energy (DoE), 2012. Annual Progress Report. <http://www.fuelcelltoday.com/news-archive/2013/january/us-doe-publishes-2012-annual-progress-report> . Acceso mayo 2015.
- Veldhuis I., Richardson R., Stone H., 2005. A hydrogen fuelled gas turbine powered high-speed container ship: a technical & economic investigation of the ship & associated port infrastructure. International conference on fast sea transportation, FAST 2005, St. Petersburg, Russia.
- Veldhuis I., Richardson R., Stone H., 2007. Hydrogen Fuel in a marine environment. International Journal of Hydrogen Energy 32.
- Violat J., 2012. <http://www.u-historia.com/uhistoria/historia/turismo/visitau34/>. Acceso abril 2015.
- Viswanathan B., Scibioh M., 2007. Fuel Cells. Principles and Applications. CRC Press.

- 
- Winkler, W., Nehter, P., Williams, M., Tucker, D., Gemmen, R.,2006. General fuel cell hybrid synergies and hybrid system testing status. *Journal of Power Sources*.