

UNIVERSIDADE DE A CORUÑA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA Y
MÁQUINAS**

TECNOLOGÍAS MARINAS

ENERGÍA Y PROPULSIÓN

**VIABILIDAD DEL HIDRÓGENO EN
EMBARCACIONES DE RECREO**

TRABAJO FIN DE GRADO

JUNIO – 2016

**AUTOR: Bartomeu Crespí Reynés
TUTOR: Ángel Martín Costa Rial**

AUTORIZACIÓN PARA LA PRESENTACIÓN DEL TRABAJO FIN DE GRADO

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA Y MÁQUINAS

TECNOLOGÍAS MARINAS

D. ÁNGEL MARTÍN COSTA RIAL, autorizo al alumno BARTOMEU CRESPI REYNÉS, con DNI nº 41573619-S a la presentación del trabajo fin de grado titulado:

VIABILIDAD DEL HIDRÓGENO EN EMBARCACIONES DE RECREO

CONVOCATORIA: JUNIO – 2016

Fdo. El Tutor

Fdo. El Alumno

Ángel Martín Costa Rial

Bartomeu Crespí Reynés

Índice

1.RESUMEN/ABSTRACT.....	4
2.INTRODUCCIÓN.....	5
2.1.Situación energética actual.....	5
2.2.Problemas asociados.....	5
2.3.Alternativas.....	7
3.EL_HIDRÓGENO.....	8
3.1.Estado.....	9
3.2.Densidad.....	10
3.3.Volumen específico.....	12
3.4.Difusividad.....	13
3.5.Toxicidad.....	13
3.6.Energía.....	13
3.6.1.Poder calorífico.....	14
3.6.1.1.Energía específica.....	14
3.6.1.2.Densidad energética.....	15
3.6.1.3.Comparación con acumuladores eléctricos.....	16
3.6.1.4.Comparación gráfica.....	17
3.6.2.Inflamabilidad.....	18
3.6.2.1.Energía de ignición.....	19
3.6.2.2.Temperatura de autoignición.....	19
3.6.2.3.Rango de inflamabilidad.....	20
3.6.2.4.Velocidad de deflagración.....	22
3.6.2.5.Características de la llama.....	23
3.6.2.6.Octanaje.....	24
3.7.Fragilización por hidrógeno.....	25
3.8.Fugas.....	25
3.9.Recopilación de propiedades.....	28
4.PRODUCCIÓN DEL HIDRÓGENO.....	29
4.1.A partir de energías renovables.....	31
4.1.1.Electrolisis.....	31

4.1.1.1.Partes de una celda electrolítica.....	32
4.1.1.1.1.Electrodos.....	33
4.1.1.1.2.Diafragma.....	34
4.1.1.1.3.Electrolito.....	34
4.1.1.2.Reacciones.....	35
4.1.1.3.Influencia de la temperatura en la electrolisis.....	36
4.1.1.4.Optimización económica.....	38
4.1.1.5.Clasificación de los electrolizadores.....	38
4.1.2.Termolisis.....	40
4.1.3.Ciclos termoquímicos.....	40
4.1.4.Biomasa.....	43
4.1.4.1.Gasificación de la biomasa.....	44
4.1.4.2.Pirólisis.....	44
4.1.5.Procesos fotolíticos.....	45
4.1.5.1.Proceso fotobiológico.....	45
4.1.5.2.Proceso fotoelectroquímico.....	46
4.2.A partir de combustibles fósiles.....	46
4.2.1.Reformado del gas natural.....	47
4.2.2.Reformado de combustibles líquidos.....	50
4.2.3.Gasificación del carbón.....	51
5.ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO.....	52
5.1.Hidrógeno comprimido.....	54
5.1.1.Clasificación de los tanques.....	56
5.1.2.Tipos de los compresores.....	57
5.1.3.Energía requerida para la compresión.....	58
5.2.Hidrógeno líquido.....	60
5.2.1.Orto-hidrógeno y para-hidrógeno.....	61
5.2.2.Energía requerida para la licuación.....	62
5.2.3.Aislamiento.....	64
5.3.Otros tipos de almacenaje.....	67
5.3.1.Hidruros metálicos.....	67
5.3.2.Nanotubos de carbono.....	69
5.3.3.Microesferas de vidrio.....	70

6.PILAS DE COMBUSTIBLE.....	71
6.1.Historia de las pilas de combustible.....	73
6.2.Diferencias entre un acumulador y una pila de combustible.....	76
6.3.Ventajas y desventajas de las pilas de combustible.....	77
6.4.Tipos de pilas de combustible.....	79
6.4.1.Alcalinas (AFC).....	80
6.4.2.Membrana de intercambio de protones (PEMFC).....	82
6.4.3.Ácido fosfórico (PAFC).....	84
6.4.4.Carbonatos fundidos (MCFC).....	85
6.4.5.Óxido sólido (SOFC).....	87
6.4.6.Otros tipos de pilas de combustible.....	89
7.APLICACIÓN.....	91
7.1.Pila de combustible.....	92
7.1.1.Elección de la pila de combustible.....	93
7.1.1.1.Tiempo de arranque.....	97
7.1.1.2.Tolerancia a las impurezas.....	97
7.1.2.PEMFC.....	98
7.2.Almacenamiento de hidrógeno.....	100
7.2.1.Comparación: hidrógeno – gasolina.....	101
7.2.2.Comparación: hidrógeno – gasóleo.....	103
7.2.3.Comparación de gráficos.....	104
7.2.4.Tanques a presión.....	106
7.2.5.Tanque de hidrógeno líquido.....	108
7.3.Ejemplos de instalación en barcos.....	110
7.4.Suministramiento de combustible en un puerto.....	114
7.4.1.Conversión de litros de hidrocarburo a kilogramos de hidrógeno.....	115
8.CONCLUSIONES.....	119
9.ANEXO.....	120
9.1.Pilas de hidrógeno Ballard.....	120
9.2.Tanque presurizado a 700 bar (Toyota).....	123
9.3.Tanque de hidrógeno líquido.....	124
9.4.Densidad del gasóleo y la gasolina.....	127
10.BIBLIOGRAFÍA.....	128

1. RESUMEN / ABSTRACT

Resumen

En este trabajo se van a estudiar las pilas de hidrógeno y analizar su viabilidad a bordo de embarcaciones de recreo, dejando de lado el aspecto económico. El objetivo que se persigue es la supresión de las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera aunque, como se verá, también va a disminuir la contaminación acústica.

Se analizan las propiedades del hidrógeno, así como los métodos de producción, almacenamiento y distintas pilas de combustible para su aprovechamiento energético. Finalmente se proponen distintas embarcaciones y un puerto deportivo para analizar la cantidad de hidrógeno que deberían albergar, así como la pila de combustible necesaria.

Abstract

The purpose of this research is to study the fuel cells and to analyse its viability on pleasure crafts, leaving aside the economic aspect. The objective is the removal of the pollutant emissions to the atmosphere although, as will be seen, it will also reduce the noise pollution.

The aspects explored are the properties of the hydrogen, its production methods, its storage and different kinds of fuel cells for its energy use. Finally, various watercrafts and a marina are proposed to analyse the amount of hydrogen that they should store, and the fuel cell needed.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Situación energética actual

La velocidad de desarrollo de la humanidad está directamente relacionada con la disponibilidad de recursos energéticos a su alcance. Hoy en día es impensable no disponer de energía externa en todo momento. Desde a primera hora en la que despertamos hasta el momento de ir a dormir dependemos de ella en el transcurso de nuestras acciones: encender la luz, calentar la comida, bajar con el ascensor, hacer uso de algún medio de transporte, sistemas de climatización, y un largo etcétera.

Teniendo en cuenta que la población mundial sobrepasó los 7.000 millones de personas en el año 2011, y con previsiones de un continuado aumento, es lógico pensar que el consumo energético irá en consonancia.

Se estima que en el año 2013 el consumo energético mundial se situó sobre los 157.000 TWh, de los cuales más de un 86 % fue generada a través de combustibles fósiles: petróleo, carbón, gas natural y gas licuado del petróleo. A pesar de existir tecnología suficiente para dejar de depender de dichos combustibles, parece ser que son muchos los intereses en este sector que impiden un cambio de tendencia, e ir hacia formas de producción de energía más sostenibles.

2.2. Problemas asociados

El consumo de los llamados combustibles fósiles llevan en auge desde el siglo XIX. Su consumo acarrea una serie de problemas que afectan a nivel mundial. Los problemas son los siguientes:

- Las reservas se encuentran concentradas geográficamente en distintos puntos del planeta. Unos pocos países son los que suministran combustibles fósiles al resto del mundo, por lo que la gran mayoría de países dependen energéticamente de terceros. En dicho suministro

pueden existir influencias políticas y/o económicas, que repercutan severamente en el precio.

- Además, pueden existir tensiones entre países ante la negación de comprar/vender los productos petrolíferos a los precios deseados, o incluso pactar bloqueos. También existe la posibilidad de que ciertos países impidan el tránsito de combustibles en su territorio terrestre o marítimo, bloqueando de esta forma la red de distribución. Todo esto deriva en tensiones y conflictos bélicos por el poder energético.
- La combustión de los combustibles fósiles produce gases contaminantes como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos nítricos (NO_x) y el dióxido de azufre (SO₂), los cuales son dañinos para la salud, provocando cada año 12,6 millones de muertes según la OMS, además de numerosas enfermedades pulmonares. Por ejemplo, la misma OMS en 2012 afirmó que los gases del diésel era un causante del cáncer de pulmón y tumores en la vejiga. Aparte de ser dañinos para la salud humana y animal, también afecta a la atmósfera, favoreciendo al cambio climático. Algunas consecuencias se están empezando a notar: incremento de huracanes, sequías, aumento de la temperatura media mundial batiendo récords constantemente, o el aumento del nivel del mar debido al deshielo de los polos.
- Debido a las emisiones de óxidos de nitrógeno y azufre producidas por dichos combustibles, tiene lugar la lluvia ácida. Se debe a que dichos óxidos reaccionan en la atmósfera formando ácido nítrico y sulfúrico, precipitando hacia la superficie terrestre. Esta precipitación conocida como lluvia ácida causa daños en la vegetación, en la tierra de cultivo y la propia agua, además de corroer estructuras metálicas.
- Otro problema del crudo es que se trata de un recurso limitado, por esta simple razón es más que suficiente para buscar alternativas antes de agotarlos y quedarnos “a oscuras”. Económicamente el crudo subirá de precio a medida que se vayan agotando las existencias, mientras que las alternativas energéticas, como puede ser el hidrógeno, bajarán de precio al

aumentar la escala de producción. Para hacer más favorable la transición, suele ser necesaria la ayuda por parte de los gobiernos.

2.3. Alternativas

Se deben buscar alternativas que permitan sustituir los actuales sistemas que funcionan con energías fósiles, para poder salvar los problemas que llevan asociados.

Alternativas de generación de electricidad hay muchas y diversas, tales como el aprovechamiento de la energía solar fotovoltaica, solar térmica, solar termoeléctrica, energía eólica, mareomotriz, undimotriz o la biomasa entre muchas otras.

La electricidad solo puede ser usada en un lugar estacionario o como mucho con movilidad limitada, al necesitar estar conectado físicamente a la red de suministro. Por esta razón deben buscarse vectores energéticos que permitan el transporte de una gran cantidad de energía. Precisamente el hidrógeno es un candidato, entre otros, al tratarse de:

- Un recurso inagotable repartido por prácticamente todo el mundo, al poder extraerse del agua mediante electricidad.
- Una energía limpia al no generar gases contaminantes.

El desarrollo sostenible es el gran objetivo del siglo XXI. El despilfarro cometido con los recursos fósiles y sus consecuencias obligan a los países desarrollados a iniciar un camino hacia las energías renovables, respetuosas con el entorno.

3. EL HIDRÓGENO

El nombre del hidrógeno proviene de la palabra latina “*hydrogenium*”, compuesta por “*hydro*” (agua) y “*genium*” (generar). Su nombre se debe a su descubrimiento, en el que Henry Cavendish en 1766 observó la generación de agua en su combustión. De todas formas no fue hasta el 1783 cuando Antonie Lavoisier le dio nombre al confirmar que estaba ante un nuevo elemento.

El hidrógeno es elemento más abundante del universo constituyendo un 75% de la materia y un 90% en número de átomos, abundando en estado libre principalmente en las estrellas (como por ejemplo es el caso del Sol). En la atmósfera terrestre apenas puede encontrarse en estado libre, con una proporción de 1 ppm en volumen. Sin embargo se trata del decimoquinto elemento más abundante en la atmósfera, gracias a que forma parte de compuestos químicos como son el agua o hidrocarburos.

Es el primer elemento de la tabla periódica, tratándose del más simple de todos los elementos con un sólo átomo orbitando a su alrededor del núcleo central. Su densidad es la menor de todos los elementos conocidos hasta ahora, con una relación respecto al aire 14 veces inferior.

Existen tres isótopos naturales del hidrógeno:

- Protio: el núcleo del átomo está formado por un solo protón. Constituye un 99,985% de las moléculas existentes de hidrógeno.
- Deuterio: el núcleo está formado por un protón y un neutrón. Su abundancia natural se encuentra en un 0,015%.
- Tritio: tiene dos neutrones en su núcleo atómico, se forma naturalmente, pero tiene una vida limitada con una media de 12,26 años. Su abundancia en la tierra es de apenas un 10^{-15} %.

3.1. Estado

El hidrógeno a temperatura ambiente se encuentra en estado gas, y es que se trata del segundo elemento con los puntos de ebullición y de fusión más bajos, después del helio. A presión atmosférica debe someterse a $-252,87\text{ °C}$ para llegar al punto de ebullición y así obtenerlo en estado líquido. El punto de solidificación a presión atmosférica se sitúa en $-259,13\text{ °C}$.

Como en todos los gases, a medida que se eleva la presión aumenta la temperatura del cambio de estado, hasta un punto que se llega a la presión crítica a partir de la cual por mucho que se suba la presión, la temperatura de licuación se mantendrá.

Por otro lado, cada gas también tiene una temperatura crítica, la cual indica el límite por encima del cual un gas no puede ser licuado por compresión. Las dos críticas, temperatura y presión, dependen una de la otra, formando un único punto conocido como punto crítico. La presión crítica del hidrógeno es de 12,96 bar y la temperatura crítica de $-240,01\text{ °C}$.

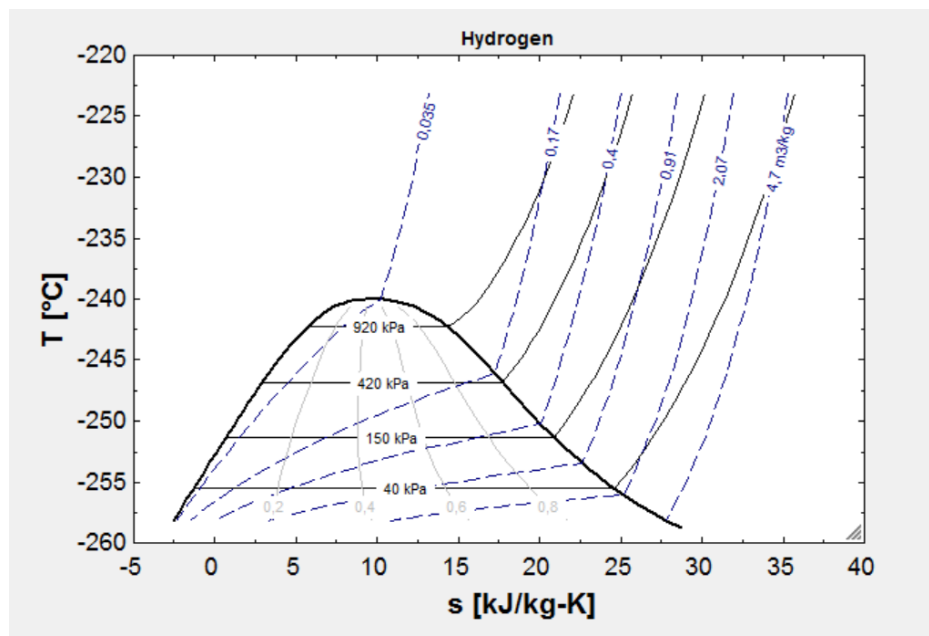


Figura 3.1.1 – Diagrama T-s del hidrógeno.

El punto crítico en el diagrama T-s (figura 3.1.1) se sitúa en el punto más alto de la curva, marcando el límite entre la línea de líquido saturado y la línea de vapor saturado.

En cuanto a la capacidad calorífica específica, el hidrógeno tiene un calor específico a presión constante (c_p) de 28,623 kJ/kmol·K y un calor específico a volumen constante (c_v) de 20,309 kJ/kmol·K.

3.2. Densidad

La densidad hidrógeno es la más baja de todos los elementos conocidos. En condiciones normales (0 °C y 1 atm) tal y como hemos analizado se encuentra en estado gas, y tiene una densidad de 0,0835 kg/m³. Como cualquier otro elemento, existe una variación de la densidad en caso de variar la presión o la temperatura a la cual se mide.

En estado líquido la densidad apenas varía con la presión debido a que los líquidos son muy poco compresibles. La densidad es de 70,8 kg/m³, apenas 70,8 gramos de líquido por litro. Muy inferior a los 1.000 gramos por litro del agua a los que estamos acostumbrados a tratar.

Para saber cuantificadamente la diferencia de densidad entre ambos estados, resulta de la división de la densidad del líquido entre la densidad del gas:

$$\frac{70,8 \text{ kg/m}^3}{0,0835 \text{ kg/m}^3} = 847,9 \approx 848 \quad (3.2.1)$$

Su densidad en estado líquido aumenta 848 veces en comparación con el estado gas a temperatura y presiones normales, por lo que la diferencia de volumen es muy considerable. Esta variación cobra mucha importancia en el transporte, al poder cargar 848 veces más de hidrógeno en un mismo espacio, o en un punto de acumulación para su consumo al poder almacenar 848 más energía que de hacerlo en condiciones de presión y temperatura normales.

El problema para la obtención del hidrógeno líquido es la temperatura crítica que se ha analizado anteriormente, la cual es de -240,01 °C. Está temperatura

extremadamente baja complica la obtención del hidrógeno en estado líquido, además del mantenimiento de dicha temperatura debido al gradiente térmico respecto al ambiente.

Como alternativa a la licuación del hidrógeno, es posible la compresión a temperatura ambiente. En la siguiente tabla puede observarse la variación de la densidad del hidrógeno a medida que se le aumenta la presión, manteniendo una temperatura constante de 20 °C.

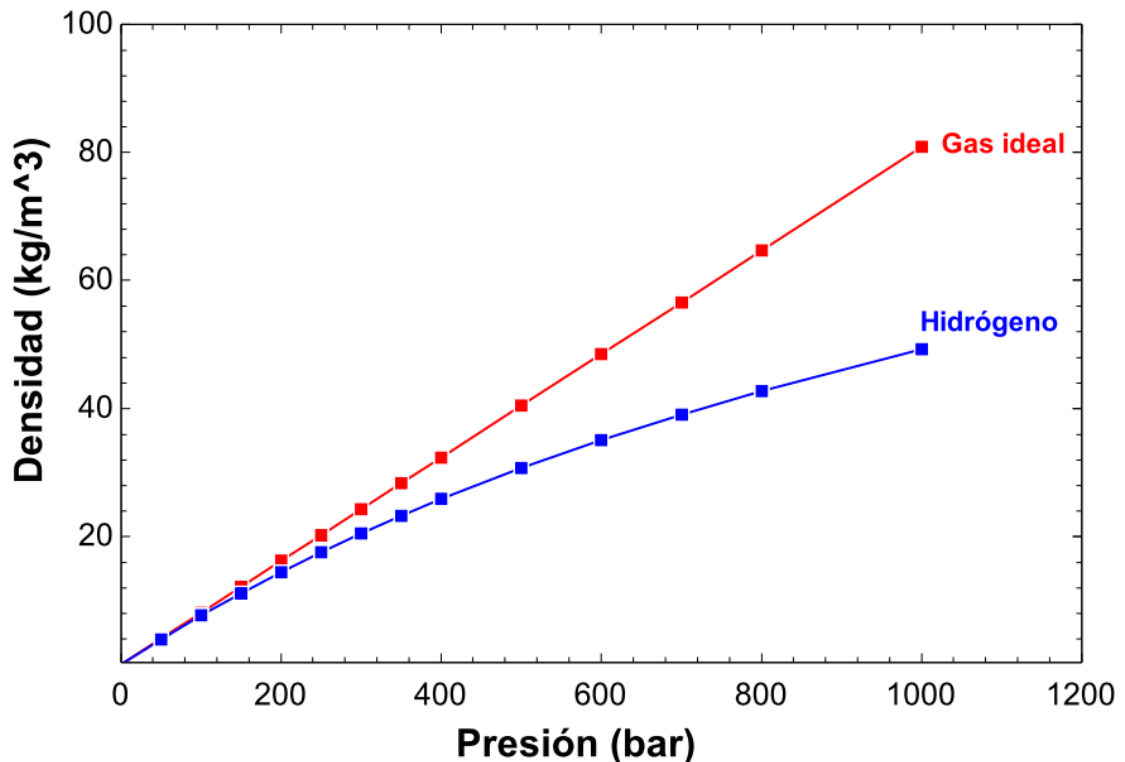


Figura 3.2.1 – Variación de la densidad del hidrógeno con la presión (a temperatura constante).

Al no tratarse de un gas ideal, puede observarse como el aumento de la densidad es cada vez menor a presiones elevadas. La presurización tiene un coste energético, además de un tanque de almacenamiento capacitado para soportarlo. En su conjunto hace que carezca de sentido la realización de tanques mucho más presurizados que los 700 bar existentes en la actualidad.

Escogiendo algunos valores de presión a las cuales se están realizando tanques de almacenamiento de hidrógeno presurizado, se va a analizar la relación

de volumen en comparación con el estado normal (0 °C y 1 atm).

Presión	250 bar	500 bar	700 bar
Densidad	17,86 kg/m ³	31,22 kg/m ³	36,69 kg/m ³

Tabla 3.2.1 – Densidad del hidrógeno a distintas presiones.

Para una presión de 250 bar la densidad es de 17,86 kg/m³, por lo que la relación en comparación con el estado normal es:

$$\frac{17,86 \text{ kg/m}^3}{0,0835 \text{ kg/m}^3} = 213,9 \quad (3.2.2)$$

Para 500 bar, la densidad sigue subiendo considerablemente. Nos quedaría:

$$\frac{31,22 \text{ kg/m}^3}{0,0835 \text{ kg/m}^3} = 373,9 \quad (3.2.3)$$

Finalmente, los 700 bar. Se trata de la presión máxima conseguida para la comercialización de depósitos de hidrógeno, cuyo logro se encuentra en manos de Toyota.

$$\frac{36,69 \text{ kg/m}^3}{0,0835 \text{ kg/m}^3} = 439,4 \quad (3.2.4)$$

3.3. Volumen específico

El volumen específico es la inversa de la densidad, por lo es expresado en volumen por unidad de masa. De este modo, el volumen específico del hidrógeno en condiciones normales es de 11,976 m³/kg, mientras que para el hidrógeno líquido es de 0,014 m³/kg.

3.4. Difusividad

La difusividad de un gas depende de la presión y la temperatura a la que se mida. En condiciones normales la del hidrógeno es de $0,625 \text{ cm}^2/\text{s}$, la cual es muy elevada en comparación con otros combustibles gaseosos, los cuales están entorno a $0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$.

La elevada difusividad y su muy baja densidad, provoca que en caso de fuga sea extendida rápidamente de forma vertical.

3.5. Toxicidad

El hidrógeno no es un gas tóxico en sí mismo, pero al ser incoloro, inodoro e insípido puede desplazar el oxígeno que se encuentra en el aire y tener ciertas consecuencias. Niveles de oxígeno por debajo del 19,5% pueden generar una disminución de las capacidades mentales, y por debajo del 16% desorientación, falta de juicio, y fatiga. En caso de estar por debajo del 12%, se pierde el conocimiento sin haber percibido ningún síntoma exterior.

Es por esta razón que se debe tener especial cuidado con la manipulación del hidrógeno en recintos cerrados, ya que se corre riesgo de asfixia, además de su combustión en caso de existir una fuente de ignición.

También es importante destacar que es un elemento no corrosivo, ni radioactivo, ni cancerígeno, por lo que estar a su exposición no conlleva ningún problema más allá de los mencionados anteriormente.

3.6. Energía

Todo elemento reaccionable es capaz de liberar o absorber una cierta cantidad de energía al llevarse a cabo el proceso. La reacción que nos interesa es la producida en las pilas de combustible, y esta es la del hidrógeno con el oxígeno, que al reaccionar forman agua.



3.6.1. Poder calorífico

La cantidad de energía por unidad de masa o unidad de volumen que puede desprenderse en la reacción son medidas experimentalmente para ser cuantificadas. Esto da lugar al poder calorífico superior (PCS) y al poder calorífico inferior (PCI):

- PCS: es la cantidad total de calor desprendido en una reacción completa del elemento a analizar.
- PCI: resulta de restar al PCS el calor latente del vapor de agua generado en la combustión. Es normalmente el término usado en las máquinas térmicas y el que se va a usar en este trabajo, al desaprovecharse el calor latente del vapor de agua que está mezclado entre los gases de la combustión.

El poder calorífico de una sustancia puede medirse en peso o en volumen, a lo cual nombramos energía específica y densidad energética. A continuación las vamos a analizar de forma individualizada.

3.6.1.1. Energía específica

La cantidad de energía acumulada por unidad de masa es llamada energía específica. El hidrógeno, en condiciones normales tiene un PCS por unidad de peso de 141,89 MJ/kg, mientras que el PCI es de 119,97 MJ/kg.

En la siguiente tabla se compara el poder calorífico con otros combustibles:

Combustibles	PCI (MJ/kg)	PCS (MJ/kg)
Combustibles gaseosos		
Gas natural	47,14	52,23
Hidrógeno	120,21	142,18
Combustibles líquidos		
Gasolina convencional	43,45	46,54
Diesel convencional	42,79	45,77
Combustibles sólidos		
Carbón sub-bituminoso (seco)	22,73	23,97
Coque de petróleo (seco)	28,61	29,86

*Mediciones a 0 °C y 1 atm.

Fuente: Hydrogen Analysis Resource Center

Tabla 3.6.1.1.1 – Poderes caloríficos de distintos combustibles.

Como se puede comprobar, el hidrógeno casi triplica al resto de combustibles por unidad de peso, por lo cual le confiere la ventaja de almacenar mayor cantidad de energía que el resto en un mismo peso. Como se verá en el apartado de almacenamiento, esta ventaja queda atenuada debido al peso que deben tener los recipientes que lo acumulan.

3.6.1.2. Densidad energética

La energía existente por unidad de volumen es llamada densidad energética. Sabiendo el poder calorífico y la densidad se puede calcular:

$$PCI_{H_2} = \frac{0,0835 \text{ kg}}{m^3} \times \frac{120,21 \text{ MJ}}{\text{kg}} = 10,04 \text{ MJ/m}^3 \quad (3.6.1.2.1)$$

$$PCS_{H_2} = \frac{0,0835 \text{ kg}}{m^3} \times \frac{142,18 \text{ MJ}}{\text{kg}} = 11,87 \text{ MJ/m}^3 \quad (3.6.1.2.2)$$

De este modo, el PCI del hidrógeno es de 10,04 MJ/m³, y el PCS de 11,87 MJ/m³, siempre en condiciones normales.

Si se compara densidad energética de otros combustibles fósiles habituales con el del hidrógeno se observa la gran diferencia existente:

	Densidad (kg/m ³)	PCI (MJ/kg)	Densidad energética
Hidrógeno (1 atm)	0,0835	120,21	0,01 GJ/m ³
Gasolina	724	43,45	31,46 GJ/m ³
Diesel	832	42,79	35,60 GJ/m ³
Gas natural (250 bar)	221,36	47,14	10,43 GJ/m ³

Tabla 3.6.1.2.1 – Densidad energética de distintos combustibles. Se han convertido los MJ/m³ a GJ/m³ para que resulte más visual la comparación.

La baja densidad energética es la causante de que deba comprimirse o licuarse al almacenarlo, para poder tener una capacidad energética mayor.

	Densidad (kg/m ³)	PCI (MJ/kg)	Densidad energética
Hidrógeno (250 bar)	17,86	120,21	2,146 GJ/m ³
Hidrógeno (500 bar)	31,22	120,21	3,752 GJ/m ³
Hidrógeno (700 bar)	39,69	120,21	4,771 GJ/m ³
Hidrógeno líquido	70,80	120,21	8,510 GJ/m ³

Tabla 3.6.1.2.2 – Densidad energética del hidrógeno a distintas presiones. Se han convertido los MJ/m³ a GJ/m³ para su comparación con la tabla 3.6.1.2.1.

A pesar de la compresión, la diferencia con otros combustibles sigue siendo notable. Por este motivo para almacenar una misma cantidad de energía se va a necesitar un mayor volumen.

Gracias al elevado rendimiento de las pilas de combustible frente a las máquinas térmicas convencionales, no es necesario almacenar tanta cantidad de energía para conseguir un mismo trabajo. De esta forma, que la densidad energética sea menor se ve mínimamente compensada

3.6.1.3. Comparación con acumuladores eléctricos

Actualmente, se están implantando acumuladores eléctricos en todo tipo de dispositivos; desde los tradicionales relojes, hasta en vehículos. Existen intereses en el avance tecnológico para poder almacenar la energía en un volumen y peso mínimos.

La cantidad energética acumulada en baterías suelen medirse en kilovatios hora (kWh), pero al estar analizando hasta ahora los datos en unidades del sistema internacional (Joules), se aplicará la conversión: $1 \text{ Wh} = 3600 \text{ J}$.

Existen multitud de tipos de baterías con diferentes características electroquímicas. La más extendida y con unas de las mejores prestaciones del mercado actual es la de iones de litio, comercialmente conocida por Li-ion. Su capacidad de acumulación se mueve actualmente en este rango:

- Densidad energética: 1,1 a 2,2 GJ/m³.
- Energía específica: 0,4 a 0,9 MJ/kg

Al compararse con los combustibles analizados anteriormente puede apreciarse la gran diferencia, especialmente en cuanto a la energía específica.

3.6.1.4. Comparación gráfica

En el siguiente gráfico pueden verse distintos combustibles representados según su densidad energética y la energía específica.

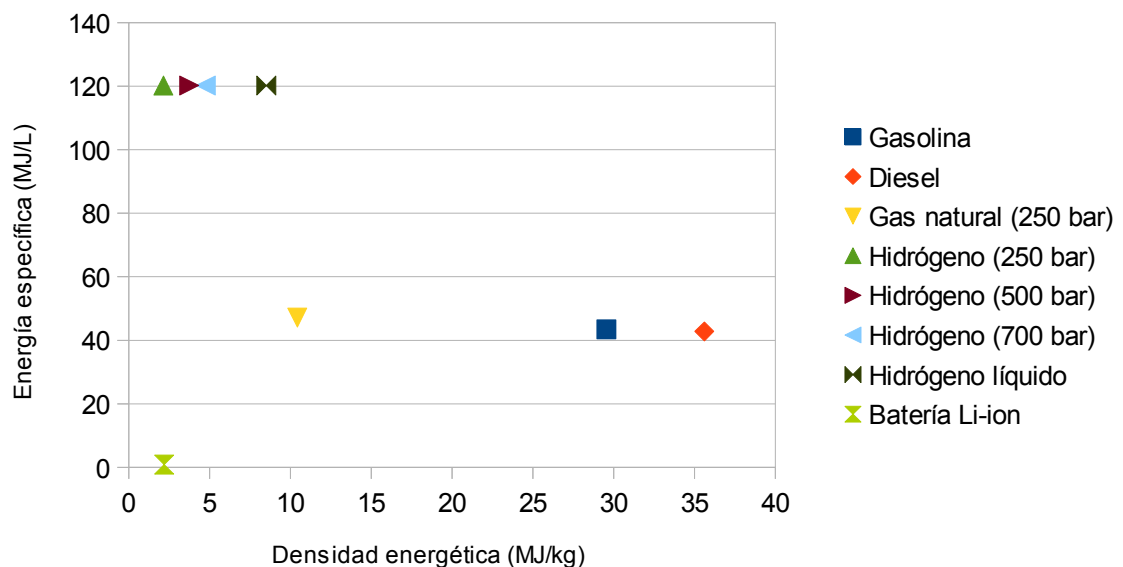


Figura 3.6.1.3.1 – Energía específica y densidad energética.

Se aprecia como el hidrógeno tiene una elevada energía específica, mientras que la densidad energética es baja. Al contrario ocurre con la gasolina y el diesel, que tienen una alta densidad energética pero una energía específica inferior. El gas natural tiene una energía específica ligeramente superior a los dos combustibles nombrados anteriormente, pero una densidad energética más de tres veces inferior. Por último, se encuentra la batería de Li-ion, con unas características claramente inferiores al resto, pero debe tenerse en cuenta que se incluye el peso del recipiente, cosa que no se está haciendo con el resto de combustibles.

3.6.2. Inflamabilidad

Para tener fuego se requiere de tres elementos indispensables: combustible, comburente y energía de ignición. Ante la falta de uno de ellos, es imposible su existencia.

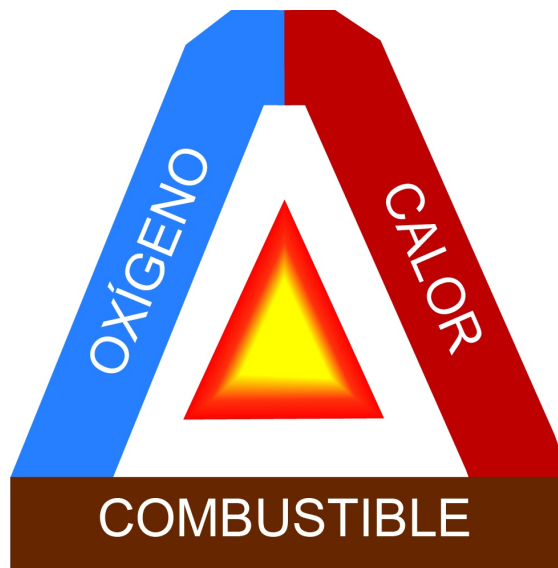


Figura 3.6.2.1 – Representación del triángulo del fuego.

Es representado con un gráfico en forma de triángulo, de forma que cada uno de sus lados corresponde a uno de esos tres elementos, formando lo que es llamado triángulo del fuego.

3.6.2.1. Energía de ignición

La energía de ignición es la energía que necesaria para activar un combustible que forma parte de una mezcla inflamable. Dicho esto, existe una energía mínima de ignición necesaria para poder iniciar la combustión y tenga lugar una reacción en cadena.

La energía mínima a suministrar depende del producto inflamable en cuestión, así como de su concentración, presión y temperatura. Empíricamente se ha comprobado como la energía mínima de ignición disminuye al aumentar la temperatura.

A continuación una tabla de valores de las energías mínimas de ignición para los combustibles analizados anteriormente:

Combustible	Energía de ignición
Hidrógeno	0,02 mJ
Gasolina	0,80 mJ
Gas natural	0,28 mJ

Tabla 3.6.2.1.1 – Energía de ignición de distintos combustibles.

Por tanto, el hidrógeno necesita una energía de ignición muy baja en comparación con otros combustibles. Teniendo en cuenta que el cuerpo humano puede acumular hasta aproximadamente 10 mJ de electricidad estática, nos podemos hacer una idea del peligro que puede suponer la manipulación del hidrógeno.

3.6.2.2. Temperatura de autoignición

La temperatura de autoignición es la temperatura mínima a presión atmosférica en la cual un combustible en contacto con el comburente arde sin una fuente de ignición externa. Gracias a la temperatura se alcanza la energía de activación suficiente para iniciar la combustión.

Para el hidrógeno, la temperatura de autoencendido es de 571 °C. Al ser bastante elevada es muy difícil que pueda arder sin una energía de activación

externa al sistema.

En la siguiente tabla se puede comparar con los combustibles habituales:

Combustible	Temperatura de autoignición
Hidrógeno	571 °C
Gasolina	260-280
Diesel	250-270 °C
Gas natural	537 °C

Tabla 3.6.2.2.1 – Temperatura de autoignición de distintos combustibles.

3.6.2.3. Rango de inflamabilidad

El rango de inflamabilidad es el margen comprendido entre la concentración mínima y máxima de un gas o vapor inflamable, de tal modo que en cualquiera de estas riquezas de combustible la mezcla puede incendiarse con una llama o chispa. Dicho margen viene comprendido por los llamados “límite inferior de inflamabilidad” (LII) y “límite superior de inflamabilidad” (LSI). Ante un aumento de temperatura o presión, dichos límites varían al alza.

Por tanto el LII es la cantidad mínima de combustible presente en la atmósfera que permite la combustión. Por debajo de dicho límite no existe combustible suficiente para permitirla, ya que la mezcla combustible/aire es demasiado pobre.

El LSI es la máxima cantidad de combustible presente en la atmósfera en la que es posible realizar la combustión. Por encima de dicho límite no es posible al ser la mezcla combustible/aire demasiado rica.

Entre ambos límites la mezcla es inflamable, por lo que el combustible y la atmósfera se encuentran en proporciones correctas para permitir la combustión en caso de tener una fuente de ignición.

A continuación se exponen los límites de inflamabilidad de los combustibles analizados:

Combustible	LII	LSI
Hidrógeno	4%	75%
Gas natural	5,3%	15%
Gasolina	1%	7,6%
Diesel	0,6%	5,5%

*Datos a presión atmosférica

Tabla 3.6.2.3.1 – Comparación de los límites de inflamabilidad de distintos combustibles.

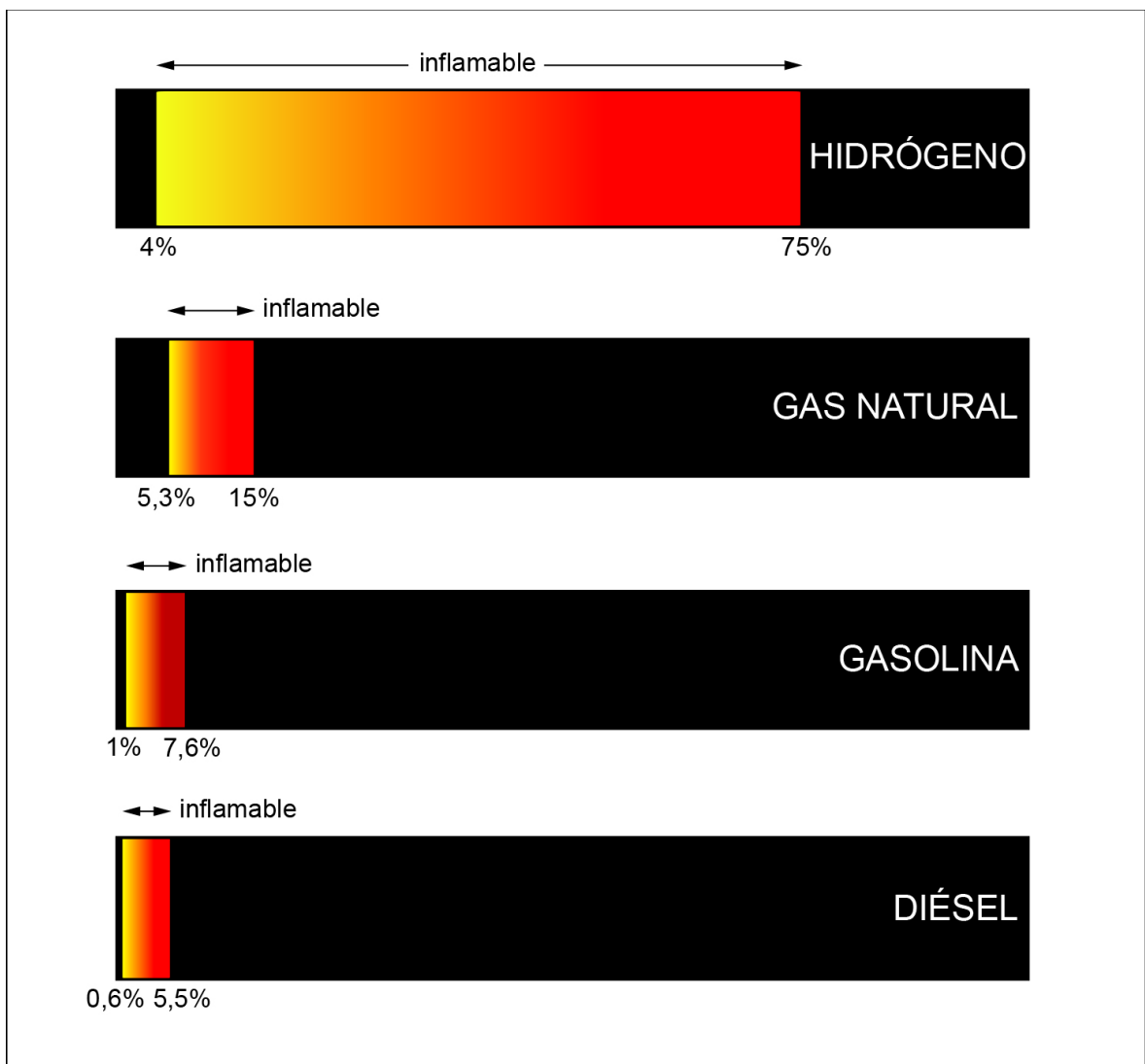


Figura 3.6.2.3.1 – Representación gráfica de los límites de inflamabilidad.

El hidrógeno es inflamable en un amplio rango de concentración en el aire, principalmente por el alto que es su LSI. Deberá tenerse un especial cuidado en su almacenamiento, para que en ninguna condición pueda entrar dentro de los límites inflamables. Más aún en caso de almacenarlo a presión, ya que como se ha dicho anteriormente el rango de inflamabilidad aumenta.

3.6.2.4. Velocidad de deflagración

La velocidad de deflagración se define como la velocidad a la que se desplaza la zona de reacción hacia la zona de gases sin quemar (gases de premezcla) en una llama plana y estable, sin pérdidas de calor. Es por tanto, la rapidez en la que un combustible libera la energía térmica almacenada en sus enlaces.

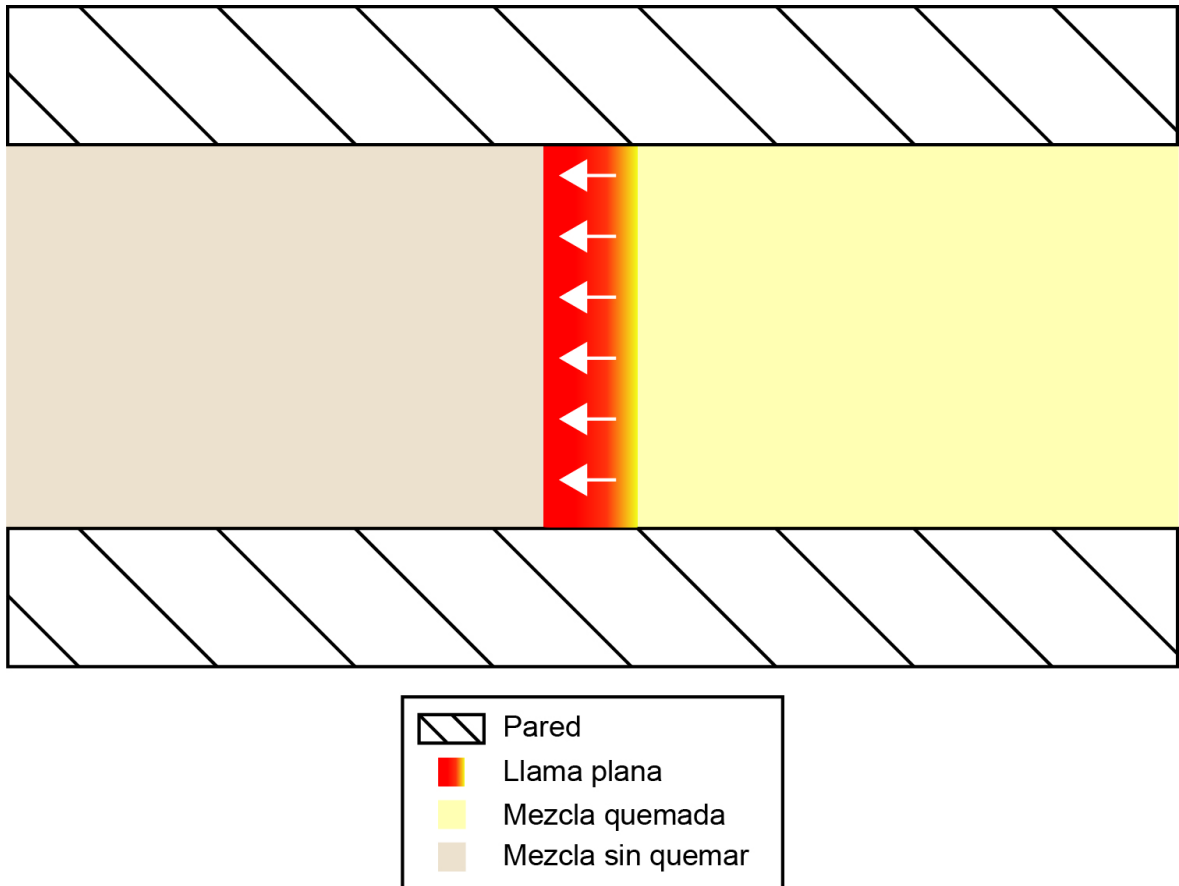


Figura 3.6.2.4.1 – Representación del avance de la llama.

Cada mezcla combustible-comburente tendrá un comportamiento distinto en su combustión, dependiendo del dosado de la mezcla. Analizando el hidrógeno a presión atmosférica, obtenemos el siguiente gráfico:

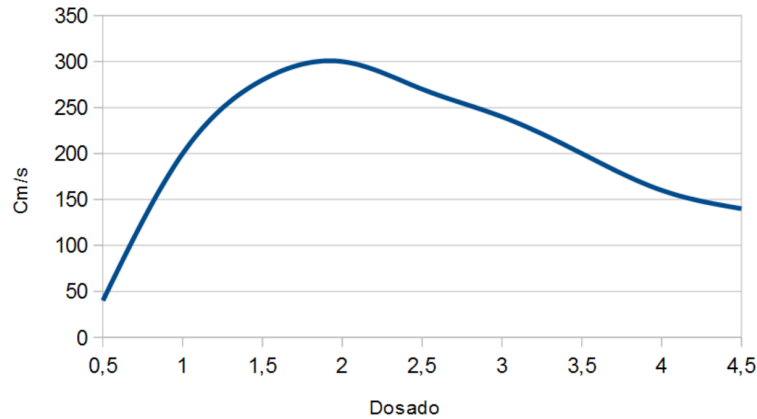


Figura 3.6.2.4.2 – Velocidad de la llama en función del dosado.

3.6.2.5. Características de la llama

Las llamas de hidrógeno se caracterizan por tener un color azul muy claro, resultando casi invisibles a la luz del día debido a la ausencia de hollín. La escasa visibilidad se debe a impurezas en el comburente, tales como humedad o sulfuros. En cambio, en la oscuridad sí son fácilmente visibles las llamas de hidrógeno.

En caso de emergencia en el que se sospeche de una fuga, puede localizarse mediante el acercamiento de algún objeto de tal modo que su quema produzca una llama visible.

Debido a la alta difusividad y la muy baja densidad, el hidrógeno se eleva rápidamente, por lo que la llama será vertical. Si además se le suma que el almacenamiento es a una elevada presión, la llama será de varios metros de altura.

Los incendios de hidrógeno solo pueden producirse a causa de una fuga en su almacenamiento, área en la que puede que la atmósfera se sitúe dentro de los límites de inflamabilidad. Fuera de las zonas en el que se almacena no es posible

la combustión debido a que la baja densidad y la elevada velocidad de difusividad hacen que dispersen rápidamente, provocando que se sitúe por debajo del límite inferior de inflamabilidad.

3.6.2.6. Octanaje

El número de octano es la medida de la capacidad antidetonante del carburante cuando se comprime dentro de un motor de combustión interna. Se trata de una propiedad muy importante en los motores que siguen el ciclo termodinámico del Ciclo Otto, ya que con un octanaje bajo detonaría la mezcla antes de que el pistón pudiese llegar al punto muerto superior. Esto provoca fuerzas contrarias, que hacen sufrir el motor, además de una pérdida de potencia. A este fenómeno se le conoce como picado de bielas.

Por tanto, un combustible con un alto octanaje tiene una mayor capacidad de compresión, la cual está íntimamente relacionada con el rendimiento del motor. El octanaje del hidrógeno es de 130 octanos, superior a las gasolinas utilizadas en competición.

De todas formas, en este trabajo se dará prioridad a las celdas de combustible frente a los motores de combustión interna, debido a:

- La ausencia de piezas móviles
 - Mayor simplicidad, lo cual implica una mayor facilidad de mantenimiento
 - Ausencia de ruidos
 - Ausencia de vibraciones
- Nula contaminación (en los motores de combustión debe existir aceite para lubricar, y siempre una pequeña parte de este termina quemado)
- Mayor rendimiento, sin encontrarse limitado por ningún proceso termodinámico

3.7. Fragilización por hidrógeno

La fragilización por hidrógeno es un proceso en el que se desarrollan fenómenos de interacción entre el hidrógeno y el elemento metalúrgico que lo contiene. Dicha interacción se produce debido a que el hidrógeno es el elemento con el radio atómico más pequeño, formando la molécula de dihidrógeno (H_2) compuesta por dos átomos de hidrógeno. La distancia entre núcleos de los dos átomos adyacentes que la forman es de 0,24 Å.

La fragilización provoca cambios críticos en las capacidades de resistencia, ductilidad y tensión del material. Esta pérdida de capacidades puede derivar en fracturas, que serían muy peligrosas ante la posibilidad de una fuga de hidrógeno.

El fenómeno ocurre especialmente en aceros al carbono o de baja aleación, aunque hay otros materiales susceptibles a sufrir estos daños como son el titanio o el níquel. En el lado opuesto, los materiales que mejor resisten la fragilización son: el acero inoxidable, aleaciones de cobre, aleaciones de aluminio y composite. Además del material que compone el tanque, existen otros factores influyentes como son la concentración del hidrógeno, la presión, la pureza y la temperatura.

La fragilización afecta al hidrógeno almacenado, y por lo tanto en todos y cada uno del proceso a los que está sometido: producción, almacenamiento industrial, transporte y almacenamiento de consumo.

3.8. Fugas

Una vez conocidas sus características, analizaremos como influyen sobre posibilidad de fuga en su almacenamiento.

Ante todo debemos saber que además de fragilizar algunos materiales, también es capaz de traspasar materiales considerados impermeables. Ambas propiedades responden a un mismo motivo: el reducido tamaño de la molécula de hidrógeno. Mientras que otros gases no son capaces de penetrar el material, el hidrógeno sí lo hace. La elección de materiales debe ser adecuada, ya que como

se ha visto las fugas de hidrógeno son muy peligrosas, debido a que al entrar en contacto con el oxígeno perteneciente en el aire existe riesgo de combustión. El rango de inflamabilidad en contacto con el aire es muy amplio, y la cantidad de energía para su ignición muy baja, por lo que existe un alto riesgo de combustión.

Es por estas razones que en espacios donde hay hidrógeno almacenado estacionariamente, se debe disponer de un analizador de aire para comprobar que no existe ninguna pérdida. Además debe existir un sistema de ventilación para que la fuga pueda dispersarse y diluirse rápidamente sin entrar dentro del límite de inflamabilidad. La baja densidad y la alta difusividad favorecen su esparcimiento.

A continuación, un experimento llevado a cabo en el año 2001 en el que dos coches iguales se enfrentaban a una fuga del combustible que se incendiaba. El de la izquierda equipa un tanque de hidrógeno comprimido con 1,5 kg de capacidad, lo que equivale a una energía de 213 MJ. El de la derecha lleva un depósito de gasolina con 2,5 litros de capacidad, equivalente a una cantidad energética de 109 MJ.



Figura 3.8.1 – Los dos coches preparados para tener una fuga.



Figura 3.8.2 – Tres segundos después de la ignición.



Figura 3.8.3 – Un minuto después de la ignición.

Las diferencias de la combustión son evidentes: el coche de gasolina queda totalmente destruido, mientras que el de hidrógeno soporta bien el incendio debido a su llamarada vertical. Los causantes de esta gran extracción de energía de forma vertical son: la baja densidad del hidrógeno respecto al aire, la gran difusividad que posee y la presión a la cual está almacenado.

Además de no afectar al coche, la combustión del hidrógeno no emitirá ningún elemento nocivo para el medio ambiente, solamente CO_2 . En cambio, la combustión de la gasolina generará diversos gases tóxicos que se van directamente a la atmósfera sin ser tratados.

3.9. Recopilación de propiedades

A continuación se expresan un cuadro-resumen de todas las propiedades citadas anteriormente.

Masa atómica	1,00794 kg/kmol
Masa molecular	2,01588 kg/kmol
Densidad del hidrógeno gas	0,0835 kg/Nm ³
Densidad del hidrógeno líquido	0,0708 kg/l
Densidad energética del hidrógeno gas	10,8 MJ/Nm ³
Densidad energética del hidrógeno líquido	8,495 MJ/l
Punto de ebullición	20,28 K
Punto de fusión	14,02 K
Poder calorífico inferior del hidrógeno gas	119,97 MJ/kg
Poder calorífico superior del hidrógeno gas	141,89 MJ/kg
Limites de explosión	4,1-75% en volumen
Limites de detonación	18,3-59% en volume
Temperatura de combustión instantánea	844 K
Capacidad calorífica específica	Cp=14,29 kJ/kgK Cv=10,16 kJ/kgK
Presión crítica	12,96 bar
Temperatura crítica	33,14 K

*Mediciones en condiciones normales (20°C y 1 atm)

Tabla 3.9.1 – Recopilación de propiedades del hidrógeno.

4. PRODUCCIÓN DEL HIDRÓGENO

Estudiadas las propiedades del hidrógeno, a continuación se analizarán sus formas de extracción para poder ser usado como combustible. A pesar de ser el elemento más abundante en el universo y del decimoquinto más presente en la atmósfera, es difícil encontrarlo en estado puro en nuestro planeta. Esto se debe a su fácil reacción con otros elementos, por lo que apenas se encuentra en una proporción de 1 ppm en volumen en la atmósfera terrestre, una cantidad ínfima.

De esta forma, una gran diferencia con los combustibles fósiles es que estos sí se encuentran directamente de la naturaleza. En cambio, para obtener hidrógeno deberán aplicarse reacciones químicas.

La extracción del hidrógeno puede efectuarse con métodos muy distintos: a partir del agua (H_2O) mediante la electrolisis, por la disociación de hidrocarburos, ciclos termoquímicos, termólisis,... Actualmente, alrededor de un 96 % de la producción mundial de este elemento se realiza a partir de hidrocarburos, y únicamente un 4 % es generado a partir de procesos que pueden ser renovables, principalmente por electrolisis.

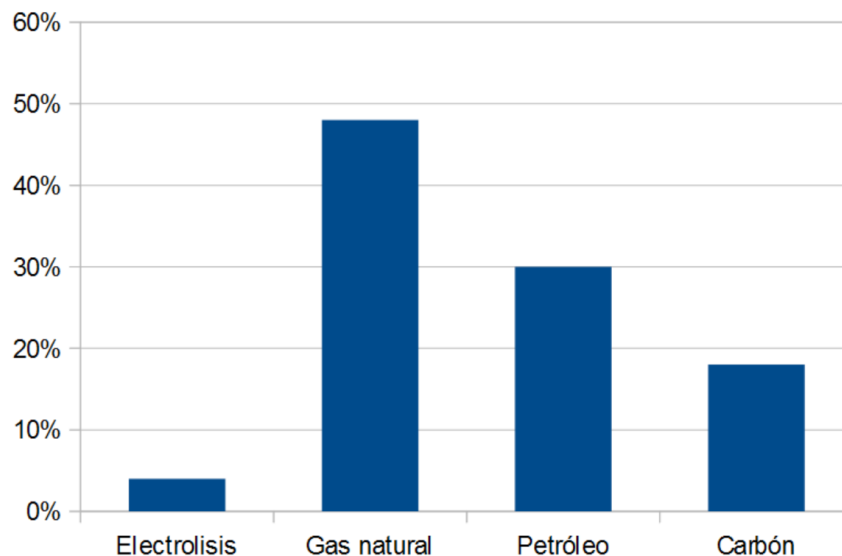


Figura 4.1 – Origen de la generación de hidrógeno.

Actualmente el consumo total mundial es de 50 millones de toneladas al año.

Su uso principal es la fabricación de amoníaco para fertilizantes y el *hydrocracking* (proceso de refinado en el que se parten las cadenas de hidrocarburos en fracciones más ligeras). El resto de mercado es muy minoritario, lo componen, entre otros, la alimentación de pilas de hidrógeno o el uso del gas como refrigerante.

Para obtenerlo y disponer de su energía, es necesaria su generación mediante reacciones controladas.

Si se quiere obtener a partir de un estado muerto, la energía a utilizar es superior a la que se consigue almacenar en hidrógeno, debido a irreversibilidades en el proceso. En este caso, el hidrógeno es usado como almacenamiento energético, lo cual es conocido con el nombre de vector energético. Otros ejemplos de vectores energéticos son las baterías eléctricas, condensadores, muelles, aire comprimido...

En cambio, si se extrae el hidrógeno de un combustible fósil, la energía a suministrar es substancialmente menor a la que obtendremos como resultante, debido a que el combustible en sí almacena gran cantidad de energía la cual es aprovechada parcialmente para la extracción del hidrógeno. Es importante tener en cuenta que el hidrógeno obtenido mediante este proceso tiene un origen fósil, y por lo tanto, al tratarse de energías no renovables, no cumple con el objetivo de este proyecto.

El gran dominio de la extracción del hidrógeno de los hidrocarburos se debe a su bajo coste respecto a los otros métodos renovables, los cuales sufren una falta de desarrollo e infraestructuras. Si bien es cierto que estos últimos requieren de un gran desembolso inicial, debe tenerse en cuenta que ese gasto amortizarse a largo plazo, más aún cuando se prevé un aumento de producción en este sector.

A continuación se van a analizar distintos métodos de extracción de hidrógeno. Se hará mayor hincapié en las fuentes de generación renovables, ya que el objetivo del proyecto es dejar de depender de combustibles fósiles, para conseguir que las embarcaciones de recreo sean respetuosas con el medio ambiente.

Fuentes renovables	Fuentes fósiles
Electrólisis (a partir de energías renovables)	Reformado del gas natural
Termólisis	Reformado de combustibles líquidos
Ciclos termoquímicos	Gasificación del carbón
Biomasa	
Procesos fotolíticos	

Tabla 4.1 – Clasificación de los métodos de generación de hidrógeno.

4.1. A partir de energías renovables

4.1.1. Electrolisis

Se trata de un proceso electroquímico en el que a través de electricidad se separan los elementos de un compuesto. Se consigue mediante la aplicación de un potencial eléctrico de corriente continua a un par de electrodos, con un potencial suficiente para que sobrepase la barrera energética que mantiene unida la molécula. Dicho valor es calculable mediante consideraciones termodinámicas en condiciones reversibles, pero debido a la resistencia eléctrica ofrecida por los electrodos, la solución y el diafragma, provocan irreversibilidades las cuales obligan a utilizar energía adicional.

La electrolisis formará parte de un proceso de generación del hidrógeno de forma renovable siempre que la corriente de alimentación proceda de energías renovables. Claro está que si es generada mediante combustibles fósiles, a pesar de que el hidrógeno no sea contaminante en el punto de uso, se está contaminando igualmente la atmósfera.

En el caso de que la electrolisis tenga lugar mediante energía de la red eléctrica, la corriente de suministro será corriente alterna. Por lo cual, deberá convertirse de corriente alterna a corriente continua para así poder ser usada. Como se ha dicho, si la energía suministrada por la red no proviene de energías renovables, el hidrógeno producido no podrá considerarse una energía limpia.

En caso de tener una instalación aislada, puede aprovecharse la producción

de corriente continua en las placas solares y/o de molinos eólicos, evitando la necesidad de invertir y rectificar la corriente.

De esta manera, la instalación puede estar conectada directamente con los electrodos, o bien con un regulador de carga para alimentar a las baterías de resguardo que alimentan a los electrodos.

Esquemáticamente, la instalación de producción de hidrógeno mediante paneles solares estaría compuesta de la siguiente manera:

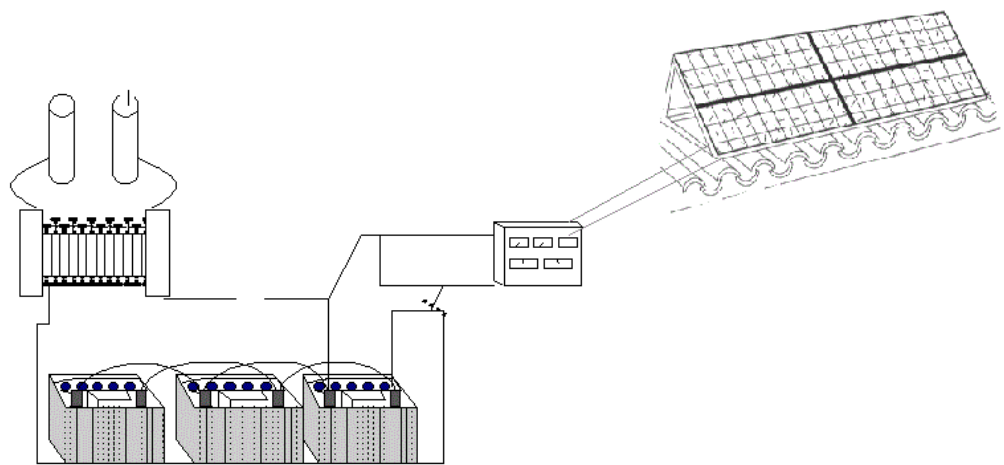


Figura 4.1.1 – Dibujo esquemático de la generación de hidrógeno a partir de energías renovables (concretamente energía solar).

4.1.1.1. Partes de una celda electrolítica

Una celda electrolítica está constituida por dos electrodos (ánodo, y cátodo) con o sin catalizador, la solución acuosa con el electrolito y un diafragma. En la figura 4.1.1.1.1 puede verse representada. A continuación se analizarán cada uno de sus componentes.

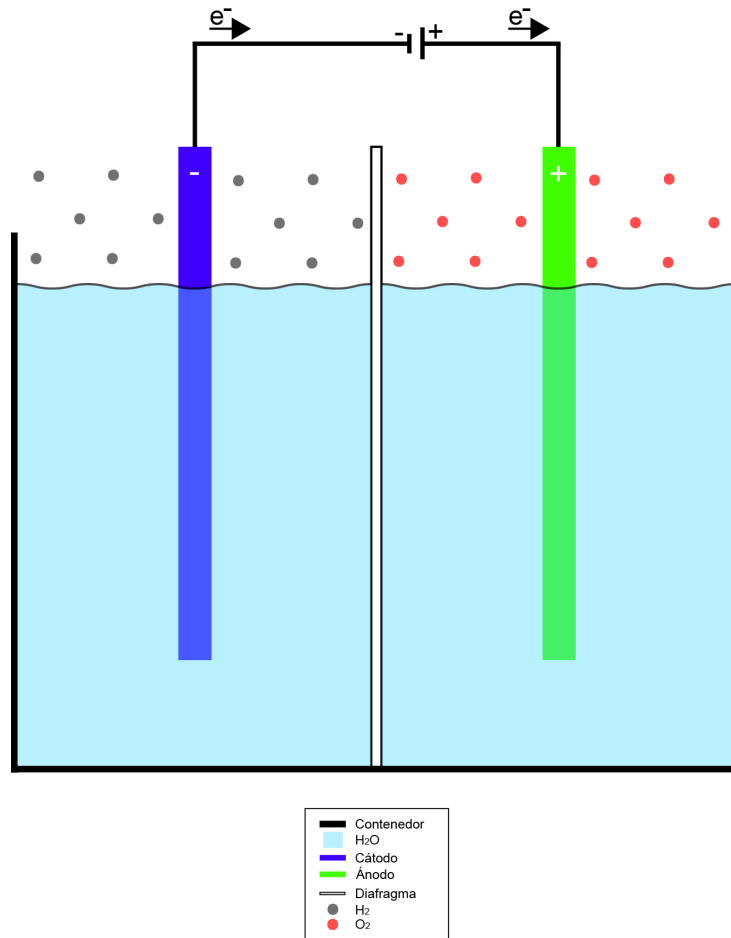


Figura 4.1.1.1.1 – Representación de una celda electrolítica.

4.1.1.1.1. Electrodo

Los dos electrodos que actúan en la reacción se distinguen entre el ánodo y el cátodo:

- **Ánodo:** es el electrodo positivo, el cual atrae a los aniones (iones negativos). De la reacción que tiene lugar se extrae el hidrógeno.
- **Cátodo:** es el electrodo negativo, el cual atrae los cationes (iones positivos). De la reacción que tiene lugar se extrae el oxígeno.

Lo más habitual es que el material usado sea el níquel, aunque pueden usarse otros compuestos que ayuden a la reacción.

Es habitual que sean dopados con catalizadores de tal forma que estimulen la

reacción, ya que sino la velocidad de reacción es muy lenta. Existe una gran diversidad de catalizadores, siendo el platino el catalizador por excelencia, a la vez es el más caro.

4.1.1.1.2. Diafragma

El diafragma se coloca entre el ánodo y el cátodo. Usualmente es de amianto, con una textura porosa que realiza un cierre mecánico para separar los gases generados, y evita el paso de impurezas. Debe ser permeable para el H_3O^+ o al OH^- según convenga, mientras que impermeable para el O_2 y el H_2 . De esta forma se garantiza una gran pureza en el gas obtenido, además de evitar posibles reacciones entre ellos.

4.1.1.1.3. Electrolito

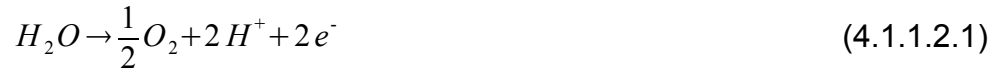
Los electrodos están parcialmente sumergidos por una misma solución acuosa la cual debe experimentar el proceso de la electrolisis. Dicha solución debe ser conductora eléctrica, en caso contrario se añade un electrolito para que así sea.

Como es conocido, el agua pura no es un buen conductor eléctrico, por lo que sería necesario aportar una gran cantidad de energía para tener el potencial suficiente para separar las moléculas que la componen. Por este motivo se añade un electrolito que aumenta la conductividad, el cual puede ser ácido, básico o una sal. En los electrolizadores ácidos, el ion hidronio (H_3O^+) es el encargado del transporte iónico, mientras que en los alcalinos es el anión hidróxido (OH^-). Dependiendo del empleado la reacción se produce en uno de los electrodos, pero lógicamente el resultado final es el mismo. Industrialmente, la mezcla más utilizada es la disolución acuosa de hidróxido de potasio (KOH, alcalino) en una disolución entre el 20 y 30% en peso debida a su elevada conductividad.

4.1.1.2. Reacciones

Las reacciones son las siguientes:

Ánodo:



De esta reacción se obtiene el oxígeno.

Cátodo:



De esta reacción se obtiene el hidrógeno.

Globalmente, la electrolisis viene dada por la siguiente reacción, en la que se aprecia la descomposición de la molécula de agua (H₂O) en los dos gases.



Se observa que la producción de moles de hidrógeno es el doble que la producción de oxígeno.

Para disociar un mol de H₂O líquida a 25 °C, sabemos que son necesarios 237,75 kJ gracias a la variación de energía de Gibbs. Con la disociación del mol de agua, obtenemos un mol de H₂, cuyo PCI es de 241,82 kJ/mol. Por tanto, significa que se consumen 237,75 kJ eléctricos por cada 241,82 kJ/mol contenidos en hidrógeno. Si dividimos ambas unidades obtenemos una producción de 1,02 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido. Como se ha comentado, existen diversas irreversibilidades que repercuten en la necesidad de aportar una mayor cantidad de energía.

4.1.1.3. Influencia de la temperatura en la electrolisis

El incremento de la temperatura es un recurso utilizado en la producción de hidrógeno por electrolisis, debido a los beneficios que ello genera: un incremento del coeficiente de difusión, de la velocidad de las reacciones químicas y con ello una menor densidad de corriente.

El efecto Joule producido por la electricidad al pasar por distintas células es aprovechado de tal manera que calienta/mantiene la temperatura. En algunos casos incluso, dependiendo de la temperatura a la que se quiera funcionar, puede que sea necesario incluso un enfriamiento externo.

Como se puede ver en la siguiente figura, es posible someter el proceso a una determinada temperatura, para que la separación de los átomos requiera una menor energía eléctrica.

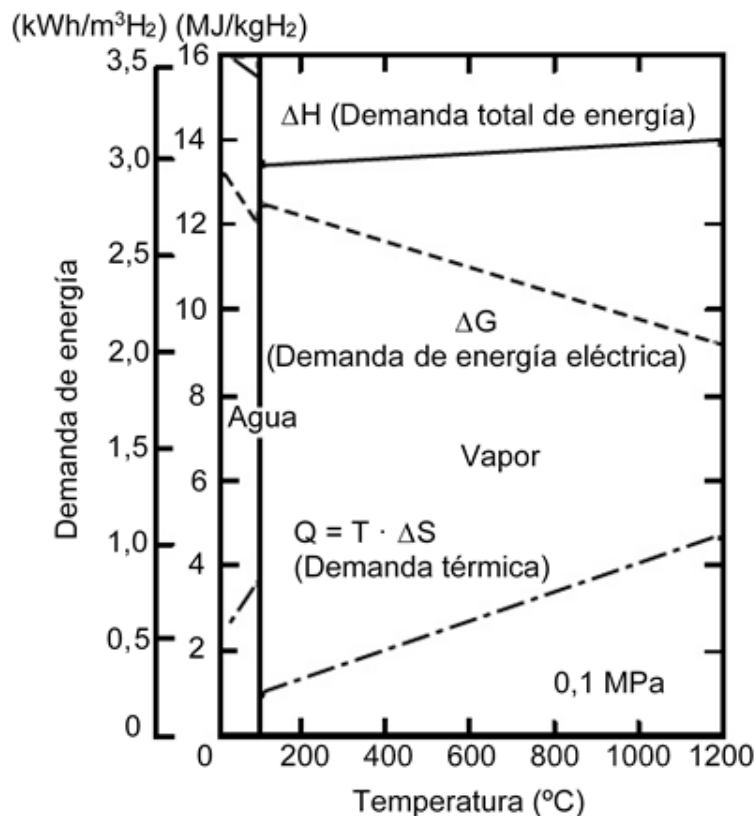


Figura 4.1.1.3.1 – Variación de la energía necesaria para la realización de la electrolisis, en función de la temperatura.

Anteriormente se ha analizado que para la disociación del agua a 25 °C eran necesarios 177,66 kJ, que al compararlo con la cantidad de hidrógeno conseguida daba un resultado 1,02 kJ H₂/kJ eléctrico.

Analizando el mismo proceso a una temperatura de 1.000 °C se obtiene que para disociar un mol de agua son necesarios 177,66 kJ. Conociendo que un mol de hidrógeno acumula 241,82 kJ, obtenemos que por cada kJ eléctrico consumido tendremos 1,36 kJ de hidrógeno

En la figura 4.1.1.3.1 queda en evidencia que la energía eléctrica a aportar es sustancialmente mayor en estado líquido que en estado estado vapor. Por tanto, para una mayor eficiencia debe realizarse la electrolisis con el cambio de fase.

El aumento de temperatura del agua puede realizarse con energía renovable mediante la concentración de espejos solares. A continuación se muestra esquemáticamente una planta de producción de hidrógeno de este tipo:

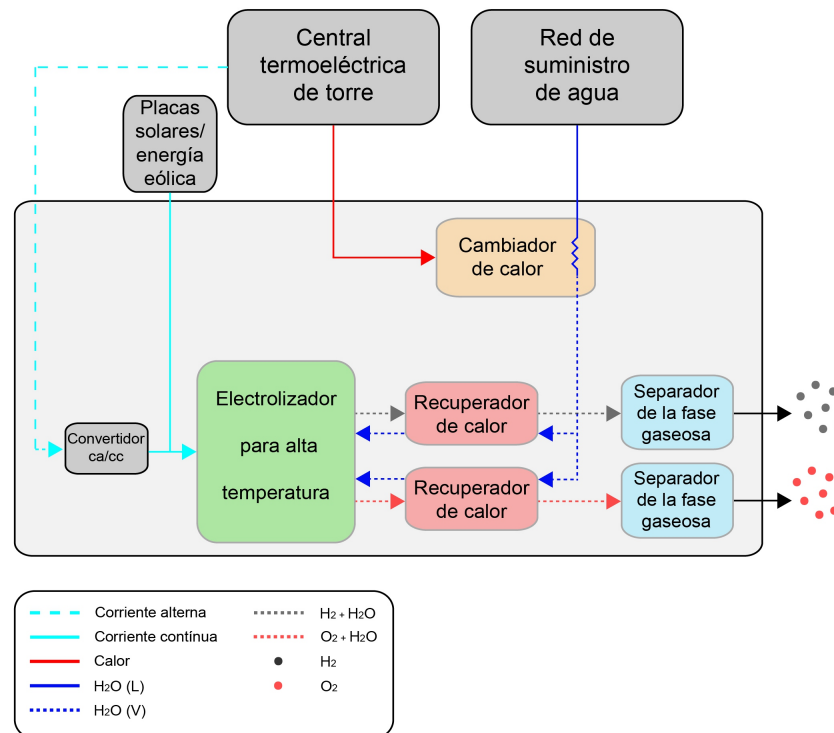


Figura 4.1.1.3.1 – Representación esquemática de una planta de producción de hidrógeno por concentración solar.

El agua de suministro al electrolizador es precalentada gracias a un intercambiador cuyo calor procede de una central termoeléctrica de torre. Antes de entrar al electrolizador es precalentada por segunda vez por los gases procedentes de este mismo.

El electrolizador se alimenta bien de energías renovables o bien de la central termoeléctrica/red de distribución. En este segundo caso es necesario pasa la electricidad a corriente continua mediante un rectificador.

4.1.1.4. Optimización económica

Para que el proceso electrolítico tenga un precio en su conjunto ajustado, debe minimizarse la energía suministrada, así como el costo en la totalidad del equipo. Además de variar según la temperatura a la que se lleva el proceso, la reducción de costos puede realizarse de dos formas contrarias una a la otra:

- Reduciendo al máximo el voltaje total de la celda para minimizar el consumo de energía eléctrica, ya que la energía es el principal componente en el costo de producción.
- Aumentando la densidad de corriente por encima de los valores normales utilizados en los electrolizadores convencionales, pudiendo utilizar de este modo electrolizadores más pequeños, ahorrando en la inversión inicial, que es proporcional al área de los electrodos.

En cada instalación deberá buscarse la optimización de costes, la cual será en función del precio/cantidad de la energía de alimentación, la localización y de la cantidad de hidrógeno que se vaya a generar.

4.1.1.5. Clasificación de los electrolizadores

En función de cómo estén colocados los electrodos, se distinguirán dos tipos de electrolizadores, los monopolares y los bipolares.

- Los monoplares tienen las celdas electrolíticas conectadas en paralelo, mientras que todos los cátodos de las celdas están conectados entre sí, al igual que los ánodos. En esta configuración los cátodos y los ánodos deben estar separados.
- Los electrificadores bipolares tienen las celdas electrolíticas conectadas en serie, de tal forma que el ánodo de una celda se encuentra conectado con el cátodo de la siguiente. A diferencia de la configuración monopolar, se tiene al ánodo y cátodo juntos separados únicamente por un aislante, por lo que se trata de un dispositivo más compacto.

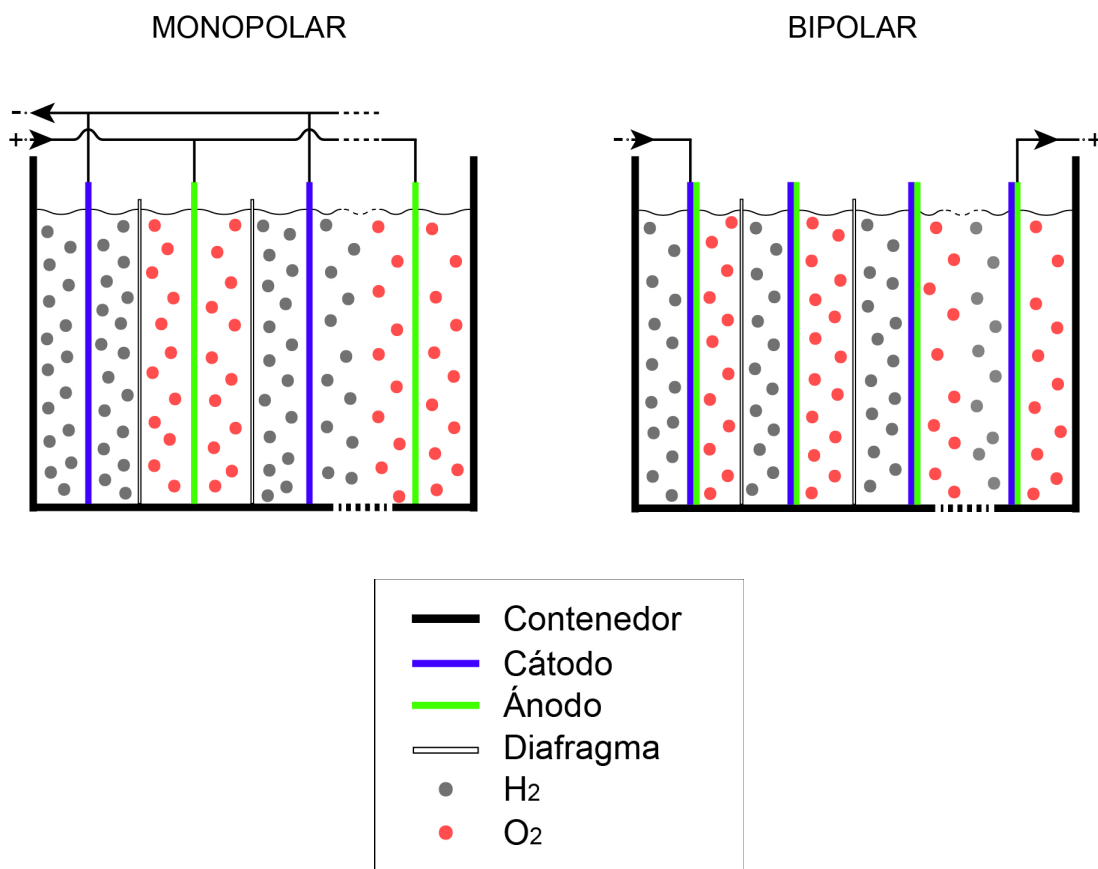


Figura 4.1.1.5.1 – Representación de los electrolizadores monopolar y bipolar.

En los primeros diseños las celdas para la electrolisis del agua eran monoplares, sin embargo, recientemente han sido sustituidas por celdas bipolares debido a que presentan menores costos de instalación. También permiten mayor facilidad de operación a distintas presiones (aumenta la velocidad de reacción) y temperaturas (su influencia será tratada más adelante). Tienen una desventaja evidente, y es que sufren una parada completa en caso de que exista

una única celda defectuosa, ya que se encuentran conectadas en serie.

4.1.2. Termolisis

Se trata del uso exclusivo del calor para descomponer el agua en sus elementos. El proceso tiene semejanza al de la electrolisis, ya que con energía aportada se consigue descomponer la molécula de agua. La diferencia está en que toda la energía es suministrada en forma de calor, en lugar de la suma de calor y electricidad. Se puede ver en la figura 4.1.1.3.1 como la línea de calor requerido va aumentando, mientras que la electricidad requerida disminuye. Se llegaría a un punto en el que el calor sería suficiente. Aunque la reacción es sencilla, tiene dos grandes inconvenientes por los cuales no se ha llevado a la práctica:

- Alta temperatura necesaria para que tenga lugar la separación de los elementos (mayor de 2500 °C).
- Falta de una técnica efectiva para la separación del hidrógeno y el oxígeno, evitando una recombinación que podría ser explosiva.

Se podría considerar como una forma renovable de generación de hidrógeno en caso de que se usaran cristales de concentración de radiación solar como fuente calorífica, pero debido a las dificultades comentadas, no se ha construido ninguna planta piloto hasta la fecha.

4.1.3. Ciclos termoquímicos

Para solucionar los inconvenientes de la termolisis, se recurre a la descomposición del agua mediante ciclos en los que participan compuestos químicos externos, de forma que sea necesaria una menor temperatura en el proceso y la separación del hidrógeno sea más fácil. Los compuestos con los que se trabaja son reducidos e oxidados a lo largo del proceso, de tal forma que al final del ciclo se encuentren en disposición de volver a ser usados otra vez, formando un bucle en el que no se consumen. Actualmente existen más de 110

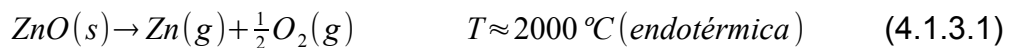
ciclos distintos, caracterizados por el tipo de elemento usado, el número de etapas necesarias, y la temperatura a la cual tienen lugar.

Como en la electrolisis o en la termolisis, se puede utilizar la concentración de la radiación solar como fuente calorífica de alta temperatura para producir reacciones químicas endotérmicas, transformando la energía calorífica en energía química (separación de los elementos).

Como ejemplos se van a analizar los ciclos Zn/ZnO, el ciclo Fe₃O₄/FeO y el ciclo I-S.

– Ciclo de óxido de Zinc

Está compuesto por dos etapas, que son las siguientes:



En la primera reacción se reduce el óxido, y dada la elevada temperatura el zinc se obtiene en fase gaseosa.



La segunda reacción se trata de hidrólisis, en la que se cierra el ciclo del óxido de zinc, obteniéndose el hidrógeno a una temperatura de 500 °C.

El rendimiento energético se encuentra en torno al 30-35%. La ventaja de este proceso es la gran cantidad de zinc existente en la superficie terrestre, siendo el vigésimo tercer elemento en más abundancia.

Sin embargo, existen varios inconvenientes como la alta temperatura de la primera reacción, y la dificultosa separación de los elementos obtenidos (Zn y O₂) ya que ambos elementos se encuentran en fase gaseosa. Además, durante el proceso de enfriamiento tienden a recombinarse, pero se ha demostrado que en ausencia de nucleación la mezcla es heterogénea, por lo que precisa de un enfriamiento rápido.

Actualmente se está trabajando en variantes de este ciclo que descomponen

el ZnO con la ayuda del carbono (disociación carbotérmica) procedentes de biomasa o del coque. La ventaja que presentaría sería una reducción de la temperatura hasta unos 1000 °C. La reacción sería la siguiente:



La reacción del zinc con el agua forma el hidrógeno, además de cerrar el ciclo.



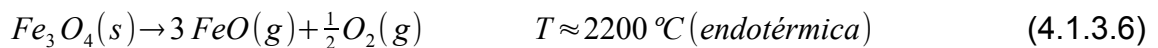
El monóxido de carbono lo tenemos como residuo no deseado al ser altamente tóxico, pero puede recombinarse con agua para formar hidrógeno y dióxido de carbono.



– Ciclo de óxido de hierro

También se trata de un ciclo de doble etapa. En la primera, la magnetita sufre un proceso de reducción a alta temperatura gracias al calor aportado externamente. De la reacción se obtiene óxido de hierro, el cual se dejar enfriar para luego unirlo con agua provocando una reacción exotérmica. Se consigue el hidrógeno en estado gas mientras que la magnetita se encuentra en estado sólido, por lo cual la separación es muy sencilla.

Las reacciones son las siguientes:



El rendimiento de este ciclo es alto, obteniéndose valores entorno al 42%. Pero una temperatura similar a la termolisis lo hace inviable.

– Ciclo de Yodo – Azufre

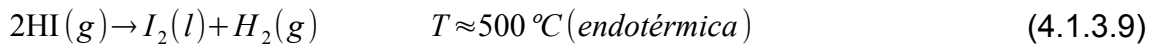
Está compuesto por tres fases, una exotérmica y dos endotérmicas. La

temperatura no es extremadamente elevada, pero aún así provoca que el azufre tenga una alta acción corrosiva. Actualmente no existe ninguna planta de concentración solar destinada a ningún ciclo de azufre, pero sí que se han hecho experimentos.

Etapa 1: se genera una reacción exotérmica en fase líquida en la cual se produce ácido sulfúrico y yoduro de hidrógeno acuoso.



Etapa 2: se descompone el yoduro de hidrógeno para la obtención del hidrógeno en un estado distinto al yodo, que está a disposición de ser usado otra vez.



Etapa 3: se trata de la disociación del ácido sulfúrico en dióxido de azufre, agua y oxígeno. Es la etapa que requiere más temperatura.



El punto óptimo en eficiencia es del 38%, pero éste no coincide con el punto óptimo de producción, el cual está situado por debajo. Se estima que mediante este proceso, el kilogramo de hidrógeno se situaría entre los 3 y 5€/kgH₂.

4.1.4. Biomasa

La biomasa es la utilización de la materia orgánica como fuente energética. La materia orgánica engloba toda aquella generada en un proceso biológico, bien sea espontáneo o provocado, la cual puede ser utilizada como fuente de energía. Es considerado un proceso de energía renovable ya que su contenido energético procede en última instancia de la energía solar la cual alimenta a los vegetales en el proceso fotosintético.

La producción de hidrógeno mediante la biomasa se puede conseguir mediante dos procesos distintos. Estos son la gasificación de la biomasa y la

pirólisis, que se van a estudiar a continuación.

4.1.4.1. Gasificación de la biomasa

La gasificación es un proceso termo-químico en que la biomasa, normalmente de origen leñoso, es quemada de forma incompleta para así conseguir un gas combustible. El gas resultante está compuesto mayoritariamente por H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , N_2 y vapor de agua. Sus proporciones varían según la composición de la biomasa, la tecnología utilizada para gasificar, el agente gasificante utilizado (vapor de agua, oxígeno, aire, o una mezcla entre ellos), y la proporción agente gasificante/biomasa.

De los gases resultante puede extraerse el hidrógeno que queda contenido en forma de metano, tal y como se hace en la producción a partir de combustibles fósiles y que se analizará con más profundidad en el apartado 4.2. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El monóxido de carbono es un gas altamente tóxico, pero puede reaccionarse con agua para formar dióxido de carbono, además de una mayor producción de hidrógeno al purificar el gas obtenido.



La gasificación de la biomasa es considerada una fuente de energía limpia ya que no contribuye en el aumento de las emisiones a la atmósfera. El dióxido de carbono producido queda compensado por la fotosíntesis realizada durante la vida de la vegetación.

4.1.4.2. Pirólisis

Consiste en la descomposición térmica de las moléculas de la biomasa en ausencia de oxígeno. Tiene lugar a partir de 250 °C, llegando a ser completa en torno a los 500 °C. La descomposición no solo se debe a la temperatura a la que

se realiza, sino que también influyen otros factores como son: el tiempo que residencia a dicha temperatura, la humedad existente o la composición de la biomasa.

A partir de la pirólisis se obtiene el carbón vegetal, el cual tiene un poder calorífico considerablemente superior al de la madera. Además del carbón vegetal se obtiene una fracción líquida y una gaseosa, ambas de gran poder calorífico. La posibilidad de obtener una alternativa líquida con propiedades similares al petróleo, ha hecho desarrollar notablemente la inversión en este campo.

Como la intención es producir hidrógeno, interesa controlar la reacción para que se produzca en gran cantidad gas metano, para que posteriormente pueda extraerse el hidrógeno mediante la siguiente reacción.



Deberá aplicarse un proceso de purificación, ya que el metano será solo una proporción de los gases generados.

4.1.5. Procesos fotolíticos

Los procesos fotolíticos son aquellos que emplean la energía de baja intensidad contenida en los fotones de la luz solar para llevar a cabo la electrolisis del agua. Existen dos procedimientos: el fotobiológico y el fotoelectroquímico. En ambos casos se trata de procesos que están en investigación y que son planteados para largo plazo.

4.1.5.1. Proceso fotobiológico

Algunos organismos como las algas verdes, las bacterias fotosintéticas, o las cianobacterias pueden actuar como catalizadores biológicos para la producción de hidrógeno. Además del gas, producen algunas enzimas como son la hidrogenasa o la nitrogenasa.

Las dos algas verdes cuyos nombres científicos son *Chlamydomonas*

Reinhardtii y Chlamydomonas Moewusii cambian la reacción de la fotosíntesis al ejecutarla en ausencia de azufre. El lugar de la generar oxígeno como producto de la reacción, pasan a producir hidrógeno con una eficiencia en torno al 10 %.

Por otro lado, la bacteria Rhodospirillum Rubrum, como las cianobacterias son sensibles a la luz infrarroja, produciendo la reacción electrolítica del agua con una eficiencia del 6%.

4.1.5.2. Proceso fotoelectroquímico

Se trata de un dispositivo que permite la generación simultánea e independiente de energía eléctrica y de la descomposición de una sustancia. La descomposición se produce mediante una reacción electroquímica inducida por el efecto fotoeléctrico, de tal forma que al recibir la luz solar se generan reacciones químicas, además de electricidad.

Su construcción se realiza mediante semiconductores los cuales son capaces de captar distintas longitudes de onda, actuando como una hoja artificial de una planta, que al recibir la luz solar realiza la fotosíntesis.

Se trata de una tecnología muy joven que está en investigación. El rendimiento se sitúa en torno al 10 %.

4.2. A partir de combustibles fósiles

Como se ha detallado en el principio del apartado, actualmente la mayoría del hidrógeno es obtenido de combustibles fósiles, ya que prácticamente cualquier de estos combustibles puede ser reformado para producir hidrógeno. La procedimiento que se lleva a cabo es el siguiente:



Con unas ciertas condiciones de presión, temperatura y un catalizador adecuado se puede transformar cualquier alcohol o hidrocarburo en hidrógeno y

dióxido de carbono. combinándose con oxígeno o aire y/o vapor de agua.

El problema es que los combustibles fósiles están compuestos por multitud de componentes, y al reaccionar aparece una multitud de subproductos como metano, monóxido de carbono o gases más corrosivos como los compuestos con azufre. El CO resulta muy perjudicial para los catalizadores y para el ser humano, con lo cual debe eliminarse. Se puede eliminar añadiendo agua de tal forma que se produce una reacción llamada *Water Gas Shift* (WGS) o añadiendo oxígeno, en la reacción denominada *CO Preferential Oxidation* (COPROX). Las reacciones son las siguientes:

Mediante el WGS:



A través del COPROX:



4.2.1. Reformado del gas natural

Aproximadamente el 50 % de la producción mundial de hidrógeno se efectúa mediante este proceso, y es que el gas natural tiene una serie de ventajas frente a otros hidrocarburos:

- La elevada concentración de hidrógeno por molécula. Cuatro átomos de hidrógeno por cada átomo de carbono (CH₄)
- Al existir menos carbono que en otros hidrocarburos, se libera menos CO₂ a la atmósfera.
- El reformado de gas natural mediante vapor de agua es el procedimiento más económico.

El reformado de gas natural puede ser mediante vapor de agua, la oxidación parcial o el reformado autotérmico. A continuación se van a analizar brevemente

de forma individual:

- Reformado por vapor de agua: para realizar el reformado mediante vapor de agua, deberá eliminarse en una primera etapa el azufre que pueda contener el gas natural. Se lleva a cabo a temperaturas de entre 750 °C y 950 °C, y a una presión de entre 20 y 30 bar.

Para someterlo a dichas condiciones se combustiona parte del gas natural que se va a reformar, además de aprovecharse la temperatura de los gases residuales de dicha combustión.

La reacción que tiene lugar en el gas al estar en las condiciones anteriormente nombradas es la siguiente:



Al tener monóxido de carbono en el producto, se aplica la reacción del *Water Gas Shift* (4.2.1), de tal modo que se genera aún más hidrógeno.

Por lo tanto la reacción total sería la siguiente:



Al final de todas las reacciones se obtendrá una mezcla gaseosa en el que exista sobretodo hidrógeno, dióxido de carbono, y en menos proporción vapor de agua y metano. Esta mezcla de gases exige una eliminación de impurezas. El método más extendido es el proceso de adsorción selectiva, conocido como PSA (del inglés *Pressure Swing Adsorption*). Se trata de un sistema complejo que permite la obtención de hidrógeno por encima del 99 % en pureza.

La siguiente figura muestra un sistema de cuatro lechos:

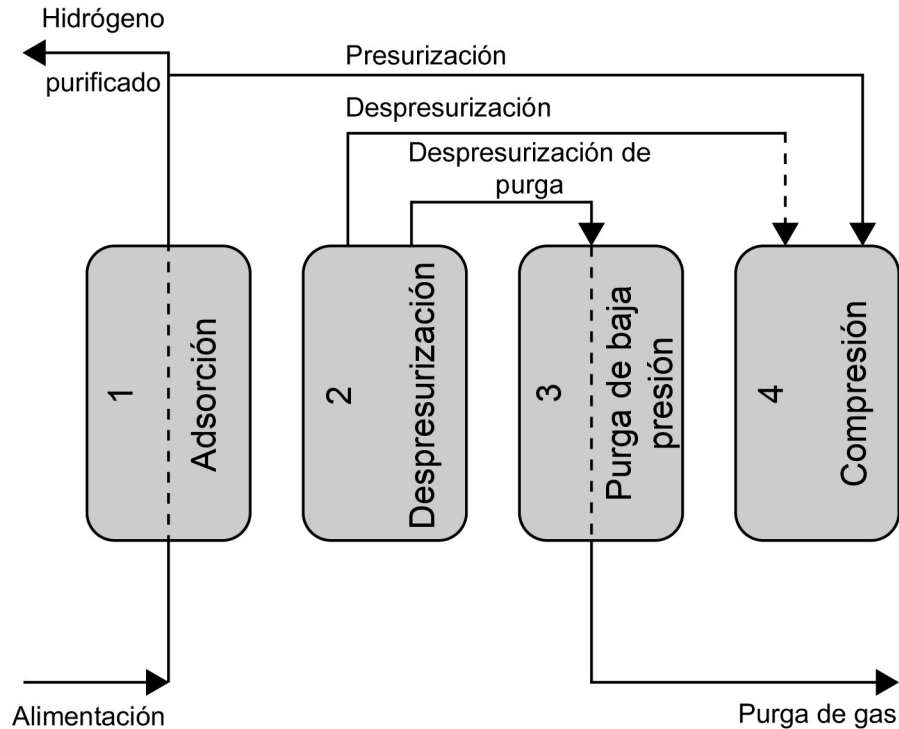
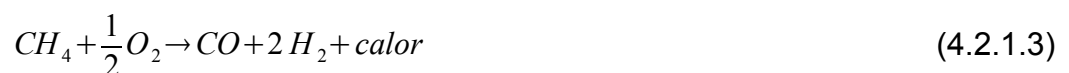


Figura 4.2.1.1 – Sistema esquematizado de la purificación del hidrógeno.

1. Se alimenta del hidrógeno a purificar. Es la fase de adsorción y produce hidrógeno a baja presión.
 2. Fase de despresurización. Libera gas para purgar el lecho del tercero y cuarto de presurización de lecho.
 3. Se purga a baja presión con el fin de eliminar impurezas
 4. Se comprime el gas procedente del segundo lecho. Este queda listo para una nueva adsorción.
- Oxidación parcial: el hidrógeno es producido a partir de la combustión parcial del metano con el oxígeno. La reacción parcial se consigue haciendo una mezcla muy rica, de tal manera que quede parte del hidrógeno sin combustionar:



Al existir también monóxido de carbono en los productos, deberá eliminarse aplicando una de las dos reacciones anteriores (4.2.1 y 4.2.2). Como en este caso se trata de un reacción exotérmica (disipa calor), permite diseños más compactos ya que no es necesario ningún sistema que aporte calor al sistema.

- Reformado autotérmico: es una combinación del reformado de vapor y la oxidación parcial. Tiene la ventaja de utilizar el calor generado en la reacción exotérmica como fuente de energía para la reacción endotérmica. Por lo tanto presenta una mejor eficiencia energética y una mayor relación H_2/CO_2 .

El tiempo de respuesta es mejor que el sistema de reformado por vapor, con una estructura similar a excepción de que se prescinde de una fuente de calor externa. Sin embargo, la rapidez es menor que en los sistemas de oxidación parcial, y no tiene un cuerpo tan compacto.

4.2.2. Reformado de combustibles líquidos

Con reformadores de oxidación parcial se tiene la capacidad de reformar combustibles líquidos como gasóleo, nafta o fuel óleo pesado. La oxidación parcial se basa en el mismo sistema del reformado del gas natural, una mezcla rica hace que quede hidrógeno sin combustionar. Por ejemplo, la oxidación parcial del pentano sería la siguiente:



La reacción es exotérmica e independiente de la presión, aunque suele realizarse a entre 20-40 atm con la finalidad de reducir el volumen necesario para llevar a cabo la reacción.

En la siguiente tabla puede verse un ejemplo de los porcentajes obtenidos en

la oxidación parcial del fuel óleo:

Componente	Salida del reformador
H ₂	48%
CO	46%
CO ₂	4,3%
CH ₄	0,4%
N ₂	0,3%
H ₂ O	0,9%

Tabla 4.2.2.1 – Porcentajes de los distintos gases que pueden salir de un reformador de fuel óleo.

El CO deberá tratarse con las reacciones nombradas anteriormente (4.2.1 y 4.2.2), y evitar así expulsarlo a la atmósfera. Se observa como queda un pequeño porcentaje de metano sin reaccionar debido a la imperfección de la combustión, así como una pequeña parte de agua debido a la humedad. Podría existir una mayor diversidad de componentes dependiendo del combustible usado.

4.2.3. Gasificación del carbón

Puede producirse hidrógeno mediante diferentes procesos de gasificación del carbón.

El procedimiento a seguir es reaccionar el carbón con oxígeno y vapor de agua a elevada presión y temperatura. De dicha reacción se produce un gas de síntesis, formado en gran parte por hidrógeno y monóxido de carbono, aunque también contiene otros gases en menores proporciones como puede ser dióxido de carbono o nitrógeno. El monóxido de carbono debe eliminarse, por lo que se aplica la reacción *Water Gas Shift* (4.2.1), para producir CO₂ y más hidrógeno.

Un sistema de separación de gases será el encargado de excluir los no deseados, y de este modo tener a disposición el hidrógeno para poder ser usado como vector energético.

5. ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno producido debe almacenarse para poder ser usado como vector energético, además de ser transportado en caso de que no sea producido en el mismo punto de consumo.

Cuando se han analizado las características del hidrógeno, se ha señalado que es el elemento conocido con la densidad más baja, y el segundo con un menor punto de ebullición. Estas dos propiedades resultan inconvenientes a la hora de almacenarlo: la licuefacción es complicada debido a la muy baja temperatura, mientras que la baja densidad provoca que tenga una densidad energética pobre, a pesar de que la energía específica es superior al resto de combustibles. Dicho de forma más inteligible: en igualdad de volumen con otros combustibles, el hidrógeno tiene poca energía; en igualdad de peso, una energía muy elevada.

Aún así, la destacada densidad energética se ve disminuida en la mayoría de casos por el gran peso que suponen los tanques que lo almacenan.

Para que pueda comprenderse mejor, se muestra el siguiente ejemplo: Un coche tiene un depósito de gasolina con una capacidad de 32 litros. Sabiendo que la gasolina tiene una densidad de 680 kg/m^3 y un PCI de $43,89 \text{ MJ/kg}$, obtenemos que en total tenemos 22 kg que almacenan 966 MJ.

Para almacenar la misma cantidad de energía en hidrógeno ($120,21 \text{ MJ/kg}$) necesitamos apenas 8,3 kg, que en condiciones normales ocuparían 100 m^3 . Naturalmente, no se trata de un volumen viable para ser transportado por un vehículo, por lo que es necesario tratar el gas para que su volumen sea considerablemente menor.

En la siguiente imagen se comparan distintos métodos de almacenamiento energético con su recipiente de contención. En todos los casos se almacena la misma cantidad de energía, pero en cada uno de ellos varía tanto el volumen necesario como el peso total.

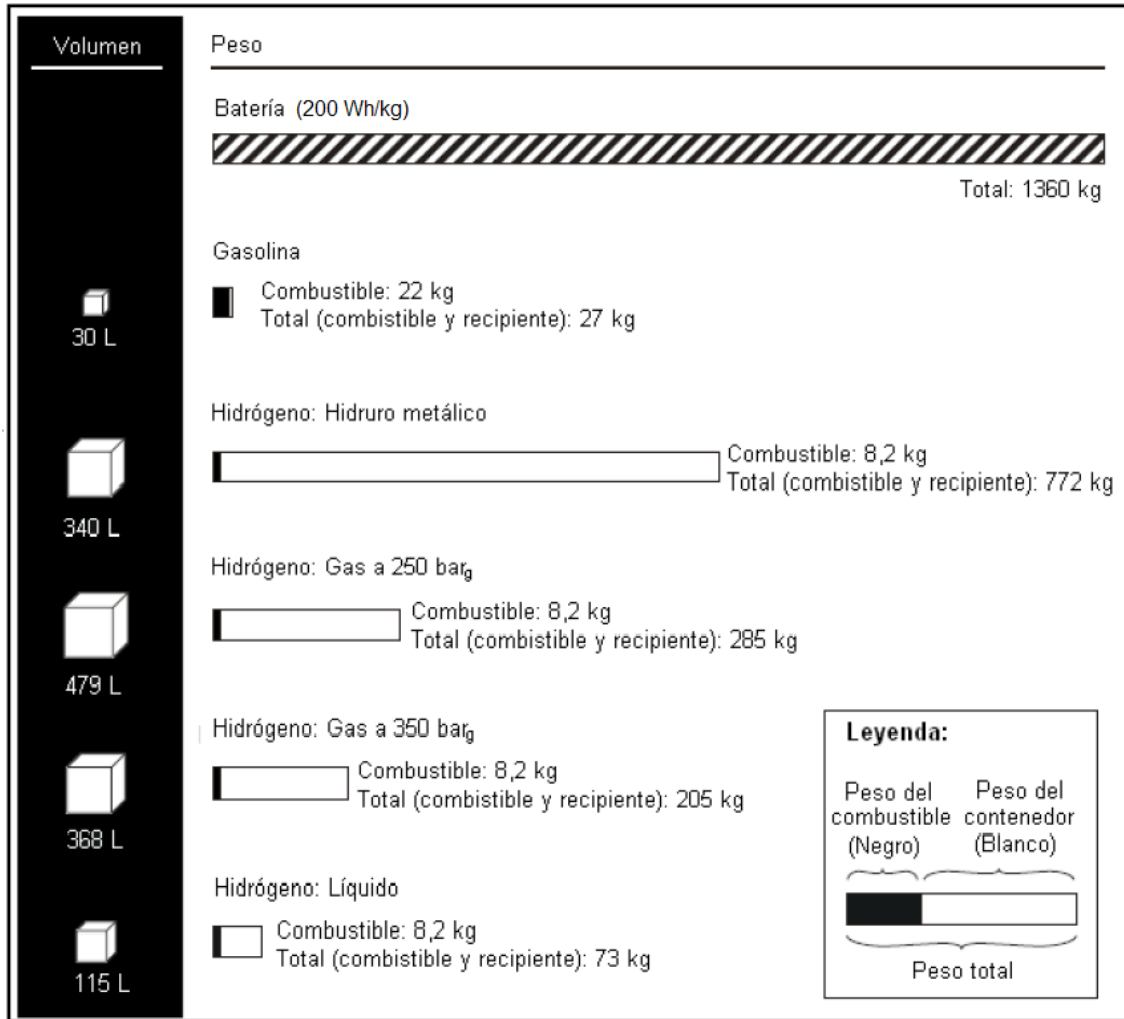


Figura 5.1 – Representación gráfica de distintos modos de almacenaje del hidrógeno, con los volúmenes y pesos que requieren.

Curiosamente la mejor opción de almacenar hidrógeno a temperatura y presión ambiente es en forma de hidrocarburos. Aunque pueda parecer ilógico, un litro de gasolina (680 gramos) contiene unos 116 gramos de hidrógeno, mientras que un litro de hidrógeno líquido pesa apenas 70,8 gramos. La desventaja es que se están usando hidrocarburos fósiles, con otros elementos aparte contaminantes.

En un futuro a largo plazo es posible que puedan generarse hidrocarburos líquidos o sólidos de forma artificial, conteniendo una gran cantidad de hidrógeno debido a que es el elemento con mayor densidad energética. La función del resto de elementos debería aumentar la energía específica del combustible, pero sobretodo que no sean contaminantes y que sean fáciles de descomponer en el

mismo punto de consumo. A día de hoy, extraer el hidrógeno de un combustible fósil en espacios reducidos tales como vehículos o embarcaciones de recreo es inviable, debido al peso, al volumen, y a la alta temperatura que requiere.

Los métodos de almacenamiento que se analizarán a continuación son los siguientes:

- Hidrógeno comprimido
 - Media presión
 - Alta presión
- Hidrógeno líquido
- Hidruros metálicos
- Nanoestructuras de carbono

5.1. Hidrógeno comprimido

Los métodos de almacenaje de hidrógeno a presión son los más comunes, y los que están más desarrollados. Como en todos los gases, al comprimir el hidrógeno se reduce su volumen específico, o lo que es lo mismo, aumenta su densidad.

Al aumentar la presión, los incrementos de la densidad del gas serían constantes en caso de que actuara como un gas ideal, por lo que se obtendría una línea recta en el gráfico representativo. Dado que se trabaja con presiones elevadas, la hipótesis de tratarlo como un gas ideal se desvía bastante de la realidad, como puede verse a continuación.

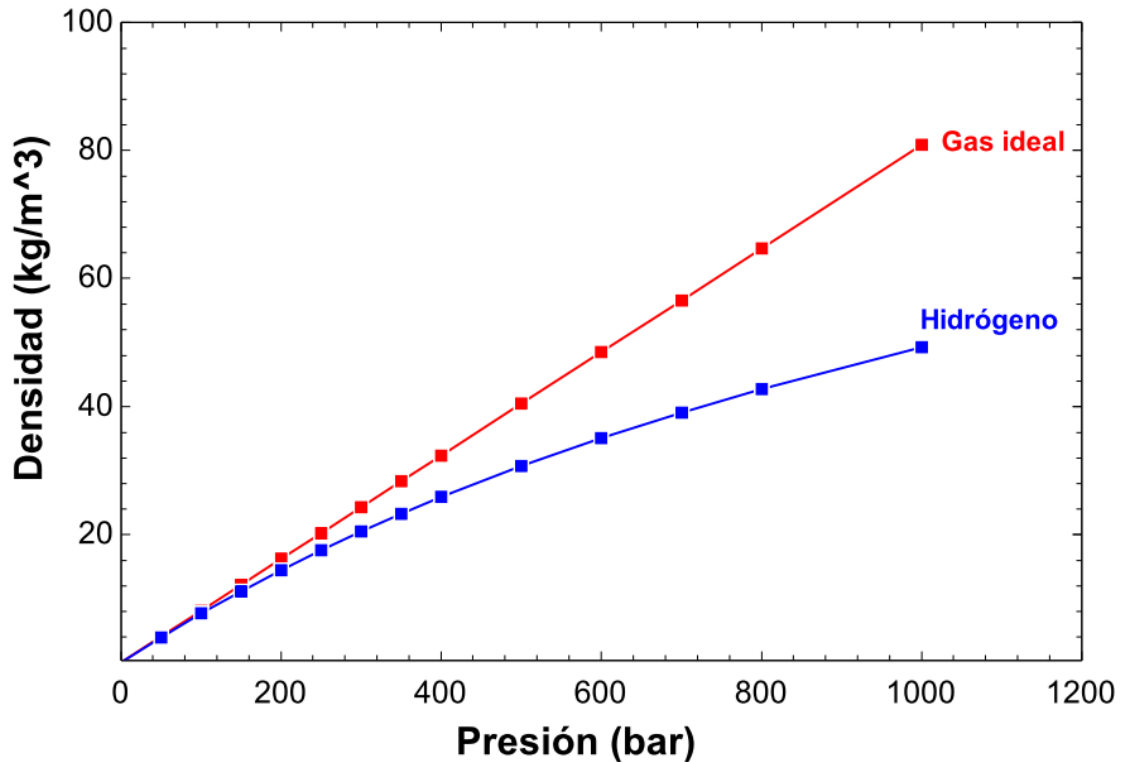


Figura 5.1.1 – Variación de la densidad del hidrógeno con la presión, y la desviación respecto al ser considerado gas ideal.

La compresión de un gas requiere un trabajo externo, el cual formará parte del total de energía utilizada para obtener el hidrógeno en las condiciones finales de uso. Es decir, el sumatorio de la energía que se consume a lo largo del proceso para la adecuación del hidrógeno, es la energía que se estará usando al reaccionar el hidrógeno. De esta forma, es importante ahorrar energía desde aguas arriba y realizar la compresión con la mínima energía posible.

Al comprimir de un gas provoca un aumento de temperatura en él, por lo cual, al realizar el llenado de un tanque a presión debe vigilarse la temperatura que se alcanza en el interior.

El problema surge cuando el tanque se equilibra con la temperatura ambiente, al bajar la temperatura interior la presión también disminuye, por lo que se está desaprovechando parte de la capacidad de almacenamiento. Este problema es solucionado gracias a que los tanques están capacitados para soportar una sobrepresión, de tal modo que al equilibrarse con la temperatura ambiente sí se

consiga la presión máxima. Por ejemplo, un tanque que soporta 350 bar y 85 °C puede requerir una presión de hasta 440 bar para realizar un llenado completo. En algunos casos, debido a los límites de temperatura y presión que puede soportar el tanque, además de la ineficiencia de la compresión a elevadas temperaturas, hace necesario el pre-enfriamiento del gas.

A presiones de 350 bar con tanques medianos (5-7 kg de capacidad) no suele ser necesario realizar un pre-enfriamiento, incluso con una velocidad de llenado de 1 kg H₂/minuto. En cambio, a la misma velocidad de llenado con una presión de 700 bar, sí suele ser necesario un pre-enfriamiento de -40 °C, y aún así se requiere una sobrepresión de 880 bar.

Además de la velocidad de llenado y la presión máxima, existen otros factores influyentes para realizar una correcta sobrepresión. Los factores más influyentes son: la temperatura ambiente, la capacidad del tanque, el diseño y el tipo de tanque. Por ejemplo, los tanques tipo III de aluminio tienen una transferencia de calor mejor que los tanques de tipo IV.

Es habitual que los fabricantes permitan sobrepresiones moderadas exclusivamente en el momento de llenado. Se debe a que la presión se encuentra dentro del margen de seguridad. El mínimo exigido por Estados Unidos es de 2,25 veces la presión máxima, mientras que la Unión Europea exige un factor de 2,35. De este modo, un tanque de presión máxima de 700 bar deber ser capaz de soportar 1575 y 1645 bar de presión respectivamente para pasar los controles de seguridad.

5.1.1. Clasificación de los tanques

Actualmente se está trabajando en tanques a presión que van desde los 200 hasta un máximo de 700 bar homologados. Su clasificación más habitual es según los materiales usados en su construcción:

- Tipo I: son las botellas tradicionales, fabricadas completamente en aluminio o en acero, las cuales soportan 175 y 200 bar respectivamente. El peso del recipiente es elevado.

- Tipo II: tanques fabricados en acero o aluminio, reforzados exteriormente por materiales sintéticos tales como fibra de vidrio o fibra de carbono. Ofrecen como ventaja respecto al tipo I un menor peso, además de aumentar el límite de presión hasta 250 bar en el caso de aluminio y hasta 300 para el acero.
- Tipo III: se trata de tanques formados por una delgada capa metálica llamada liner, recubierta por materiales compuestos. El liner es el encargado de evitar el paso del hidrógeno, mientras que los materiales compuestos son los que soportan los esfuerzos mecánicos. Soportan presiones superiores al tipo II llegando hasta los 700 bar, por lo cual reducen drásticamente el espacio a utilizar, además de un menor peso al utilizar materiales compuestos.
- Tipo IV: son iguales que el tipo III pero el liner de metal es sustituido por un polímero. Trabaja con las mismas presiones que el tipo III, con un peso ligeramente menor. Tiene como desventaja que la difusividad del hidrógeno a través del liner es mayor, lo que puede ser un problema para la seguridad. Por otro lado, soporta un número menor de ciclos de carga y descarga.

Hasta la fecha, se han llegado a presiones del orden de los 1000 bar, pero a la vista de la figura 5.1.1 es poco probable que prosperen. La ganancia en densidad energética es cada vez menor, a la vez que aumentan los costes de compresión y de fabricación del tanque.

5.1.2. Tipos de los compresores

Los compresores se clasifican según el movimiento de sus partes móviles. La clasificación es la siguiente:

- Desplazamiento positivo lineal: se trata de un sistema altamente experimentado, en el que un pistón es el encargado de comprimir el gas gracias a su movimiento lineal de forma alternativa, con ayuda de las

válvulas de entrada y salida. Funciona a altas revoluciones por minuto, por lo que tienen poca fiabilidad y producen un sonido muy elevado. También se produce cierta contaminación en el gas debido a los lubricantes existentes entre el pistón y la camisa. A pesar de los inconvenientes, es el tipo de compresor más usado para la compresión del hidrógeno, con un rendimiento ligeramente por encima del 50%.

- Desplazamiento positivo rotatorio: engranajes, paletas o rodillos acoplados uno al otro. Como se muestra en la sucesión de imágenes son los encargados de comprimir el gas sin necesidad de válvulas. No son de uso común con el hidrógeno debido a que las pequeñas moléculas de hidrógeno requieren tolerancias extremadamente pequeñas.
- Radial: están extendidos en la compresión del gas natural, pero debido al bajo peso molecular del hidrógeno se necesitan velocidades alrededor de tres veces superior a la del gas natural. La elevada velocidad, el elevado ajuste de la dinámica del rotor, los requerimientos en el sello, y la prevención de la contaminación del gas provocan que su fabricación requiera de una muy elevada precisión. De momento solo existen prototipos.
- Axiales: se trata de compresores altamente utilizados y experimentados en la aviación. Tiene grandes ventajas tales como la ausencia de piezas en rozamiento, una compresión multietapa que puede mejorar el rendimiento o el uso de un mismo eje común. Son usados principalmente con elevados caudales.

5.1.3. Energía requerida para la compresión

A continuación se va a analizar el consumo que requiere la compresión del hidrógeno, partiendo de una presión de 20 bar y de una temperatura de 27 °C.

En la tabla 5.1.3.1 está expuesta la energía requerida para la compresión a 350 bar y 700 bar. En ella se puede ver que comprimir isotérmicamente de 20 bar a 350 bar requiere una energía de 1,05 kWh/kgH₂, mientras que con un

incremento de 0,10 kWh/kgH₂ se consigue la sobrepresión de 440 bar. Isotérmicamente, solo son necesarios 1,35 kWh/kgH₂ para la compresión a 700 bar, y con un incremento de 0,12 kWh/kgH₂ se obtiene la sobrepresión de 880 bar nombrada anteriormente (obviando la alta temperatura final).

En el proyecto “Hydrogen Analysis” del departamento de energía de Estados Unidos, se trabajó con compresores de desplazamiento lineal, para analizar el consumo de la compresión del hidrógeno gas en las condiciones anteriormente nombradas. Se obtuvo una eficiencia del 52 % para alcanzar los 350 bar, y del 49 % para los 700 bar. A estos datos les corresponde una energía de 2,2 y 3,2 kWh/kgH₂, alcanzando las sobrepresiones correspondientes, estimando una energía extra de 0,2 kWh/kgH₂ para realizar el pre-enfriamiento del gas a -40 °C.

Procedemos a comparar la energía de compresión con la energía que almacenamos, partiendo de que el PCI del hidrógeno es de 119,97 MJ/Kg, el cual equivale a 33,3 kWh/kg.

Por lo tanto, para la compresión a 350 bar utilizamos 2,2 kWh por cada 33 kWh que estamos almacenando, esto es aproximadamente un consumo del 7 % de la energía almacenada. En la compresión a 700 bar se utilizan 3,3 kWh en la compresión, por lo que el porcentaje sube hasta el 10%.

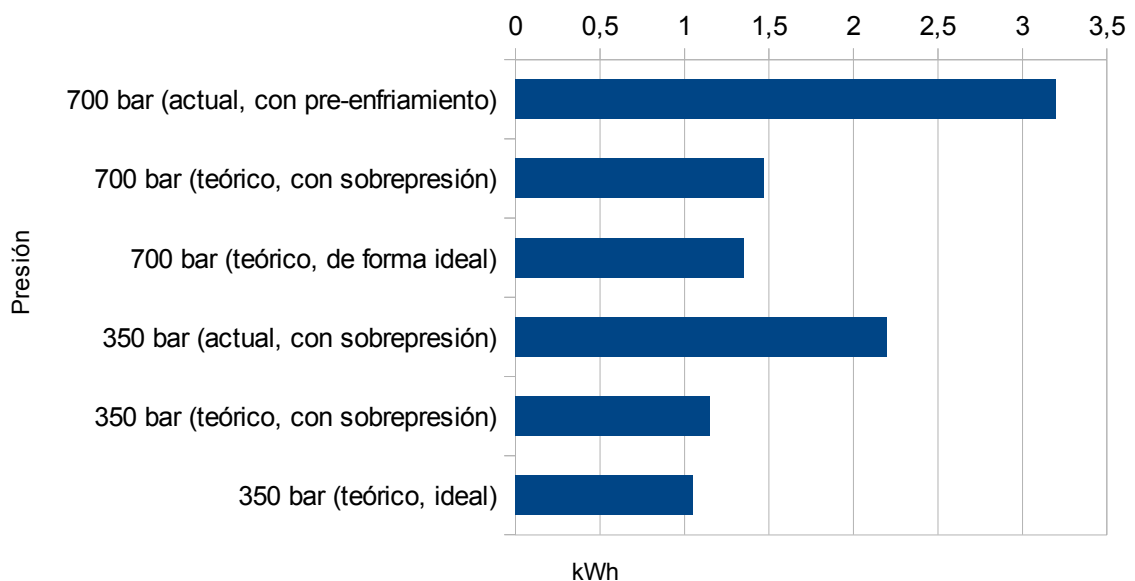


Figura 5.1.3.1 – Representación de la cantidad de energía necesaria para la

compresión teórica y real a 350 y 700 bar.

		kWh/kg	Notas
700 bar	Actual	3,2	Con pre-enfriamiento de 25 °C Hasta -40 °C (3,0 + 0,2 kWh)
	Teórico	1,47 1,35	Con sobrepresión hasta 880 bar Hasta 700 bar, de forma ideal
350 bar	Actual	2,2	Compresión hasta 440 bar
	Teórico	1,15 1,05	Con sobrepresión hasta 440 bar Hasta 350 bar, de forma ideal

Tabla 5.1.3.1 – Cantidad de energía necesaria para la compresión teórica y real a 350 y 700 bar (complementa la figura anterior).

5.2. Hidrógeno líquido

El almacenamiento de hidrógeno en estado líquido permite una mayor cantidad de energía en un mínimo espacio y peso. La densidad energética se encuentra muy por encima de los hidrocarburos, tal y como se ha visto cuando se analizaban las propiedades. Es por esta razón que se viene utilizando desde que empezó la carrera espacial.

El almacenar hidrógeno en estado líquido, supone conservarlo en un recipiente a una temperatura inferior al punto crítico, el cual se ha visto que se sitúa en -240,02 °C. Por tanto, el recipiente debe soportar tan baja temperatura, y evitar el paso del calor desde el exterior hacía el interior.

Es conocida la imposibilidad de crear un sistema completamente adiabático, así que la energía calorífica procedente del exterior va a provocar una vaporización el hidrógeno que se encuentra en el interior, de forma que aumentará la presión. Es por esta razón que los tanques fabricados para almacenar hidrógeno líquido soportan una baja presión, de entre 2 y 4 bar. Ante el caso que se alcance la presión máxima de diseño, se debe abrir la válvula de seguridad con la cual está dotada el tanque y evitar así una sobrepresión.

5.2.1. Orto-hidrógeno y para-hidrógeno

La molécula de hidrógeno tiene dos posibles estados según el signo del espín de los dos electrones orbitando: orto y para.

- Orto-hidrógeno: los espines tienen el mismo signo, por lo que se encuentran desapareados y es inestable.
- Para-hidrógeno: los espines tienen signo contrario, por lo que se encuentran estabilizados.

A temperatura ambiente aproximadamente un 75 % se encuentra en estado orto- y un 25 % en para-, mientras que si descendemos la temperatura, tiende a para-, hasta llegar a 0 absoluto en el que se encontraría 100 para-hidrógeno.

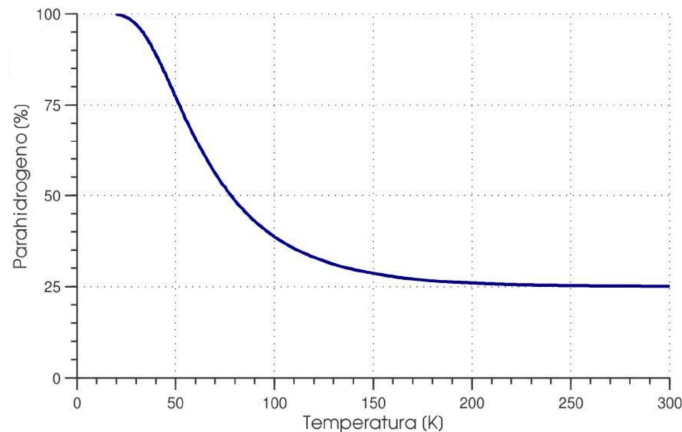


Figura 5.2.1.1 – Proporción de para-hidrógeno existente a distintas temperaturas.

El proceso de conversión de orto- a para- es un proceso en el que se libera calor. De esta forma interesa almacenarlo lo más cerca posible del 100% parahidrógeno, para que necesite mayor energía calorífica para vaporizarse, y que el líquido a temperatura criogénica aguante más tiempo sin sufrir el cambio de estado.

El cambio de orto- a para- es un cambio progresivo y lento que se va estabilizando cuando se mantienen bajas temperaturas durante un largo período de tiempo. Para provocar el cambio más rápidamente son necesarias dos condiciones:

- Tener el hidrógeno por debajo de 20 K. La baja temperatura desplaza el

equilibrio de ocupación de niveles de energía a casi el 100% de para-hidrógeno.

- Un material paramagnético que hace la función de catalizador, provoca que el cambio de orto- a para-hidrógeno sea mucho más rápido.

Al realizar dicho cambio es necesario aportar más capacidad de enfriamiento ya que, como se ha dicho, la permutación disipa calor.

5.2.2. Energía requerida para la licuación

Para obtener hidrógeno en estado líquido se trabaja normalmente a presión atmosférica, con temperaturas criogénicas de -253 °C . Para alcanzar tan baja temperatura, es necesario trabajar con nitrógeno líquido, el cual tiene el punto de ebullición a $-195,8\text{ °C}$. La licuación del nitrógeno debe realizarse mediante otro ciclo de frío, por lo que se trata de una planta de frío en cascada, donde tiene las funciones de evaporador de su propio circuito y de condensador en el circuito de hidrógeno.

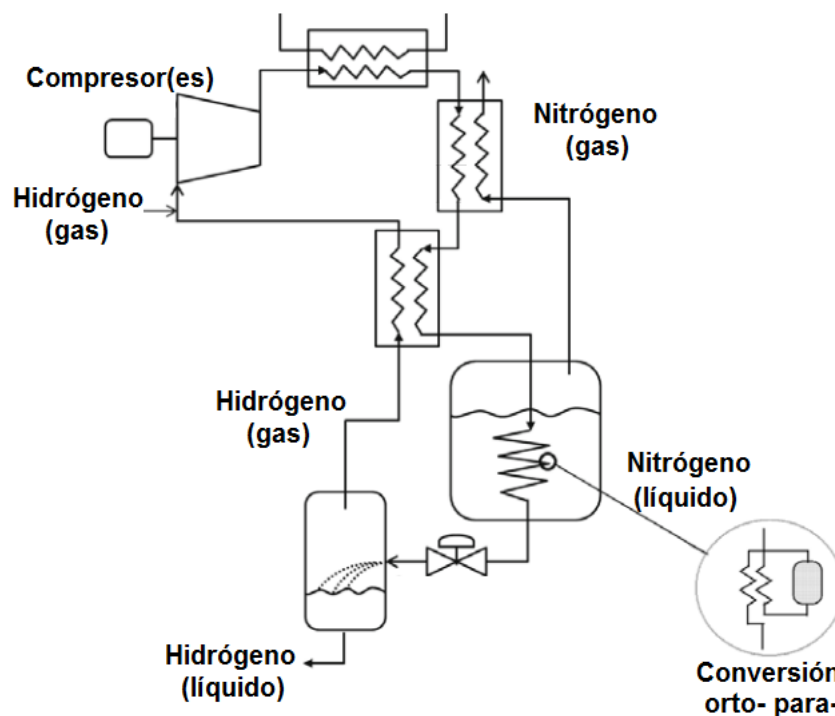


Figura 5.2.2.1 – Planta en cascada para la licuación del hidrógeno.

La energía mínima para licuar hidrógeno desde 300 K y 1 atmósfera de presión es de 3,3 kWh/kg H₂, mientras que si se realiza la conversión orto- a para- sube hasta los 3,9 kWh/kg H₂. Actualmente en la práctica, la energía necesaria para la licuefacción es sustancialmente superior, situándose entre 10 y 13 kWh/kgH₂. En vistas al futuro se prevé poder aplicar la tecnología de refrigeración magnética a través del ciclo de Carnot, al que las investigaciones le proyectan un consumo de 7 kWh/kgH₂.

Procedemos a comparar la energía de licuefacción con la energía que almacenamos, tomando el PCI del hidrógeno de 119,97 MJ/Kg, que al convertirlo en kWh obtenemos 33,3 kWh/kg. Por lo tanto, si para la licuefacción y la conversión orto-/para- se requieren entre 10 y 13 kWh, se está utilizando en la licuación el 30 y el 40% de la energía que finalmente se almacena.

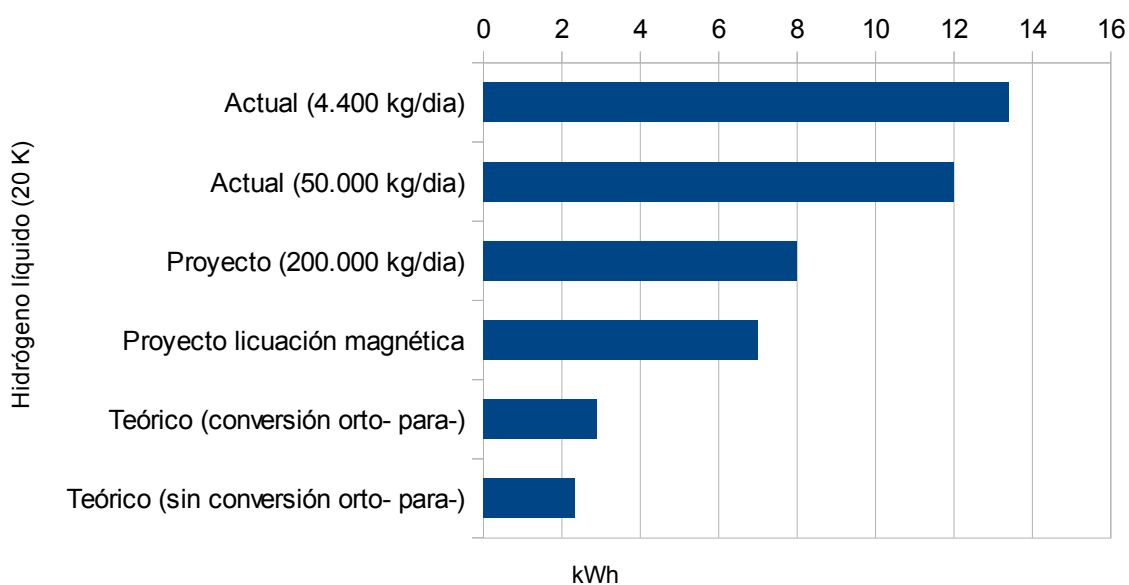


Figura 5.2.2.2 - Representación de la cantidad de energía necesaria para la licuefacción del hidrógeno.

	kWh	Notas
Actual	13,4	Con una planta pequeña (4.400 kg/día)
	12	Con una planta mediana (50.000 kg/día)
	8	Proyecto a gran escala (200.000 kg/día)
	7	Proyecto de licuación magnética
Teórico	2,89	Conversión orto- a para- del líquido
	2,34	Líquido recién licuado (25 % para-hidrógeno)

Tabla 5.2.2.1 – Cantidad de energía necesaria para la licuefacción teórica y real del hidrógeno.

5.2.3. Aislamiento

El aislante debe ser capaz de mantener una temperatura de $-252,98\text{ °C}$ en el interior del recipiente, a pesar del gran gradiente térmico con la temperatura exterior. Para ayudar a disminuir la transferencia de calor hacia el interior el recipiente, se recurre a tanques de forma esférica, ya que es la figura geométrica con una menor relación entre superficie exterior y volumen almacenado. Además, al tener menor superficie a recubrir, el aislante a instalar también es menor.

Más allá de la forma que tenga el tanque, el tamaño también influye en la relación entre superficie exterior y volumen almacenado:

- Cuanto más pequeño sea el tanque, mayor será la proporción. Es decir, entrará más expuesto a la temperatura exterior por unidad de volumen almacenado.
- Cuanto mayor sea el tanque, menor es la superficie expuesta a la transferencia de calor por unidad de líquido almacenado. Por tanto, cuanto más grande sea el tanque, mejor conservará la temperatura ante una igualdad de aislamiento.

En el siguiente ejemplo se toman distintos radios de tanque, desde 10 cm hasta 75 cm, dejando 8 cm de ellos para el aislante térmico, 4 por cada lado. En la tabla 5.2.3.1 están los datos obtenidos para la superficie exterior y volúmenes, seguidos de un gráfico representativo.

Radio tanque (cm)	Área (dm ²)	Volumen (litros)
10	12,57	0,03
15	28,27	1,44
20	50,26	7,24
25	78,54	20,58
30	113,09	44,60
35	153,93	82,45
40	201,06	137,25
45	254,46	212,17
50	314,15	310,33
55	380,12	434,88
60	452,38	588,96
65	530,91	775,71
70	615,73	998,28
75	706,84	1259,80

Tabla 5.2.3.1 – Variación del área y del volumen, con distintos rádios.

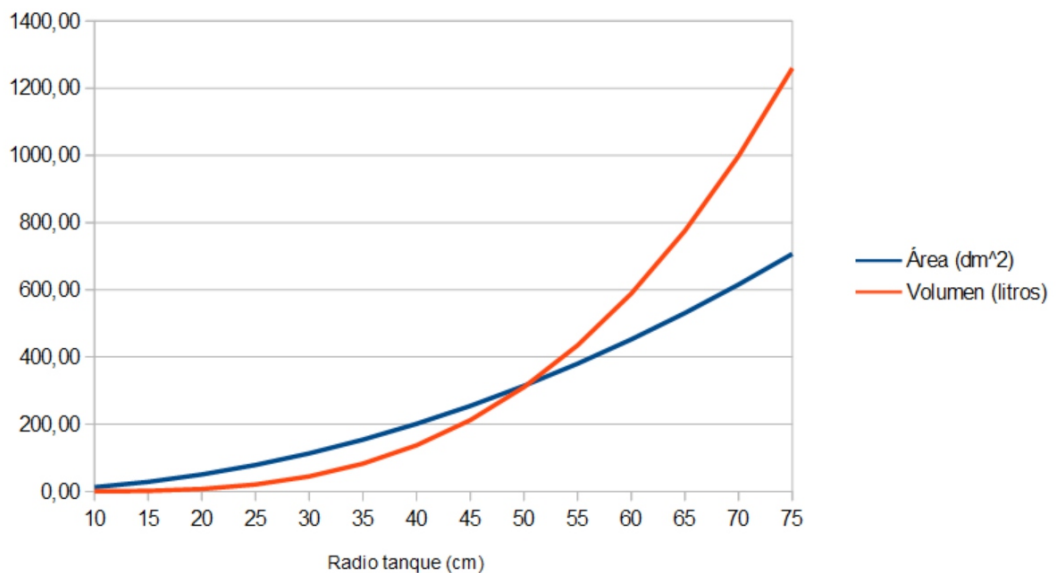


Figura 5.2.3.1 – Tabla representativa de la variación del área y del volumen en función del radio del tanque.

Queda claramente representado que cuanto mayor es el tanque, menor es la proporción entre el área exterior y el volumen que almacena.

A pesar de todo esto, la influencia de la superficie exterior es mínima (aunque existente), debido a que los tanques de hidrógeno por excelencia son los de tipo Dewar. Estos tanques están compuestos por una carcasa exterior de acero al carbono (típicamente SA516), y la carcasa interior que está en contacto con el

líquido es de acero inoxidable (tipo 304). El uso de acero inoxidable se debe a que es tenaz y soporta los cambios bruscos de temperatura, a los que se ve sometido en el inicio del llenado. Entre ambas carcasas se deja un espacio normalmente de unos 10 cm, en donde hay varias capas de fibras, existiendo vacío entre ellas. El coeficiente de conductividad térmica de las fibras es muy bajo, mientras que el del vacío es nulo. Es importante tener en cuenta que el vacío absoluto es muy difícil de lograr, pero con una presión muy cercana al absoluto, el coeficiente de transferencia será muy bajo.

En teoría el recipiente podría ser una aproximación a un aislante perfecto, pudiendo mantener la temperatura del líquido interior durante años. En la práctica, sin embargo, la carcasa interior e exterior están unidas por la boca del envase, lugar por el cual circula una leve conducción de calor. De esta forma, una pequeña proporción de calor circula hacia el interior evitando el vacío intermedio, produciendo la vaporización del hidrógeno líquido.

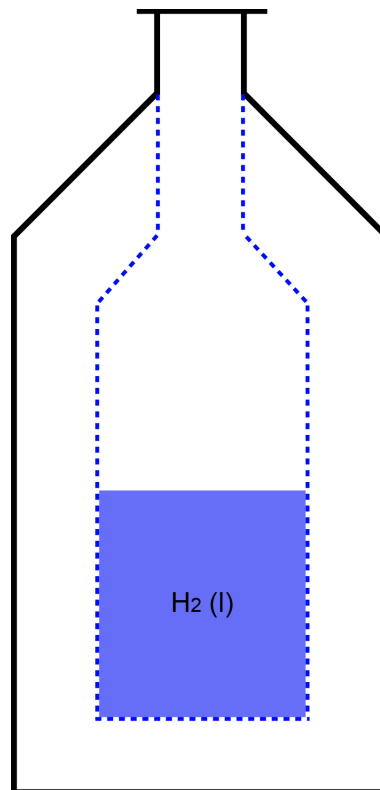


Figura 5.2.3.2 – Representación gráfica de un recipiente Dewar.

Un tanque recién llenado de hidrógeno líquido aguanta entre 3 y 10 días sin

expulsar vapor generado en su interior. Simplemente aumenta la presión interior, ya que resiste una baja presión de entre 3 y 5 bar, aunque puede ser más. A partir del momento en que se llega a la máxima presión del tanque, la válvula de seguridad debidamente tarada deja escapar todo el vapor producido para que no se sobrepase la presión. Los porcentajes de vaporización en tanques de centenares de litros se sitúa entre el 1 y el 2% del líquido almacenado.

5.3. Otros tipos de almacenaje

Existen alternativas de almacenaje diferentes a las dos estudiadas anteriormente. Son sistemas que se encuentran todavía en fase de investigación, y que aún no resultan viables para su comercialización. Entre ellos se encuentran los analizados a continuación.

5.3.1. Hidruros metálicos

Se trata de almacenar el hidrógeno en depósitos que contienen aleaciones metálicas en su interior que tienden a combinarse con el hidrógeno, siguiendo el mismo proceso de la fragilización (apartado 3.7) . Es decir, se deja en contacto el gas con el metal un período de tiempo y parte del gas es absorbido por el metal debido a las pequeñas moléculas. El sobrante debe retirarse.

Se está investigando con múltiples materiales y aleaciones como son Ti-V-Mn, Ti-V-Cr, Mn-Zr, Ti-V-Cr-Mn y Ti-Fe. Los requisitos que deben satisfacer son:

- El hidruro debe ser fácilmente formado y descompuesto.
- Las reacciones de absorción y desorción deben ser lo suficientemente rápidas para satisfacer los requerimientos de carga y demanda del sistema.
- La presión de equilibrio correspondiente a la temperatura de descomposición del hidruro debe ser moderada, y por debajo de los límites del sistema.

- Debe mantenerse en óptimas condiciones durante el mayor número posible de ciclos de carga y descarga.
- La tolerancia a las impurezas aportadas por el hidrógeno debe influir lo mínimo posible en la vida útil del sistema.

Además, también se está investigando someter las aleaciones a elevadas presiones de hidrógeno, de tal forma que pueda almacenarse una mayor cantidad. Existe una gran cantidad de combinaciones, con ciclos de carga/descarga a diferentes presiones y temperaturas.

Para obtener el hidrógeno de los enlaces que ha formado para su almacenamiento es necesaria la aportación de calor. La temperatura para la desorción se sitúa entre los 300 y 350 °C, pero se está investigando para rebajar esta cifra. Debe tenerse en cuenta que en caso de usar una pila de combustible, es posible aprovechar el calor desprendido por la reacción.

La principal ventaja de los hidruros metálicos es que con estos se puede conseguir una densidad de hidrógeno dentro de la aleación superior a la del mismo hidrógeno líquido, además de no necesitar temperaturas extremas para la desorción. También quedan eliminados los problemas asociados a la explosividad del hidrógeno.

Como contras están la falta de desarrollo, sobretodo en lo que respecta a la velocidad de absorción/desorción, que hace que dicha tecnología no esté proyectada a medio plazo. Durante el proceso de carga es necesaria la refrigeración del tanque, mientras que en la extracción del hidrógeno es muy difícil liberar toda la cantidad almacenada. Además su peso es bastante elevado debido a las aleaciones metálicas, pero aceptable si se llega a almacenar gran cantidad del gas.

A continuación se expone una tabla con distintos hidruros, y las características principales de cada uno.

	Hidruro de magnesio	Hidruro de paladio	Hidruro de Fe-Ti	Hidruro de Mg-Ni	Hidruro de Mn-Zr	Hidruro de Ni-La
Capacidad de absorción de masa(%)	7,6	0,72	1,86	3,6	1,77	1,5
Presión de equilibrio a 20 °C	10 ⁻⁶	8,2·10 ⁻³	4,1	10 ⁻⁵	10 ⁻³	1,8
Temperatura a 1 bar (°C)	279	147	-8	255	167	15
Nivel de sensibilidad a las impurezas en el hidrógeno	Altamente sensible al oxígeno y al agua	Sensible al CO	Altamente sensible al oxígeno, agua y CO	Relativamente baja sensibilidad	Sensible al SO ₂	Sensible al oxígeno, agua y CO
Cinética de absorción/desorción	Muy lenta	Rápida	Rápida	Intermedia	Muy rápida	Muy rápida

Tabla 5.3.1.1 – Características de distintos hidruros. Extraída del libro “El hidrógeno y las pilas de combustible” de X. Elías y L. Jurado.

5.3.2. Nanotubos de carbono

Se trata de un sistema de almacenaje de muy alto coste y, a pesar de que el descubrimiento se produjo en el año 1991, todavía se encuentra en una fase inicial de desarrollo. Como bien dice su nombre, se trata de tubos con diámetros de escasos nanómetros.

Científicamente se ha considerado que las nanoestructuras de carbono son muy buenas adsorbentes, pudiendo alcanzar una capacidad de almacenaje de hasta el 65% en peso.

El sistema consiste en introducir, en una cámara a presión, nanotubos de carbono conjuntamente con el hidrógeno. Una vez han estado un período de tiempo en contacto, se vacía el hidrógeno restante en la cámara, siendo la diferencia de hidrógeno respecto la inicial, la cantidad que ha quedado almacenada en los nanotubos de carbono. La temperatura a la que se realiza la adsorción es de unos -185 °C y la presión de unos 20 bar. Para proceder a la extracción del hidrógeno, se debe someter a temperaturas por encima de 150 °C.

5.3.3. Microesferas de vidrio

Consiste en el uso de microesferas de vidrio de apenas medio milímetro de diámetro, o incluso de hasta 25 micrones (25 milésimas de milímetro),

Las esferas son huecas por dentro, compuestas por unas paredes de unas pocas micras de espesor. Al calentarse, los poros de las paredes de vidrio se hacen más grandes debido a la dilatación, de manera que el hidrógeno presurizado (incluso centenares de bar) entra en su interior. Una vez se ha introducido el hidrógeno a alta presión y temperatura, se procede al enfriamiento. Los poros se cierran y el hidrógeno queda comprimido en el interior de las microesferas, sin posibilidad de escapar.

En este punto en que las microesferas se encuentran estables, se pueden almacenar sin que sufran pérdidas del hidrógeno que contienen. Para recuperar el hidrógeno, simplemente se calientan las bolas a presión atmosférica dentro de un tanque, de forma que el hidrógeno salga de las esferas y quede almacenado en el tanque.

El sistema es capaz de almacenar en peso un 20% de hidrógeno, pero tiene varios problemas asociados. La difusión del hidrógeno a través de los poros del vidrio es muy lenta, de incluso varios días. Además, las esferas no conducen bien el calor, por lo que la recuperación del hidrógeno también es complicada.

6. PILAS DE COMBUSTIBLE

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica, mientras se suministra combustible y oxidante a sus electrodos. Por lo tanto, el funcionamiento es el inverso a la electrolisis.

Las transformaciones energéticas que deben tener lugar para la generación de electricidad son menores que con el uso de combustibles fósiles:

- El procedimiento tradicional para generar electricidad con los combustibles fósiles consiste en transformar la energía almacenada en energía térmica, esta energía en mecánica, y finalmente en energía eléctrica.

Energía química → reacción → Ener. térmica → Ener. mecánica → Ener. eléctrica

- A través de la pila de combustible, se ahorran conversiones, por lo que se eliminan irreversibilidades. Al no tener piezas mecánicas en fricción, ni movimiento, se eliminan también mantenimientos y se gana en fiabilidad.

Energía química → reacción → Energía eléctrica

Es habitual la confusión entre celda y pila de combustible. La celda es la unidad básica que permite la reacción explicada a continuación, compuesta por los dos electrodos (con o sin catalizadores) y del electrolito. Dado que una celda no es suficiente para aplicaciones prácticas, se recurre a apilar varias celdas y así lograr un mayor voltaje y potencia. Las celdas se unen eléctricamente en serie, formando lotes los cuales van refrigerados debidamente para mantener la temperatura óptima para la celda. La suma de los lotes en su conjunto forma la pila de combustible.

Análisis individual de una celda de combustible:

- **Ánodo (electrodo):** es en el ánodo donde se suministra el hidrógeno al cual realiza la oxidación, disociando la molécula en protones y electrones. Es importante que tenga una superficie suficiente para que tenga lugar la

reacción.

Los protones disociados pasan al cátodo a través del electrolito, mientras que los electrones circulan a través del mismo electrodo (que debe ser buen conductor) hacia un circuito eléctrico externo, para llegar finalmente al cátodo.



- Cátodo (electrodo): es en el cátodo donde la molécula de oxígeno proveniente del aire exterior se une con los iones de hidrógeno (H^+) que vienen del ánodo, para formar agua. También es importante que tenga una superficie aceptable para que tenga lugar la reacción a una cierta velocidad.

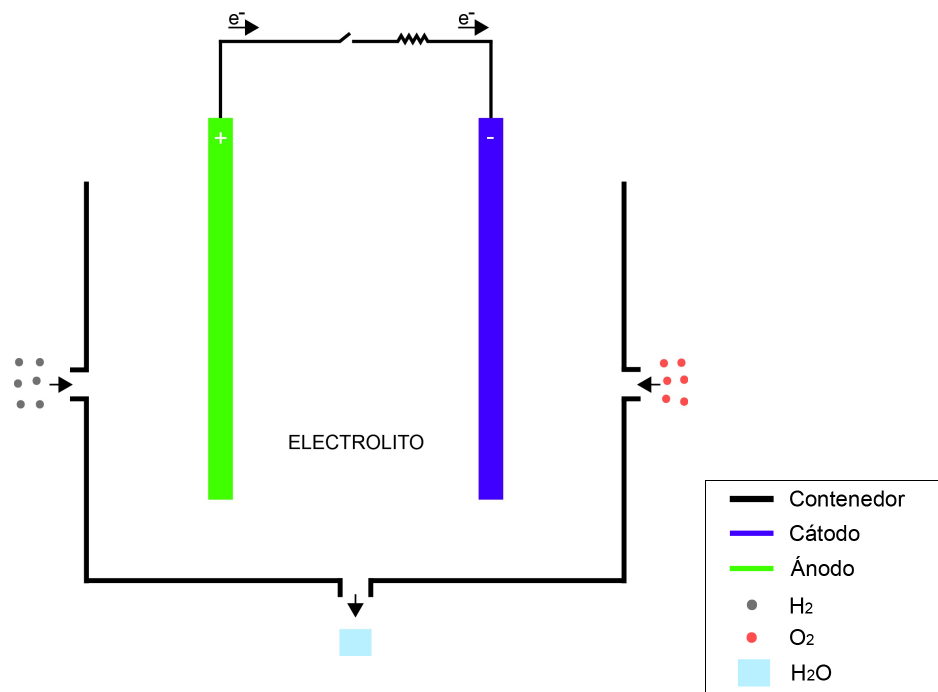


Figura 6.1 – Representación esquemática de una pila de combustible.

- Electrolito: debe ser capaz de separar las reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo, a la vez que permite el paso de protones (H^+), pero siendo dieléctrico. Es decir, no debe dejar pasar la electricidad, para que de este modo tenga que pasar por el circuito eléctrico externo.
- Catalizador: es habitual añadir un catalizador, aunque no imprescindible. Se trata de una sustancia que se añade a los electrodos con la finalidad de aumentar la velocidad de la reacción química, ya que sin esta la velocidad es considerablemente lenta. Generalmente los catalizadores son metales nobles tales como el platino (Pt) y el paladio (Pd), juntamente con pequeñas porciones de níquel (Ni) o estaño (Sn). Los catalizadores se caracterizan por ser materiales caros, y además sufren cierta degradación con su uso, perdiendo rendimiento.

En cuanto al tamaño y peso de las pilas de combustible, son equiparables a los motores de combustión interna, e incluso menores. Por ejemplo, la pila de combustible *FCvelocity-9SSL* de la empresa Ballard Power Systems desarrolla hasta 21 kW si es alimentado con hidrógeno con una pureza superior al 95 %. Tiene un peso de apenas 17 kg y unas dimensiones de 302x760x60 mm.

La energía eléctrica proporcionada por la pila es siempre en corriente continua, por lo que si se desea alimentar un equipo de corriente alterna bifásico y trifásico, es necesario instalar un inversor adecuado.

6.1. Historia de las pilas de combustible

Aunque parezca un tema relativamente novedoso, hace ya muchos años que se conoce el principio de las pilas de combustible, y es que se trata de un concepto anterior al desarrollo de las máquinas térmicas como son los motores de combustión y las turbinas.

En 1838 Christian Friederich, catedrático de la Universidad de Basilea envió una carta a Michael Faraday en la cual le mencionaba lo que había experimentado: con un electrolito ácido y dos electrodos de platino había generado corriente,

usando hidrógeno como combustible.

Después de cinco años de experimentación y estudios, fue William Grove en 1843 quien anunció que se trataba del proceso inverso de las electrolisis, y que podía generar corriente continuamente.

Su experimento (figura 6.1.1) consistía en la unión en serie de cuatro celdas, en que un electrodo de platino estaba inmerso en ácido nítrico por un lado y el otro electrodo en sulfato de zinc. Como electrolito usó ácido sulfúrico (H_2SO_4). Al nuevo sistema de producción de hidrógeno y oxígeno le puso su propio nombre: *Grove cell*.

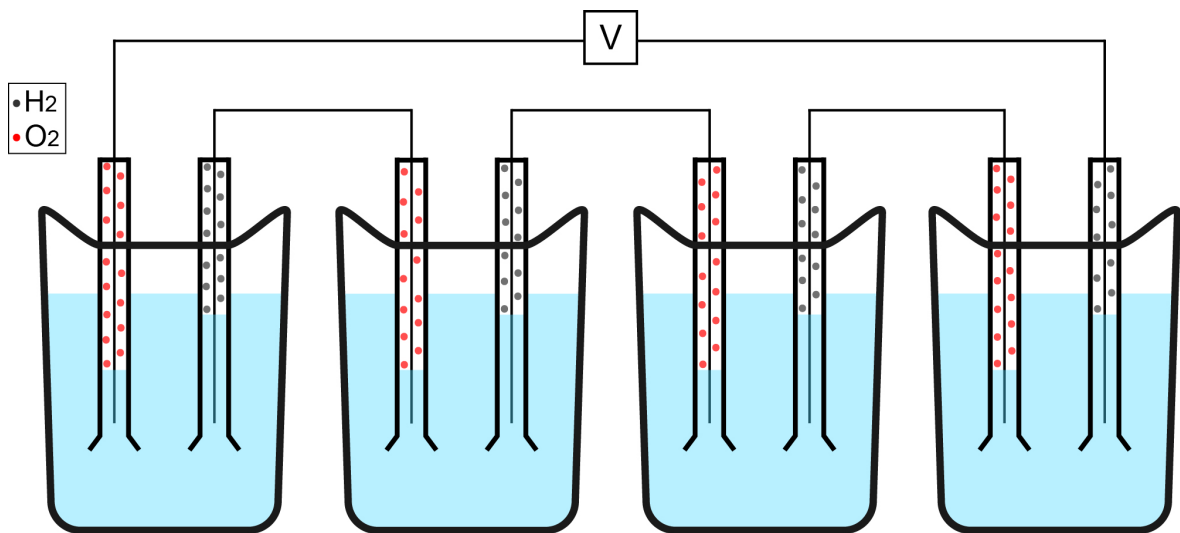


Figura 6.1.1 – Esquema del experimento de Grove.

Después de un largo período de investigación, no fue hasta el 1932 cuando Francis T. Bacon desarrolló un dispositivo de celdas de combustible más económico gracias a la sustitución de los electrodos de platino por electrodos de níquel y al usar hidróxido de potasio (KOH) como electrolito. Pero no fue hasta 1959 que Bacon presentó conjuntamente con su equipo de investigación una pila de combustible de 5 kW, que sí podía tener aplicaciones prácticas. Este retardo, desde que se desarrolló el primer dispositivo hasta que se presentó uno con aplicación práctica, indica la dificultad en el avance de esta tecnología.

En la década de los sesenta la NASA les dio aplicación en las misiones

Géminis y Apollo, ya que de la reacción se produce electricidad y agua, algo fundamental en las naves espaciales.

La primera crisis del petróleo que empezó en 1973, provocó que muchos gobiernos y grandes empresas impulsaran proyectos de investigación con el fin de encontrar nuevos métodos de producción de energía sin depender de otros países. Supuso grandes avances en las tecnologías PAFC y MCFC (serán analizadas más adelante), llegando a la producción de 1 MW por unidad. Como consecuencia del nuevo modelo de generación de electricidad, se crearon las primeras grandes infraestructuras de reformado de gas natural, un factor clave para la bajada de precio del hidrógeno.

Ya en la década de los ochenta se investigó y desarrolló su uso en el campo del transporte. La armada de los Estados Unidos puso especial interés en el tema, ya que le podían ser útiles como alimentación de los submarinos principalmente por dos grandes ventajas respecto a los de combustión: no generan emisiones y son muy silenciosas.

En los años noventa la investigación se basó en los sistemas PEMFC y SOFC (también analizados a continuación) para pequeñas aplicaciones. Se veía un gran negocio en el horizonte debido a que al ser pequeñas, el precio por unidad disminuía a la vez que aumentaba el número de clientes.

Las PEMFC fueron impulsadas por grandes empresas de la automoción tales como General Motors o Toyota debido a las exigencias medioambientales por parte de los estados.

Se investigó también en las DMFC que permitían funcionar directamente con metanol en lugar de hidrógeno, en aplicaciones pequeñas tales como ordenadores portátiles o teléfonos móviles.

Desde el año 2000 la preocupación por la contaminación y sus consecuencias siguió creciendo, provocando que las instituciones aumentaran sus fondos para la investigación. Ejemplo de ello es el programa HyFleet:CUTE, aplicado durante los años 2006-2009 en el que se fabricaron 47 autobuses públicos a modo de prueba que funcionaron con pila de combustible. Se distribuyeron en distintas ciudades

del mundo, entre ellas circularon por Madrid y Barcelona.

A finales de la década del 2000 empezó una recesión económica mundial que perjudicó a determinadas compañías que invertían en el desarrollo de pilas de combustible. La financiación al I+D+i ha disminuido, pero sin embargo algunos estados y empresas han decidido especializarse viendo la nueva tecnología como una oportunidad de crecimiento y creación de empleo. El país de referencia que ha decidido invertir en el hidrógeno es Japón.

Respecto a los coches, se han lanzado numerosos prototipos como son el HydroGen3 de General Motors o el Santa Fe FCEV de Hyundai. Pero los únicos que han llegado a comercializarse son el Toyota Mirai, el Honda FCX Clarity y el Hyundai ix35 FCEV, los tres con características parecidas y fabricados en Japón.

Tomando como ejemplo el Toyota Mirai, lleva instalado dos depósitos capaces de almacenar 5 kg de hidrógeno a 700 bar, con un peso del tanque de 87,5 kg. Se puede rellenar en 5 minutos y le otorga una autonomía de 483 km. Por otro lado, la pila de combustible tiene un peso de 56 kg y extrae una potencia máxima de salida de 114 kW que alimenta directamente al motor eléctrico de idéntica potencia.

Actualmente existen multitud de investigaciones en desarrollo, centradas en la sustitución de materiales por otros más económicos además de un mayor rendimiento de la pila. Se prevé que el campo de las pilas de combustible siga mejorando constantemente de cara a su implantación.

6.2. Diferencias entre un acumulador y una pila de combustible

A pesar de que los acumuladores eléctricos y las pilas de combustible tienen componentes similares, se diferencian en aspectos muy importantes.

- Acumulador eléctrico: almacena en su interior una cantidad de energía producida en la reacción química. Una vez se ha consumido la energía almacenada en los reactantes se quedará sin energía hasta que sea

recargada mediante una fuente externa. El proceso de recarga debe producirse a un voltaje y a una intensidad determinados por cada batería, tratándose de un proceso que requiere cierto período de tiempo. Además, a medida que va cumpliendo más ciclos, sufre una degradación que le resta capacidad.

Como se ha visto en el apartado 3.6.1.3 en el que se ha comparado el hidrógeno con los acumuladores eléctricos, tienen una densidad y energía específica muy baja en comparación a otras formas de almacenar energía.

- Pilas de combustible: no se encuentran cargadas interiormente, sino que requieren de una alimentación externa de forma continuada. En su interior únicamente se produce la reacción, de esta forma puede proporcionar energía instantáneamente mientras tenga suministro de combustible. También sufre degradación, pero en este caso afecta en la capacidad de producción eléctrica.

6.3. Ventajas y desventajas de las pilas de combustible

Las ventajas de las pilas de combustible frente a los métodos tradicionales no queda simplemente en la ausencia de emisión de gases contaminantes a la atmósfera, sino que tienen otras virtudes que se analizan a continuación:

- Mediante la alimentación de hidrógeno puro, la única emisión existente es agua, ya sea en forma líquida o de vapor. Por lo cual, es totalmente respetuoso con el medio ambiente.
- Se genera corriente eléctrica por la oxidación directa del combustible, sin procesos de combustión. Al no ser una máquina térmica no se encuentra limitado por ningún ciclo termodinámico, puede acercarse al teórico 100 %. En la práctica se consiguen rendimientos claramente superiores al 50 %.
- Carece de partes móviles, lo que garantiza un funcionamiento muy silencioso de apenas 55 decibelios a una distancia de un metro. También

produce menores vibraciones, menor mantenimiento y más fiabilidad y simplicidad.

- Al estar formadas por el apilamiento de celdas, puede ser dimensionada según la necesidad. Esto permite la producción de un único tipo de celda estándar que puede reducir costes. Además hace posible una variación de potencia de forma relativamente sencilla en una instalación que se encuentre ya en funcionamiento, sin tener la necesidad de cambiar por completo la unidad de potencia.
- Tiene una rápida reacción frente a una demanda eléctrica, de apenas unas décimas de segundo.
- Alta flexibilidad de operación, pudiendo trabajar a distintos regímenes mantenidos, siempre con un alto rendimiento. Las variaciones de carga se realizan a alta velocidad.

En desventaja a los métodos más extendidos de generación de electricidad, principalmente sufre las consecuencias de tratarse de un sistema no producido a gran escala. A continuación se detallan individualmente las principales desventajas:

- Se trata de una tecnología emergente, por lo que tiene puntos débiles a mejorar:
 - Alto coste, especialmente debido al catalizador. Actualmente las más comerciales se sitúan en torno a los 1000 €/kW, mientras que los motores de combustión están en el orden de 60-100 €/kW. Existen estudios que indican que el precio podrá reducirse a la mitad simplemente por sustitución de materiales, e incluso que sean más económicos que los motores de combustión en caso de una producción en serie a gran escala.
 - La durabilidad depende del tipo de celda, su fabricación y las condiciones con las que trabaje. Lo más habitual es que se encuentren

en torno a las 10.000 horas, aunque las hay experimentadas que garantizan más de 20.000 y hasta 50.000 horas en modo estacionario.

- Falta de infraestructura para recargar hidrógeno.
- Las pilas de alta temperatura, necesitan un largo período de arranque.
- La tolerancia a ciertas impurezas en el combustible es limitada. Por tanto, se exige un cierto refinamiento del hidrógeno que puede encarecerlo. En caso de ser extraído a través de combustibles fósiles, las impurezas serán numerosas en comparación a si es obtenido mediante la electrolisis, ya que lo único que puede tener es humedad.
- Si el hidrógeno se extrae de un combustible fósil (metanol, gas natural,...) se va a liberar CO_2 a la atmósfera en el proceso de descomposición del hidrocarburo.

6.4. Tipos de pilas de combustible

La clasificación de las pilas de combustible depende de la característica que se escoja para ordenarlas. Lo más habitual es la clasificación según el electrolito usado.

Cada tipo de celda tiene sus propias características, ofreciendo unas ventajas o desventajas según el tipo de aplicación. Esta gran diversidad de materiales y composiciones provoca que se trate de una tecnología muy versátil, ofreciendo un rango de aplicación muy disperso que va desde vatios hasta megavatios.

Los tipos de pilas de combustible más habituales son las siguientes:

- Alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell)
- Ácido Fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell)
- Carbonato fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell)

- Membrana de intercambio de protones (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Es importante tener en cuenta que existe un abanico mucho más amplio de tipos de pilas de combustible. Algunas de ellas aún en fase inicial de investigación y otras que son alimentadas exclusivamente por combustibles fósiles, que por lo tanto no son de nuestro interés.

A continuación se analizan individualmente las nombradas en la lista anterior.

6.4.1. Alcalinas (AFC)

Las pilas de combustible alcalinas fueron de las primeras que se desarrollaron. A mediados de 1960 la NASA le dio uso en el programa espacial Apollo, con el fin de producir electricidad y agua a bordo de la nave espacial. Las primeras pilas alcalinas funcionaban a temperaturas de entre 150 y 250 °C y con una presión de 4-6 bar para evitar que el electrolito entrara en ebullición. Gracias a los avances trabajan a temperaturas de entre la ambiente y los 70 °C, mientras que la eficiencia se encuentra ligeramente por encima del 60 %. En comparación con otras pilas, es un rendimiento alto.

Los electrodos están formados por una capa orgánica, una capa hidrófoba que impide la fuga del electrolito y de una malla metálica conductora. La velocidad de reacción química es alta, y son varios los componentes que pueden servir de catalizadores, sin que haga falta que se trate de materiales preciosos que encarezcan el precio.

Los electrolitos más usados son los alcalinos de hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH), mientras que los electrodos suelen ser de níquel aunque también pueden valer otros como son los óxidos metálicos, metales nobles o la plata. Todos los electrolitos alcalinos son muy sensibles a la contaminación del dióxido de carbono, reaccionando incluso en concentraciones inferiores al existente en el aire (350 ppm). La elevada sensibilidad al dióxido de carbono imposibilita la alimentación de oxígeno a través de este medio, siendo necesaria la depuración del aire para su alimentación. La reacción del dióxido de

carbono al reaccionar con el hidróxido de potasio forma carbonato potásico (K_2CO_3), mientras que si reacciona con el hidróxido de sodio forma carbonato de sodio (Na_2CO_3). Ambos compuestos precipitan debido a que son insolubles, alterando de este modo el electrolito y reduciendo su eficiencia. Es por esta razón que este tipo de pilas deben funcionar con hidrógeno y oxígeno puros, ya que en caso contrario su degradación es muy rápida.

El principal contra que tiene es, por tanto la imposibilidad de extraer el oxígeno del aire, debido a la contaminación que se produce. Pero también tiene otros desventajas, como un considerable volumen y peso. Pero aunque sea de mayor tamaño y se necesite más cantidad de material, influye poco en su precio especialmente al no portar materiales excesivamente caros.

- Reacción

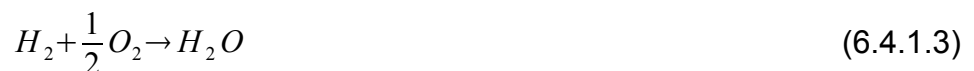
El hidrógeno reacciona en el ánodo con los iones de hidróxido del electrolito, formando agua y una corriente de electrones que viajan hasta el cátodo por el circuito eléctrico.



En el cátodo el oxígeno reacciona con el agua y los electrones, dando lugar a iones de hidróxido que pasan al electrolito.



Unificando las dos ecuaciones obtenemos la reacción global:



6.4.2. Membrana de intercambio de protones (PEMFC)

El electrolito de este dispositivo es una membrana sólida que intercambia protones, cuyo material es un polímero conocido comercialmente como *nafion* (por este motivo también es indentificada como celda de combustible “de membrana polimétrica”). Los electrodos están formados por carbono poroso que contiene platino como catalizador.

De esta forma, todos los componentes están en estado sólido, siendo el agua el único que debe permanecer en el interior de la celda, con una cantidad dentro de unos estrechos límites para el correcto funcionamiento. Si el agua generada a partir de las reacciones es vaporada más rápidamente que su producción, la membrana se secaría, provocando que el oxígeno y el hidrógeno se combinaran directamente generando calor, el cual dañaría la celda. En el caso contrario, si el agua producida por la reacción permanece en el interior aumentando el nivel, los reactivos no podrían alcanzar al catalizador debido a la inundación de los electrodos, provocando el cese de la reacción.

La temperatura de operación es de alrededor de los 80 °C, limitada por la necesidad de mantener agua en la membrana, lo que le permite un arranque rápido. Además, si se le suma que el único líquido en el interior de la celda es agua a dicha temperatura, los problemas por corrosión son mínimos, alargando así su vida útil. La baja temperatura de operación no contribuye en una mayor velocidad de reacción en los electrodos, siendo necesarias sustancias catalizadoras, como es el uso del costoso platino.

Como es obvio, la temperatura es demasiado baja en comparación a la necesitada para reformar un combustible, por lo que el reformado debe ser externo. Aún así, la alimentación de hidrógeno proveniente de hidrocarburos o alcoholes presenta el problema de impurezas, entre ellas el monóxido de carbono a la cual es muy sensible la pila PEMFC. Por tanto, es necesaria su depuración, ya que la sensibilidad al monóxido de carbono (CO) a bajas temperaturas es incluso en concentraciones por debajo de 10 ppm. En el caso del dióxido de carbono (CO₂) tiene una gran tolerancia, por lo que se hace posible la utilización de aire como suministro de oxígeno (cabe destacar que el aire tiene una

composición menor a 0,5 ppm de CO).

La densidad energética y la energía específica son elevadas en comparación con el resto de pilas de combustible, por lo cual son más útiles en sistemas que requieran de poco espacio y peso. Este tipo de pila tiene una eficiencia inferior al de otras placas, situándose entre el 40 y el 50 % actualmente.

A día de hoy, las investigaciones van dirigidas a aumentar la temperatura de la pila y a crear nuevas composiciones en los electrodos, ambas modificaciones con la finalidad de disminuir los problemas ocasionados por el monóxido de carbono. También se busca el aumento de la velocidad de reacción pudiendo hacer un uso menos intensivo del platino como catalizador.

- Reacción

En el ánodo el hidrógeno se separa en dos protones (H⁺), los cuales atraviesan el electrolito hasta el cátodo. Los electrones pasan por el circuito eléctrico hasta llegar al cátodo.



En el cátodo se produce la reducción del oxígeno (O₂) al aceptar los electrones provenientes del ánodo a través del circuito eléctrico. Anión y catión reaccionan formando agua.



Siendo la reacción global:



6.4.3. Ácido fosfórico (PAFC)

Las pilas que utilizan el ácido fosfórico (H_3PO_4) como electrolito son consideradas la primera generación de pilas de combustible modernas.

Se trata de una pila que lleva el ácido fosfórico de electrolito. Como se trata de un ácido, los materiales capacitados para almacenarlo son limitados, por lo que es necesario recurrir a un tanque especial de carburo de silicio (SiC). Aún así, el ácido va a acelerar los fenómenos de degradación, al encontrarse en contacto con los electrodos, los cuales están compuestos por carbono poroso y platino para catalizar.

El ácido fosfórico tiene un punto de fusión de 42,35 °C, por lo que a temperatura ambiente se encuentra normalmente en estado sólido en el que es muy mal conductor iónico. En cambio, en fase gas mejora la conductividad, con una temperatura óptima comprendida entre los 150 y 200 °C. Por tanto, para entrar en funcionamiento es necesario un sistema de precalentamiento que provoque el cambio de estado del ácido fosfórico y le aumente la temperatura. Dicho proceso provocará que el arranque sea lento.

Tiene como ventajas la tolerancia al dióxido de carbono del combustible y oxidante, lo que lo diferencia enormemente de las pilas de combustible AFC analizadas anteriormente. En cambio, la tolerancia al monóxido de carbono es muy baja, pero gracias a la temperatura del rango de funcionamiento aumenta hasta el 1,5 %. Se deberá tener un especial cuidado en trabajar a temperaturas inferiores, ya que puede causar problemas de contaminación en el catalizador de platino.

El rendimiento de la pila está en torno al 40 %, pudiéndose mejorar en caso de presurizar combustible y oxidante hasta presiones de 8 bar, en reprimenda de la vida útil del sistema. En caso de utilizar la pila en cogeneración (energía eléctrica y calórica) se puede llegar a eficiencias de hasta un 85 %.

Se trata de una pila muy grande y pesada, que limita sus aplicaciones de uso. Además, al usar el platino como catalizador, necesita una mayor cantidad provocando que el precio sea elevado.

La aplicación más habitual de este tipo de pilas de combustible es la generación de energía estacionaria con unas potencias de 100 a 400 kW. Su uso estacionario se debe a que han sido probadas durante años y tienen una larga vida útil, lo que ha provocado varios intentos de ser usadas en vehículos pesados tales como camiones o autobuses. La pila de ácido fosfórico de mayor potencia que se ha fabricado hasta la fecha es de 11 MW de potencia, fabricada por los japoneses, que la tuvieron en funcionamiento entre 1991 y 1997. Actualmente el interés por esta tecnología ha decrecido debido a sus inconveniencias.

- Reacción

En el ánodo el hidrógeno se separa en dos protones (H^+), los cuales atraviesan el electrolito hasta el cátodo. Los electrones pasan por el circuito eléctrico hasta llegar al cátodo.



En el cátodo se produce la reducción del oxígeno (O_2) al aceptar los electrones provenientes del ánodo a través del circuito eléctrico. Anión y catión reaccionan formando agua.



La reacción total quedaría de la siguiente forma:



6.4.4. Carbonatos fundidos (MCFC)

El electrolito de la pila está formado por una combinación de alcalinos (litio, sodio, potasio) alojados en una matriz cerámica de aluminato de litio ($LiAlO_2$). La temperatura de trabajo debe ser de entre 600 y 700 °C para que se alcance una conductividad iónica elevada, y puedan transferirse los iones de carbonato (CO_3^{2-}). Por lo tanto, su arranque es muy lento, de varias horas, hasta alcanzar la

temperatura de trabajo.

Los materiales usados para los electrodos son el níquel (Ni) en el ánodo y monóxido de níquel (NiO) en el cátodo. La labor de catalizador la realiza el propio níquel de los electrodos, que se complementa de la temperatura de trabajo que le permite provocar una mayor velocidad de las reacciones. De esta forma se puede prescindir del platino, catalizador por excelencia, reduciendo drásticamente el coste económico.

A diferencia de las pilas de baja temperatura (AFC, PAFC y PEMFC) no es necesario un reformador externo para extraer el hidrógeno de los combustibles, ya que el proceso se realiza en el interior de la pila. Aunque podría ser deseable subir la temperatura por encima de los 700 °C para mejorar el proceso de reformación, no es posible fundamentalmente por la evaporación del electrolito y en menor medida, por un aumento de la corrosión.

Se debe tener en cuenta que ante el caso de utilizar otros combustibles, se produce dióxido de carbono. Además, en el caso probable de tener adulteraciones, se van a obtener otros productos no deseados tal y como ocurre en los reformadores. La ventaja de la pila MCFC es la resistencia que ofrece a la contaminación por impurezas, sin que le afecte en absoluto la contaminación por monóxido o dióxido de carbono. De hecho, se puede incluso reaccionar el monóxido de carbono con agua y obtener como productos dióxido de carbono e hidrógeno (ecuaciones 4.2.1 y 4.2.2).

Como inconvenientes destacan la rápida degradación del cátodo por el ambiente corrosivo que genera el electrolito a elevadas temperaturas. Actualmente se está investigando para mejorar su protección, especialmente frente al sulfuro a altas temperaturas.

El rendimiento de las pilas de carbonato fundido es muy alto, en torno al 60 %. Si además se usan en cogeneración gracias a la alta temperatura a la que trabaja, puede subir la eficiencia hasta un 80 – 85 %.

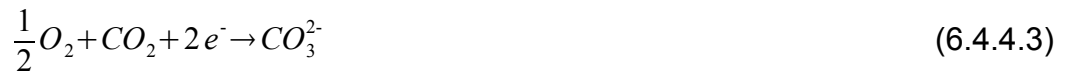
Las MCFCs son aplicadas en generación estática, con una capacidad de producción de cientos de kilovatios hasta algunos megavatios, aunque existen

proyectos futuristas con plantas de hasta 100 MW. Actualmente se está investigando en el desarrollo de electrodos con el objetivo de alcanzar las 40.000 horas de vida útil, con una caída de voltaje inferior al 10% durante este período de tiempo.

- Reaccion



Cátodo:



La reacción total es:



6.4.5. Óxido sólido (SOFC)

El electrolito más habitual es el dióxido de zirconio (ZrO_2), el cual es estabilizado con óxido de itrio (Y_2O_3) en un porcentaje de 8-10 % molar. Al conjunto se le conoce como YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia). Se trata de un óxido metálico sólido no poroso, con un punto de fusión de 2.715 °C, muy por encima de la temperatura de trabajo. Al ser sólido y carecer de líquidos presenta una serie de ventajas: no existen pérdidas ni filtraciones, puede ser moldeado de forma plana o tubular, y además es más estable y seguro que las pilas MCFC analizadas anteriormente. Como desventaja, necesita trabajar a muy alta temperatura para aumentar la conductividad del electrolito, en el rango de 900 y 1.000 °C. La alta temperatura limita los materiales que pueden ser usados, además de acelerar el proceso de degradación. Es por estas razones que se sigue investigando para que las pilas de óxido sólido puedan funcionar a temperaturas intermedias de entre 500 y 700 °C, manteniendo una conductividad considerable, que también

reduciría el tiempo de arranque el cual es de más de una hora.

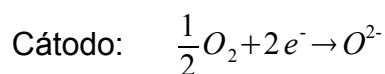
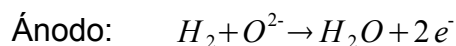
Trabajar a elevada temperatura no todo son contras, también aporta características positivas. Por ejemplo, permite la realización del reformado de combustibles (como el metano) en el propio ánodo, siempre que exista una presencia suficiente de agua. También permite una mayor tolerancia a la cantidad de impurezas en el combustible, aunque también es cierto que la corrosión será mayor. Otro factor favorable que provoca la elevada temperatura provoca es que mejora la cinética de las reacciones de oxidación-reducción en los electrodos, pudiendo prescindir de materiales nobles como catalizadores que encarecen la tecnología.

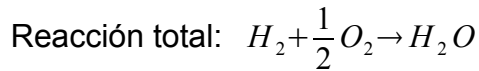
El hecho de permitir más impurezas o de reformar directamente los combustibles en su interior, no exime de la liberación de dióxido de carbono y otros posibles gases contaminantes a la atmósfera.

Los electrodos deben tener unas características muy determinadas para ser compatibles en este tipo de pilas. Además de cumplir con sus funciones básicas (ser conductor y compatible con el electrolito) también deberá soportar elevadas temperaturas y hacer la función de catalizador. La composición del ánodo es un compuesto de níquel (Ni) o cobalto (Cu) y óxido de zirconio (ZrO_2), mientras que el cátodo de permanganato de lantano ($LaMnO_3$) dopado con estroncio (Sr).

El rendimiento que se puede extraer de las SOFCs es de un 50-60 % respecto al PCI del combustible. Aprovechando el calor residual, la eficiencia puede aumentarse hasta el 85 % en cogeneración. Las aplicaciones son principalmente la producción de electricidad estacionaria, con potencias de hasta la escala de MW.

- Reacción





6.4.6. Otros tipos de pilas de combustible

Existe una gran cantidad de variantes de pilas de combustible bajo investigación como por ejemplo las pilas de combustible reversibles (también conocidas por “regenerativas”), las cuales tienen la peculiaridad de reutilizar el agua generada en la reacción para su alimentación, aplicando la electrolisis a través de una fuente de energía externa. Es decir, el agua está en recirculación constantemente. Tiene como ventajas la posibilidad de la utilización de hidrógeno y agua de gran pureza constantemente, y la capacidad de lograr una mayor cantidad de electrolisis de día a través de paneles fotovoltaicos, para así tener gas de suministro para toda la noche. Como inconveniente está que debe ser una instalación inmóvil, ya que los volúmenes de gases a almacenar son muy grandes.

Existen otro tipo de pilas que son alimentadas directamente sin la necesidad de descomponer el combustible. Ejemplos de combustibles son el metanol con la pila DMFC – *Direct Metanol Fuel Cell* y el etanol con la pila DEFC – *Direct Etanol Fuel Cell*. La composición de estas pilas es similar a las celdas PEMFC, pero al estar usando combustibles con carbono se está liberando CO₂ a la atmósfera, además de otras sustancias contaminantes existentes en los combustibles fósiles.

La diversidad de estudios es enorme, debido a que son muchas las variables que pueden ser modificadas. Desde el tipo o aleación del electrodo, el electrolito usado, la temperaturas, los materiales y aleaciones que pueden ser usados. Existen muchas vías de investigación, como pueden ser las de cerámica protónica (PCFC – *Protonic Ceramic Fuel Cell*), o las tubulares de óxido sólido (TSOFC – *Tubular Solid Oxide Fuel Cell*).

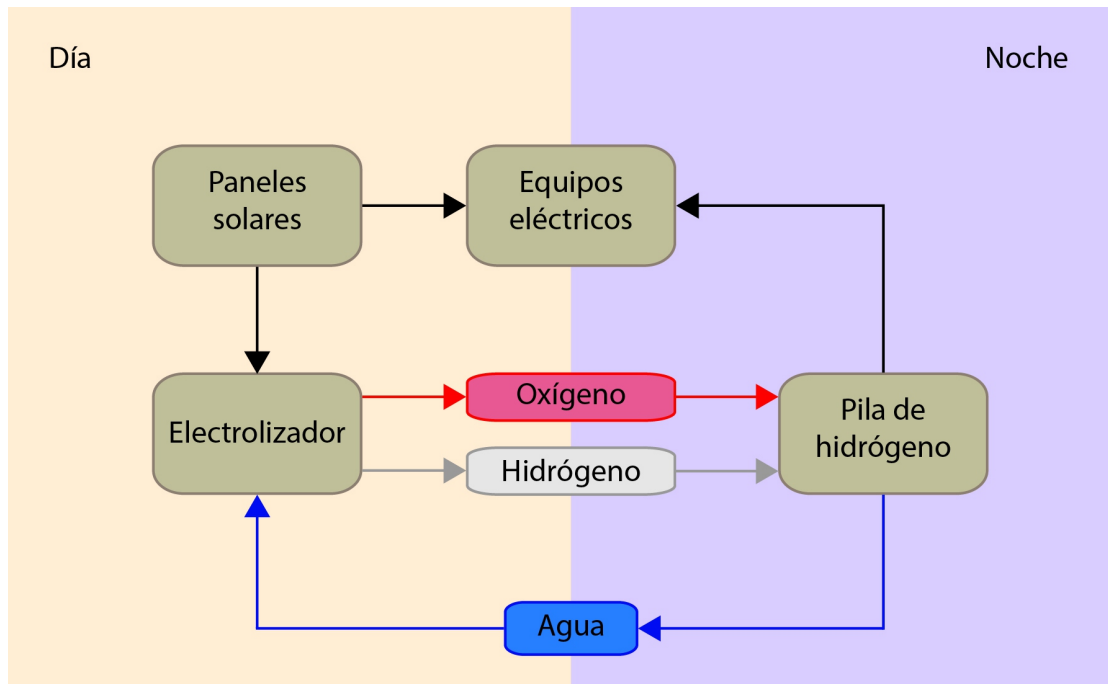


Figura 6.4.6.1 – Representación del funcionamiento de una pila de hidrógeno regenerativa.

Otros ejemplos de investigaciones son las pilas de combustible directo de borohidruro (DBFC – Direct Borohydride Fuel Cell), o las pilas de ácido fórmico (FAFC – Formic Acid Fuel Cell).

Los tipos de pila que se encuentran en investigación son muchos, y de carácter muy distinto. Los objetivos a seguir son en todos los casos los mismos: evitar al máximo la contaminación del electrolito y del catalizador; aumentar la velocidad de la reacción sin catalizadores, haciendo uso de estos en caso de no conseguir la velocidad deseada, a poder ser sin que sean metales nobles; conseguir altas densidades energéticas y energías específicas.

7. APLICACIÓN

Una vez analizadas todas las especificaciones del hidrógeno, su almacenamiento y su aprovechamiento energético, procedemos a averiguar si es técnicamente factible su instalación a bordo de embarcaciones de recreo.

En el artículo 2.1 del RD 1434/1999 de 10 de septiembre, se definen las embarcaciones de recreo como “aquellas de todo tipo, con independencia del medio de propulsión, que tengan eslora de casco comprendida entre 2,5 y 24 metros, proyectadas y destinadas para fines recreativos y deportivos, y que no transporten más de 12 pasajeros”. Cabe destacar que la mayoría se encuentra en la franja de entre los 6 y 16 metros.

Las embarcaciones de recreo, tal como su nombre indica, se utilizan en tiempo de ocio. Por tanto, pasan la mayor parte del tiempo atracadas en puerto o en varadero. Su uso es eventual, principalmente concentrado en la época de verano, con un tiempo de navegación que puede ser de varias horas, días o excepcionalmente de alguna semana.

Como no puede ser de otra manera, los tanques de combustible van en consonancia al uso que tienen y almacenan energía para recorrer entre 100 y 300 millas. Evidentemente, dependiendo del enfoque que se le haya dado a la embarcación, su autonomía puede ser considerablemente superior (un crucero familiar), de la misma forma que también puede ser inferior (una neumática).

Marca	Modelo	Autonomía (millas)	
		Velocidad de crucero	Regimen máximo
MOTORAS			
Mercury	Ocean runner 460	95 @ 23,5 nudos	65 @ 30,7 nudos
Maestrале	7,40	180 @ 24 nudos	115 @ 35 nudos
Frauscher	1017 Lido	193 @ 26,8 nudos	120 @ 43,5 nudos
Azimut	Atlantis 34	290 @ 27,5 nudos	215 @ 32 nudos
Monte Carlo	MC6	285 @ 24 nudos	257 @ 28,5 nudos
Mangusta	77S	270 @ 32 nudos	195 @ 40 nudos
VELEROS			
Hanse	315	227 @ 5,3 nudos	186 @ 6,9 nudos
Jeanneau	57	480 @ 7,4 nudos	395 @ 9,2 nudos

Tabla 7.1 – Modelos de embarcaciones con su autonomía

Por supuesto que existe una pequeña proporción de armadores que navegan

durante meses en dichas esloras, y que incluso se atreven a dar la vuelta al mundo. Al tener la necesidad de navegar muchas horas, lo hacen a bordo de veleros ya que ofrece muchas ventajas: autonomía ilimitada que les confiere el viento, ahorro económico de combustible, menor espacio ocupado por el mismo, menor probabilidad de avería complicada en alta mar,...

Volviendo a su reducido tamaño, este provoca que el volumen interior sea limitado y muy valorado por los armadores. De esta forma, es conveniente que los sistemas instalados a bordo ocupen el mínimo espacio posible para ofrecer un mayor confort. Además del volumen, otro factor muy importante en la náutica de recreo es la simplicidad y la fiabilidad de los sistemas que constituyen la seguridad a bordo.

La mar puede pasar de una situación tranquila, a estar alborotada en cuestión de minutos. Si además se suma que los tripulantes no tienen porqué tener conocimientos avanzados en embarcaciones y los equipos que la conforman, la importancia de la simplicidad y fiabilidad es mayor si cabe. El generador de energía es uno de los componentes principales, ya que alimenta a las bombas de achique, el molinete del ancla, los rociadores contra incendios y el sistema de propulsión.

7.1. Pila de combustible

La pila de combustible debe cumplir ciertos requisitos para que tenga lugar su instalación a bordo. Debe permitir un nivel de confort similar a los motores de combustión interna e intentar superarlos, mientras que la seguridad ofrecida debe ser máxima. Por tanto, los factores de interés son: tamaño, peso, potencia, variación de carga, ruido, vibraciones, fiabilidad, intervalos de mantenimiento, vida útil y tiempo de arranque. Todos ellos deben encontrarse dentro de unos valores tolerables, para posibilitar su instalación.

La característica más importante, y por la cual se está analizando en este trabajo, son las emisiones generadas de la reacción, que como se ha dicho son nulas si el hidrógeno es puro.

7.1.1. Elección de la pila de combustible

La pila de combustible, como se ha visto en el apartado 6.3 tiene sus pros y sus contras. Ahora se van a analizar para saber como influyen, y si podría ser posible su instalación a bordo.

Las ventajas que ofrece son las siguientes:

- Si se alimenta con hidrógeno puro, la única emisión existente es agua, bien en estado líquido o de vapor. Por tanto, una embarcación equipada con una pila de hidrógeno podría navegar por zonas exentas de emisiones, que se están declarando progresivamente en parques nacionales y zonas protegidas.
- La generación de electricidad es directa por la oxidación del hidrógeno, sin tener lugar un proceso de combustión. Por tanto, el rendimiento no se limita por ningún ciclo termodinámico.

Los motores que funcionan con el ciclo Otto tienen actualmente un rendimiento entre el 25 y 30 %, mientras que los motores con ciclo Diésel entre un 30 y 40 %. Las pilas de hidrógeno, a pesar de los pocos recursos que se han invertido en ellas en comparación con los motores de combustión interna, se sitúan claramente por encima, con rendimientos de entre el 40 y 60 %.

- Por tanto, al tener un mayor rendimiento en la conversión de energía, es necesario un menor aporte para obtener un mismo trabajo útil. Además, la extracción de la energía es de forma eléctrica en lugar de mecánica, por lo que para la alimentación de los equipos electrónicos solo hacen falta transformadores e inversores según se requiera. Para el sistema de propulsión es necesario la instalación de un inversor específico y de un motor eléctrico, ambos con rendimientos superiores al 90 %, aunque en este trabajo se van a considerar sin pérdidas por rendimiento.
- El alto rendimiento es sostenido en un gran abanico de carga, lo cual

permite una navegación con gran aprovechamiento energético en un elevado rango de velocidades. Además, ante una variación de carga, la velocidad de respuesta es muy elevada.

- Todas las pilas se caracterizan por la ausencia de piezas en movimiento y rozamiento, lo cual les otorga distintas ventajas:
 - Simplicidad del dispositivo, facilitando su manipulación.
 - Alta fiabilidad, al no sufrir desgastes ni desajustes, lo cual es de vital importancia en el sector marítimo. Sobre todo ante tripulaciones no formadas específicamente en el funcionamiento de equipos. De la misma forma, los periodos entre mantenimientos se ven incrementados, de manera que se ahorra económicamente y en preocupaciones.
 - Disminución severa de los ruidos ocasionados. Mientras que los motores de combustión interna emiten sonidos de entre 90-100 decibelios, las pilas de combustible se sitúan por debajo de los 55 decibelios a un metro de distancia, comparable al nivel de una conversación. Por tanto, se produce una menor contaminación acústica, además de crear un entorno más agradable para los tripulantes.
 - Vibración nula, lo que se traduce en un mayor confort.
- La pila de hidrógeno tiene un carácter modular, lo cual permite:
 - Una producción de una única celda estándar, de modo que se ahorre en costes.
 - En caso de avería, es posible extraer solo el módulo afectado.
 - Permite un fácil dimensionamiento según la necesidad. Incluso es posible un aumento/disminución de la capacidad de carga, aunque no muy habitual en embarcaciones.

Las desventajas son:

- Se trata de una tecnología emergente, por lo que sufre los problemas comunes de todas las nuevas tecnologías:
 - El coste de las pilas es muy elevado en gran medida por el catalizador, situándose en el orden de 1.000 €/kW. Las investigaciones están centradas en el uso de materiales más económicos, además de mejorar los rendimientos. Si se le suma una producción a gran escala, hay estudios que prevén a medio plazo precios similares a los motores convencionales.
 - La escala de producción es pequeña, y la muy limitada infraestructura no ayuda a que aumente. Es necesaria la intervención estatal para crear una mínima infraestructura que permita el inicio del desarrollo.
 - La vida útil depende del tipo de pila. Generalmente se sitúa entre las 10.000 y 20.000 horas, momento a partir de cual solo es capaz de generar un 80 % del voltaje inicial. Por tanto, pasada el periodo conocido como vida útil, la pila de hidrógeno sigue siendo servible. El ritmo de deterioro sigue al mismo ritmo hasta aproximadamente el 65 %, momento en el cual cae de forma exponencial.

Sin embargo, la vida efectiva de la pila no debería ser un problema en el caso de las embarcaciones de recreo porqué, como se ha dicho, estas son usadas de forma esporádica y generalmente para travesías cortas. Suponiendo un uso 80 días al año, de 4 horas de duración por salida (dos horas de ida, más dos de vuelta). Con una vida útil de 15.000 horas, obtenemos que la pila de hidrógeno nos serviría durante 47 años. Los datos supuestos seguramente se encuentran por encima de la media, de tal forma que la vida útil sería aún mayor.

- La tolerancia a las impurezas es limitada, de sobrepasarla se provoca un desgaste prematuro de la pila. El azufre (COS y H₂S) no es tolerado por ninguna pila, mientras que el CO no lo aceptan las de baja temperatura.

Estos componentes, entre muchos otros, se encuentran junto al hidrógeno en caso de provenir de hidrocarburos. Como se ha visto, existen procesos de depuración de alto rendimiento, aunque la efectividad nunca llega al cien por cien. De todas formas, el hidrógeno que tiene origen en los hidrocarburos no se puede considerar como una energía renovable, a pesar de su escasa contaminación respecto a si es combustionado.

El objetivo principal es que la generación sea de forma renovable y no contaminante, por lo cual el hidrógeno debe ser producido mediante otros métodos.

- A partir de la electrolisis, de procesos fotolíticos o, en un futuro, por termolisis, solo se puede generar vapor de agua de impureza. El agua no contamina la celda, aunque si puede resultar corrosiva para los electrodos de las pilas que trabajan a alta temperatura. En caso de querer eliminarla y obtener hidrógeno puro, es necesario rebajar la temperatura del gas por debajo de los 0 °C.
- Mediante el uso de ciclos termoquímicos, la adulteración está limitada a los componentes con los cuales se realiza el ciclo, y del tipo de separación usado. Es posible la obtención del hidrógeno puro, únicamente adulterado por la humedad provocada de la disociación del agua, que como se ha dicho en el punto anterior, se puede eliminar bajando la temperatura por debajo de 0 °C.
- La producción a partir de la biomasa, a pesar de ser una fuente limpia y renovable, genera gran diversidad de gases. La composición varía según la biomasa usada, por tanto el hidrógeno obtenido está mezclado con otros gases, por lo cual necesita ser depurado.

A pesar de tener características comunes, hay características diferenciadoras como son la tolerancia a las impurezas, el tiempo de arranque, la vida útil, la velocidad de respuesta ante un cambio de carga o la densidad energética. Estas características singulares harán que la elección se decante hacía un tipo de pila de combustible u otra.

7.1.1.1. Tiempo de arranque

El tiempo de arranque deberá de ser lo más corto posible, de tal forma que el armador pueda disponer del sistema de propulsión en la embarcación tan pronto llegue. Además, se trata de una característica importante ante situaciones comprometidas que se pueden dar en la mar. Ejemplos de este tipo de situaciones podría ser un fondeo cerca de la costa que se puede complicar en cuestión de minutos, una persona herida en medio de la mar con la embarcación parada,...

Las pilas de alta temperatura tienen un periodo de arranque prolongado debido al proceso de precalentamiento, por lo tanto, queda excluidas de nuestro estudio. Recordemos que las pilas de alta temperatura son las MCFC, con una temperatura de trabajo de entre 600 y 700 °C, y las SOFC de entre 900 y 1.000 °C. También queda excluida la pila de combustible PAFC, que aunque no trabaja a alta temperatura (150 – 200 °C), tiene un arranque lento debido al cambio de estado que debe sufrir el electrolito (ácido fosfórico) para ser conductor iónico.

Una posible solución sería un precalentamiento continuo mientras nos encontremos a bordo, aunque el desaprovechamiento energético sería considerable en caso de pasar horas fondeados.

Con el descarte según el tiempo de arranque, de las pilas que hemos analizado nos quedan la pila AFC y la PEMFC.

7.1.1.2. Tolerancia a las impurezas

Como se ha analizado, las pilas AFC son muy poco tolerantes al dióxido de carbono, incluso en la proporción en la que se encuentra en la atmósfera terrestre. Por tanto, no es posible la alimentación a partir del oxígeno que se encuentra en el aire, lo cual es un gran inconveniente: se debe refinar el oxígeno, con el coste económico y energético que conlleva, y su almacenamiento a bordo hace necesaria la instalación de un equipo adicional, que va a ocupar su correspondiente espacio.

De este modo, el tipo de pila de combustible que más se adapta a una embarcación son las PEMFC.

7.1.2. PEMFC

Recordemos que se trata de un tipo de celda que utiliza una membrana sólida como electrolito. Para que exista conductividad protónica, es necesaria la presencia de agua dentro de unos límites muy contenidos. En caso de bajo nivel no existe conductividad, y en el caso de un alto nivel se dificulta la transferencia de los reactantes hacia los electrodos. La densidad energética que tienen es elevada, pero al ser de baja temperatura necesita catalizar los electrodos con platino, por lo que el precio es elevado.

El mayor fabricante de celdas es Ballard Power Systems, con una producción mayoritaria de pilas PEMFC. Sus productos van desde celdas portátiles de apenas 20 W hasta pilas de 500 kW. Existen otros fabricantes como por ejemplo Plug Power, Pragma Industries o Proton Power, pero la potencia que tienen disponible para el mercado es de un máximo de 3 kW. Ballard ofrece un rendimiento de las pilas PEMFC entre un 40 y un 60 %. Por tanto, en la realización de cálculos, se supondrá un rendimiento medio del 50 %.

A continuación se van a analizar algunos de los productos que ofrece Ballard para los consumidores. Concretamente, la gama *FCveloCity*, compuesta por las *HD* y las *9SSL*, las cuales se han diseñado para ser colocadas en vehículos, por lo que tienen unas dimensiones reducidas.

FCveloCity 9SSL:

	9SSL – 4,8	9SSL – 10,5	9SSL – 17,2	9SSL – 21
Potencia neta (kW)	4,8	10,5	17,2	21
Peso (kg)	7,2	10,7	15	17
Dimensiones				
- Longitud (mm)	104	174	255	302
- Altura (mm)	60	60	60	60
- Profundidad (mm)	760	760	760	760

Tabla 7.1.2.1 – Características de las pilas de combustible de la gama *9SSL* de Ballard.

FCveloCity HD:

	HD-60	HD-85	HD-100
Potencia neta (kW)	60	85	100
Potencia mínima (kW)	3,3	4	6
Peso (kg)	244	256	285
Dimensiones			
- Longitud (mm)	1130	1130	1200
- Altura (mm)	506	506	506
- Profundidad (mm)	869	869	869

Tabla 7.1.2.1 – Características de las pilas de combustible de la gama *HD* de Ballard.

Las especificaciones completas de ambas se encuentran en el anexo (apartado 9.1). En ellas aparecen los sistemas de refrigeración y de tratamiento de aire, que van instalados a parte. De todas formas, al funcionar en el medio marino, el sistema de refrigeración puede ser disminuido drásticamente al disponer de agua de mar para su refrigeración. Por otro lado, el tratamiento de aire es un filtro y un compresor que comprime el aire hasta 6 bar para obtener una mayor densidad de potencia de la celda.

La gama *9SSL* se caracteriza por ser de pequeñas dimensiones, y de potencia reducida. En cambio, la gama *HD* se compone de pilas más robustas y garantiza una vida útil superior a las 20.000 horas, sin mantenimientos. Al tener un margen de operación tan grande (de 3,3 a 60 kW, de 4 a 85 kW y de 6 a 100 kW respectivamente), es posible usar la pila de combustible como generador eléctrico.

Las ventajas que ofrecen las pilas (bajo nivel de ruido, no genera vibraciones, alto rendimiento, extracción de la energía en forma eléctrica, no genera emisiones,...) la hacen idónea para la generación de electricidad.

A continuación una tabla con medidas y pesos de motores diésel de la gama Volvo Penta:

	D2-75	D3-110	D3-150
Potencia neta (kW)	55	81	110
Potencia mínima (kW)	24	37	37
Peso (kg)	264	297	301
Dimensiones			
- Longitud (mm)	785	1026	1026
- Altura (mm)	693	751	751
- Profundidad (mm)	545	718	718

Tabla 7.1.2.1 – Características de motores Volvo Penta (ciclo Diésel).

Si se compara con las pilas de la tabla anterior con similar potencia, se puede ver como los pesos y las dimensiones son muy similares. Como se ha dicho anteriormente, hay que tener en cuenta que las pilas no incluyen el sistema de refrigeración y el de tratamiento de aire.

En el punto en el que existe mayor diferencia es en la potencia mínima. Los motores de combustión actuales no se usan como generador eléctrico debido a la gran cantidad de energía que se desaprovecharía. De esta forma se está ahorrando en la instalación de un generador de combustión interna exclusivamente para ello y/o la instalación de baterías.

7.2. Almacenamiento de hidrógeno

El tanque de almacenamiento de hidrógeno deberá contener energía suficiente para otorgar una autonomía suficiente a la embarcación. Como se ha dicho, cada tipo de embarcación está diseñada para cumplir diferentes objetivos, por lo cual la necesidad de almacenaje de energía es distinta.

Se van a considerar solamente los sistemas de hidrógeno comprimido y licuado. El almacenamiento en hidruros metálicos, nanotubos de carbono, microesferas de vidrio o hidrocarburos artificiales se encuentran en una etapa muy temprana de madurez, y aún no se están comerciando.

A continuación se van a realizar cálculos para determinar la cantidad de energía necesaria a acumular en forma de hidrógeno, para conseguir autonomías similares a las que tienen actualmente las embarcaciones. Para la realización de los cálculos se van a coger los valores intermedios de los rendimientos de los

motores de gasolina, de gasóleo y de las pilas de hidrógeno, y así determinar la cantidad de hidrógeno necesaria para ofrecer una autonomía similar (como se ha dicho anteriormente, sin tener en cuenta los rendimientos del inversor, el motor eléctrico, y la variación de peso de la embarcación)

Se ha visto como los motores Otto tienen rendimientos entre el 25 y 30 % y los de ciclo Diésel entre el 30 y el 40 %. Partiremos de la hipótesis de un rendimiento medio, por tanto se van a coger el 27,5 % y del 35 % respectivamente. Las pilas de hidrógeno ofrecidas por Ballard tienen un rendimiento de entre el 40 y 60 %, haciendo lo propio, trabajaremos con una eficiencia del 50 %.

7.2.1. Comparación: hidrógeno – gasolina

Los motores Otto se alimentan con gasolina. Se ha visto que la gasolina tiene una densidad energética de 31,78 MJ/L. Si aplicamos el rendimiento de un 27,5%, obtenemos la energía realmente aprovechada:

$$\frac{31,78 \text{ MJ}}{l} \times 0,275 = \frac{8,74 \text{ MJ}}{l} \quad (7.2.1.1)$$

Por tanto, 8,74 MJ son aprovechados de forma efectiva por cada litro de gasolina consumido.

Para disponer de la misma cantidad a partir de una pila de hidrógeno con un rendimiento del 50 %, la energía que se debe suministrar es:

$$\frac{8,74 \text{ MJ}}{l} : 0,5 = 17,48 \text{ MJ} \quad (7.2.1.2)$$

Esta cantidad de energía en forma de hidrógeno, tendría un peso de:

$$17,48 \text{ MJ} \times \frac{1 \text{ kg}}{120,21} \text{ MJ} = 0,145 \text{ kg } H_2 \quad (7.2.1.3)$$

Teniendo en cuenta que la gasolina tiene una densidad de 0,724 kg/l, la relación de pesos entre el hidrógeno y la gasolina es:

$$\frac{0,724 \text{ kg gasolina}}{0,145 \text{ kg Hidrógeno}} = 4,99 \text{ kg gasolina/kg } H_2 \quad (7.2.1.4)$$

Por tanto, para obtener una misma autonomía en las embarcaciones se deberá insertar un peso en hidrógeno cinco veces inferior al que puede albergar de gasolina.

En cuanto al volumen, para conseguir una misma cantidad de energía eficaz que un litro de gasolina, en condiciones normales es necesario:

$$0,145 \text{ kg} \times \frac{1 \text{ Nm}^3}{0,0835 \text{ kg}} = 1,736 \text{ Nm}^3 \quad (7.2.1.5)$$

Es decir, para cada litro de gasolina son necesarios 1736 litros de hidrógeno en condiciones normales. Evidentemente es impensable almacenarlo de este modo, por lo que se debe recurrir a la compresión o licuación para disminuir el volumen.

En la siguiente tabla aparece el volumen necesario de hidrógeno a distintas densidades, cada una a su presión correspondiente. Dicho volumen es el necesario para que una pila de hidrógeno con un 50 % de rendimiento genere la misma energía que un litro de gasolina en un motor diésel con un rendimiento del 27,5 %.

	Densidad H_2 (kg/m ³)	H_2 (kg)	Volumen H_2 (l)
Hidrógeno (P atm)	0,0835	0,145	1736,53
Hidrógeno (250 bar)	17,86	0,145	8,12
Hidrógeno (500 bar)	31,22	0,145	4,64
Hidrógeno (700 bar)	39,69	0,145	3,65
Hidrógeno líquido	70,80	0,145	2,05

*Densidad a 20 °C y 1 atm.

Tabla 7.2.1.1 – Volúmenes de hidrógeno equivalentes a 1 litro de gasolina, aplicada la diferencia de rendimientos entre la pila de hidrógeno y los motores de ciclo Otto.

A medida que aumenta la presión, el volumen ocupado por el hidrógeno disminuye, acercándose cada vez más a la energía proporcionada por un litro de gasolina. Es en estado líquido cuando la relación entre uno y otro se encuentran

más cerca, siendo la proporción de dos litros hidrógeno líquido por cada litro de gasolina.

7.2.2. Comparación: hidrógeno – gasóleo

Los motores de ciclo Diésel se alimentan con gasóleo. Se ha visto que el diésel tiene una densidad energética de 35,6 MJ/l. Si aplicamos el rendimiento de un 35%, obtenemos la energía realmente aprovechada:

$$\frac{35,60 \text{ MJ}}{l} \times 0,35 = \frac{12,46 \text{ MJ}}{l} \quad (6.2.2.1)$$

Por tanto, 12,46 MJ son aprovechados de forma efectiva por cada litro de gasóleo.

Para disponer de la misma cantidad a partir de una pila de hidrógeno con un rendimiento del 50 %, la energía que se debe suministrar es:

$$\frac{12,46 \text{ MJ}}{l} : 0,5 = 24,92 \text{ MJ} \quad (6.2.2.2)$$

Esta cantidad de energía en forma de hidrógeno, tendría un peso de:

$$24,92 \text{ MJ} \times \frac{1 \text{ kg}}{120,21} \text{ MJ} = 0,207 \text{ kg } H_2 \quad (6.2.2.3)$$

Teniendo en cuenta que el gasóleo tiene una densidad de 0,832 kg/l, la relación de pesos entre el hidrógeno y el gasóleo es:

$$\frac{0,832 \text{ kg gasóleo}}{0,207 \text{ kg Hidrógeno}} = 4,02 \text{ kg gasóleos } / \text{ kg } H_2 \quad (6.2.2.4)$$

Por tanto, para obtener una misma autonomía en las embarcaciones se deberá insertar un peso de hidrógeno cuatro veces inferior al que puede albergar de gasolina.

En cuanto al volumen, para albergar la misma cantidad de energía eficaz que un litro de gasóleo, en condiciones normales es necesario:

$$0,207 \text{ kg} \times \frac{1 \text{ Nm}^3}{0,0835 \text{ kg}} = 2,479 \text{ Nm}^3 \quad (6.2.2.5)$$

Es decir, para cada litro de gasóleo son necesarios 2479 litros de hidrógeno en condiciones normales. Evidentemente es impensable almacenarlo de este modo, por lo que se debe recurrir a la compresión o licuación para disminuir el volumen.

En la siguiente tabla aparece el volumen necesario de hidrógeno a distintas densidades, cada una a su presión correspondiente. Dicho volumen es el necesario para que una pila con un 50 % de rendimiento genere la misma energía que un litro de gasóleo en un motor diésel con un rendimiento del 35 %.

	Densidad H ₂ (kg/m ³)	H ₂ (kg)	Volumen H ₂ (l)
Hidrógeno (P atm)	0,0835	0,207	2479,04
Hidrógeno (250 bar)	17,86	0,207	11,59
Hidrógeno (500 bar)	31,22	0,207	6,63
Hidrógeno (700 bar)	39,69	0,207	5,22
Hidrógeno líquido	70,80	0,207	2,92

*Densidad a 20 °C y 1 atm.

Tabla 7.2.2.1 – Volúmenes de hidrógeno equivalentes a 1 litro de gasóleo, aplicada la diferencia de rendimientos entre la pila de hidrógeno y los motores de ciclo Diésel.

A medida que aumenta la presión, el volumen de hidrógeno disminuye. La proporción más cercana al volumen que necesita el gasóleo es cuando el hidrógeno se encuentra en estado líquido, que es de casi 3 litros por cada uno de gasóleo.

7.2.3. Comparación de gráficos

Los gráficos siguientes están realizados a partir de las tablas 7.2.1.1 y 7.2.2.1. En ellos se representa la variación del volumen del hidrógeno en función de la presión o si está almacenado en estado líquido. La cantidad de litros de hidrógeno que quedan representados en el gráfico, equivalen a la obtención de una misma cantidad de energía que 1 litro de gasolina para un motor de ciclo Otto, y de 1 litro de gasóleo en los motores de ciclo Diésel.

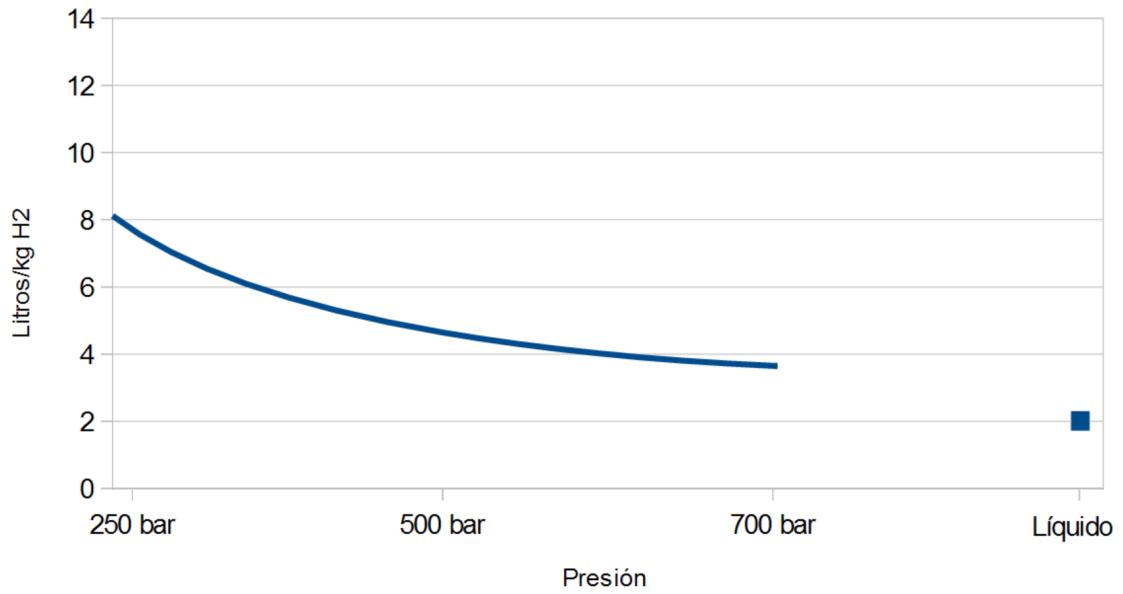


Figura 7.2.3.1 – Equivalencia entre los litros de hidrógeno para alimentar una pila, respecto a 1 litro de gasolina que alimenta un motor de ciclo Otto.

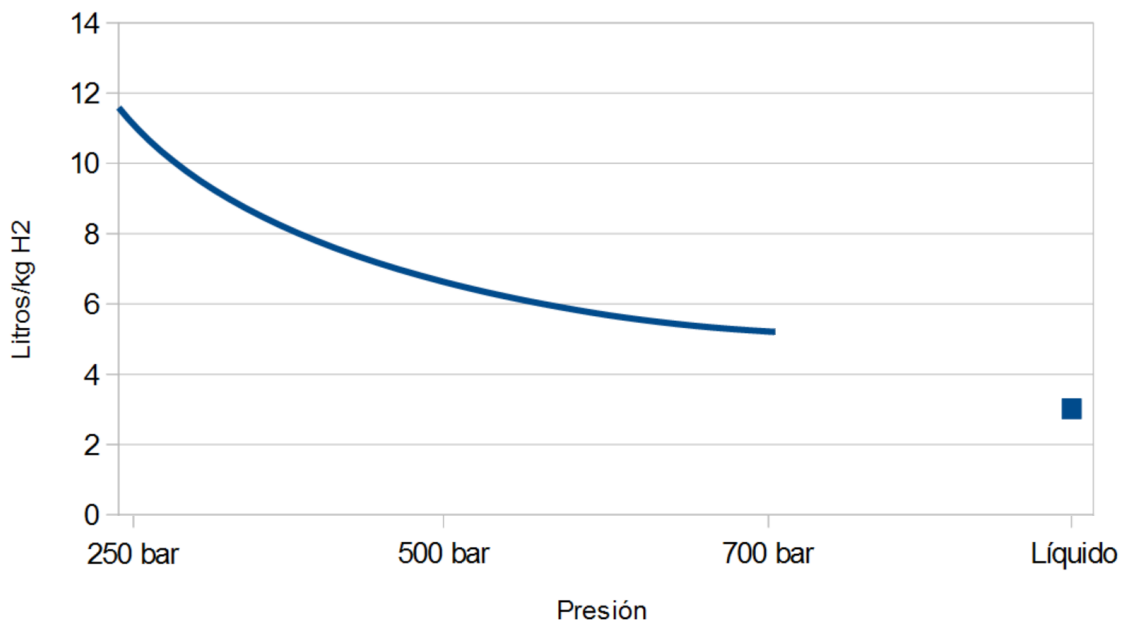


Figura 7.2.3.2 – Equivalencia entre los litros de hidrógeno para alimentar una pila, respecto a 1 litro de gasóleo que alimenta un motor de ciclo Diésel.

7.2.4. Tanques a presión

Como se acaba de ver, se necesita un mayor volumen de hidrógeno que el utilizado por los combustibles fósiles, a pesar de llevarlo a elevadas presiones o de licuarlo. Por esta razón se va analizar directamente la presión más elevada a la que se han fabricado tanques, 700 bar. A dicha presión, la relación de volumen de hidrógeno respecto a la gasolina es 3,65 veces mayor, y en comparación con el gasóleo, aumenta hasta 5,22 litros.

La energía necesaria para realizar la compresión, como se ha visto en el apartado 5.1.3, se sitúa entre 2,9 y 3,2 kWh por kilogramo, que a 700 bar ocupan 25,3 litros.

El tanque diseñado por Toyota (especificaciones completas en el anexo (apartado 9.2) soporta una presión de 700 bar. Tiene forma cilíndrica para evitar zonas débiles al existir una elevada presión. Sus dimensiones externas son 1332 mm de longitud y un diámetro de 300 mm. En total ocupa un volumen de 90,7 litros, aunque únicamente 62,4 son aprovechados para el almacenamiento del gas a presión. El llenado puede realizarse en apenas 3 minutos, ya que permite una sobrepresión durante la carga de hasta 875 bar.

El cuanto al peso, es de 87,50 kg, a lo que habría que sumar el peso de los 62,4 L de hidrógeno (ecuación 7.2.4.1), por lo que lleno aumentaría hasta 89,97 kg.

$$62,4 \text{ litros de capacidad} \times \frac{39,69 \text{ kg}}{m^3} \times \frac{m^3}{1000 \text{ litros}} = 2,47 \text{ kg de hidrógeno} \quad (7.2.4.1)$$

Con las equivalencias anteriormente citadas (tabla 7.2.2.1), obtenemos que los 62,4 litros de hidrógeno almacenado a 700 bar se puede generar la misma energía que con 17,09 litros de gasolina (ecuación 7.2.4.2) o 11,95 litros de gasóleo (7.2.4.3) con sus correspondientes motores.

Gasolina:

$$62,4 \text{ l } H_2 \times \frac{1 \text{ litro gasolina}}{3,65 \text{ litros hidrógeno}} = 17,10 \text{ litros de gasolina} \quad (7.2.4.2)$$

Gasóleo:

$$62,4 \text{ l } H_2 \times \frac{1 \text{ litro gasóleo}}{5,22 \text{ litros de hidrógeno}} = 11,95 \text{ litros de gasóleo} \quad (7.2.4.3)$$

Pero hay que tener en cuenta que el volumen exterior del recipiente es de 89,97 litros, mientras que el de los combustibles fósiles es despreciable, por lo que la diferencia total de volúmenes es de:

Gasolina:

$$\frac{89,97 \text{ litros hidrógeno}}{17,10 \text{ litros de gasolina}} = 5,26 \quad (7.2.4.4)$$

Gasóleo:

$$\frac{89,97 \text{ litros hidrógeno}}{11,95 \text{ litros de gasóleo}} = 7,53 \quad (7.2.4.5)$$

En cuanto al peso, también aumenta notablemente. El tanque lleno de hidrógeno tiene un peso aproximado de 90 kg, mientras que en los combustibles fósiles el tanque influye de forma menos notoria. El peso y volumen que albergan no siguen una función lineal, al no aumentar de forma proporcional. De todas formas, supondremos un peso muy contenido, de apenas 4 kg para un tanque capaz de albergar 17, 10 y 11,95 litros.

Gasolina:

$$\frac{89,97 \text{ kg tanque hidrógeno}}{(17,10 \text{ litros gasolina} \times \frac{0,724 \text{ kg}}{\text{litro}}) + 4 \text{ kg depósito}} = 5,17 \quad (7.2.4.6)$$

Gasóleo:

$$\frac{89,97 \text{ kg tanque hidrógeno}}{(11,95 \text{ litros gasóleo} \times \frac{0,832 \text{ kg}}{\text{litro}}) + 4 \text{ kg depósito}} = 6,45 \quad (7.2.4.7)$$

7.2.5. Tanque de hidrógeno líquido

La relación de volúmenes entre el hidrógeno líquido y combustibles fósiles es la que se encuentra más ajustada. El hidrógeno líquido tiene un volumen de 2,05 veces mayor respecto la gasolina y 2,92 respecto al gasóleo.

El almacenamiento del hidrógeno líquido es relativamente más sencillo que en los tanques presurizados, pero la dificultad se localiza en su licuación. Requiere una instalación de frío en cascada, además de una cantidad de energía de entre 10 y 13 kWh por kilogramo de hidrógeno (visto en el apartado 5.2.2), o lo que es lo mismo, 14,12 litros en estado líquido (ecuación 7.2.5.1).

$$\frac{70,8 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ litros}} = 14,12 \frac{\text{litros}}{\text{kg}} \quad (7.2.5.1)$$

La empresa Cryofab realiza tanques de almacenamiento de hidrógeno tipo Dewar, de tres capacidades distintas: 100, 250 y 400 litros. Las características de cada uno de ellos se puede ver en el anexo (apartado 9.3).

Concretamente el de 400 litros, sabiendo que cada 14,12 litros de hidrógeno líquido se corresponden a 1 kg (ecuación 7.2.5.1), se obtiene que tiene una capacidad de 28,32 kg (ecuación 7.2.5.2).

$$400 \text{ litros} \times \frac{1 \text{ kg}}{14,12 \text{ litros}} = 28,32 \text{ kg} \quad (7.2.5.2)$$

En su interior, además de mantener el hidrógeno a una temperatura de -252,98 °C, también debe soportar el *boil off* producido, debido a que el recipiente no es totalmente adiabático. El ratio de evaporación es de un 1 % de la carga, soportando un máximo de 3,45 bar, presión a partir de la cual abre la válvula de

seguridad.

En cuanto a las dimensiones, mide 574,8 mm de altura y el diámetro es de 1016 mm, mientras que el peso en vacío es de 292,6 kg. Por tanto, no se trata de un sistema pequeño, ni tampoco liviano.

Para realizar una comparación entre la energía que se puede obtener del hidrógeno respecto a la obtenible a partir de los motores alternativos, es necesario recurrir a los valores obtenidos anteriormente (tablas 7.2.1.1 y 7.2.2.1).

Gasolina:

$$400 \text{ l } H_2 \times \frac{1 \text{ litro gasolina}}{2,05 \text{ litros hidrógeno}} = 195,12 \text{ litros de gasolina} \quad (7.2.5.3)$$

Gasóleo:

$$400 \text{ l } H_2 \times \frac{1 \text{ litro gasolina}}{2,92 \text{ litros gasóleo}} = 136,98 \text{ litros de gasóleo} \quad (7.2.5.4)$$

Pero hay que tener en cuenta que el volumen exterior del recipiente es de 858 litros, mientras que el de los combustibles fósiles es despreciable, por lo que la diferencia total de volúmenes es de:

Gasolina:

$$\frac{858 \text{ litros hidrógeno}}{195,12 \text{ litros de gasolina}} = 4,40 \quad (7.2.5.5)$$

Gasóleo:

$$\frac{858 \text{ litros hidrógeno}}{136,98 \text{ litros de gasóleo}} = 6,26 \quad (7.2.5.6)$$

La relación de volúmenes es ligeramente menor que con el hidrógeno comprimido (ecuaciones 7.2.4.4 y 7.2.4.5), y por lo tanto más beneficioso.

En cuanto a la relación de pesos, supondremos que el almacenaje de los hidrocarburos requiere un tanque de 35 kg para los casi 200 litros de gasolina, y de 30 kg para los 140 litros de gasóleo.

Gasolina:

$$\frac{292,60 \text{ kg tanque hidrógeno} + 28,32 \text{ kg hidrógeno}}{(195,12 \text{ litros de gasolina} \times \frac{0,724 \text{ kg}}{1 \text{ litro de gasolina}}) + 35 \text{ kg depósito}} = 1,82 \quad (7.2.5.7)$$

Gasóleo:

$$\frac{292,60 \text{ kg tanque hidrógeno} + 28,32 \text{ kg hidrógeno}}{(136,98 \text{ litros de gasóleo} \times \frac{0,832 \text{ kg}}{1 \text{ litro de gasóleo}}) + 30 \text{ kg depósito}} = 2,23 \quad (7.2.5.8)$$

Por tanto, en cuestión de peso, tiene una proporción más favorable los tanques de hidrógeno licuado frente a los presurizados.

7.3. Ejemplos de instalación en barcos

A continuación se van a analizar distintas embarcaciones (tabla 7.3.1). Todas de distintas eslora y potencia, con la finalidad de analizar la cantidad de hidrógeno que deberían albergar a bordo.

Marca	Mercury	Maestrale	Frauscher	Azimut	Monte Carlo	Azimut	Hanse	Jeanneau
Modelo	Ocean runner 460	7.40	1017 Lido	Atlantis 34	MCC6	77S	315	57
Eslora (m)	4,60	7,40	9,99	10,25	18,22	23,60	9,62	17,78
Manga (m)	1,92	3,09	2,99	3,50	4,60	5,55	3,35	5
Calado (m)	0,50	0,62	0,80	0,94	1,17	1,64	1,85	2,5
Desplazamiento en rosca (tn)	0,13	1,35	3,9	8,00	19,84	58,00	4,70	21,45
Tipo de embarcación	Semirrigida	Lancha fueraborda	Lancha	Crucero deportivo	Yate a motor	Yate a motor	Velero	Velero
Motor	Mercury F60	Yamaha F200	2x Mercury Mercruiser	2x Volvo Penta D3-220 DPS	2x Cummins QSC 8.3 Zeus	3x Volvo Penta D13-900	Volvo Penta D1-13	Volvo Penta D3 - 110
Combustible	Gasolina	Gasolina	Gasolina	Gasoleo	Gasoleo	Gasoleo	Gasoleo	Gasoleo
Potencia (CV)	60	200	2x 300	2x 220	2x 600	3x 900	12	150
Depósito (L)	25	220	520	650	2200	4000	100	432
Autonomía	95 @ 23,5 nudos	180 @ 24 nudos	193 @ 26,8 nudos	290 @ 27,5 nudos	285 @ 24 nudos	270 @ 32 nudos	227 @ 5,3 nudos	480 @ 7,4 nudos
- V. máx	65 @ 30,7 nudos	115 @ 35 nudos	120 @ 43,5 nudos	215 @ 32 nudos	257 @ 28,5 nudos	195 @ 40 nudos	186 @ 6,9 nudos	395 @ 9,2 nudos

Tabla 7.3.1 – Comparación de distintas embarcaciones

Centrándose en la capacidad de los tanques y cogiendo los valores de conversión entre combustibles de las tablas 7.2.1.1 y 7.2.2.1, se saben los litros de hidrógeno necesarios para albergar la misma capacidad de generación energética.

Modelo	Combustible	Depósito (L)	H₂ 700 bar (L)	H₂ líquido (L)
MOTORAS				
Ocean runner 460	Gasolina	25	91	50
7.40	Gasolina	220	803	442
1017 Lido	Gasolina	520	1898	1045
Atlantis 34	Gasóleo	650	3393	1898
MC6	Gasóleo	2200	11484	6424
77S	Gasóleo	4000	20880	11680
VELEROS				
315	Gasóleo	100	522	292
57	Gasóleo	432	2255	1261

Tabla 7.3.2 – Extracto de la tabla 7.3.1. Equivalencia de los tanques actuales a litros de hidrógeno.

La diferencia de capacidad es importante, sobre todo en los tanques de alta presión. Además habría que sumar el espacio perdido debido a la forma esférica de los tanques, ya que en caso contrario sufrirían picos de presión. En cambio, en estado líquido, el tanque puede tener la misma forma del casco, y situarse bajo la cubierta.

En cuanto al peso, se ha visto en los apartados 7.2.4 y 7.2.5 que cuanto mayor es el tanque, la relación entre los actuales disminuye. Por tanto, no debería ser un problema.

En cuanto a las pilas de hidrógeno, las PEMFC actuales tienen un máximo de cien kilovatios, con un volumen de 0,52 m³ (apartado 9.1).

Modelo	Potencia (CV)	Pila de hidrógeno	Volumen pila de hidrógeno (m ³)
MOTORAS			
Ocean runner 460	60	Ballard HD60	0,45
7.40	200	2x Ballard HD100	1,04
1017 Lido	2x 300	6x Ballard HD100	3,12
Atlantis 34	2x 220	4x Ballard HD100 + HD60	2,53
MC6	2x 600	12x Ballard HD100	6,24
77S	3x 900	27x Ballard HD100	14,04
VELEROS			
315	12	Ballard 9SSL 14,3	0,10
57	150	Ballard HD100 + HD60	0,97

Tabla 7.3.3 – Extracto de la tabla 7.3.1. Potencia de las embarcaciones analizadas. Características de las pilas de hidrógeno en el anexo (apartado 9.1).

En la siguiente tabla aparecen las motorizaciones actuales con sus dimensiones, para poder hacer una comparación razonable.

Modelo	Potencia (CV)	Combustible	Motor	Dimensiones (mm)			Volumen (m ³)
				Altura	Anchura	Profund.	
MOTORAS							
Ocean runner 460	60	Gasolina	Mercury F60	1176	386	690	0,31
7.40	200	Gasolina	Yamaha F200	1569	548	920	0,79
1017 Lido	2x 300	Gasolina	2x Mercury Mercruiser Mag 350	559	762	812,8	0,69
Atlantis 34	2x 220	Gasóleo	2x Volvo Penta D3-220 DPS	751	836	853	1,07
MC6	2x 600	Gasóleo	2x Cummins QSC 8.3 Zeus	1006	988	1812	3,60
77S	3x 900	Gasóleo	3x Volvo Penta D13-900	1053	1143	1921	6,94
VELEROS							
315	12	Gasóleo	Volvo Penta D1-13	523	483	449	0,11
57	150	Gasóleo	Volvo Penta D3 - 110	751	718	812	0,44

Tabla 7.3.4 – Dimensiones de las motorizaciones actuales.

Como se puede apreciar, el volumen crece significativamente al aumentar la potencia, llegando a ser el doble. En cambio, en potencias reducidas, el volumen ocupado es muy parecido. Hay que tener en cuenta que en las pilas de combustible no están añadidos los motores eléctricos, que pese a ser de dimensiones reducidas, también ocupan un espacio.

7.4. Suministramiento de combustible en un puerto



Figura 7.4.1 – Distribución del Puerto Deportivo Alcudiamar.

El Puerto Deportivo Alcudiamar se encuentra situado en el norte de Mallorca, concretamente en la localidad de Alcúdia. Ofrece actualmente 745 amarres y se espera aumentar su capacidad. Las esloras van de los 6 a los 30 metros.

Dispone de servicio de gasolinera las 24 horas. El carburante vendido durante los tres últimos años es el siguiente:

ALCUDIAMAR: LITROS VENDIDOS GASOLINERA

	AÑO 2013		AÑO 2014		AÑO 2015	
	Gasóleo	Gasolina 95	Gasóleo	Gasolina 95	Gasóleo	Gasolina 95
Enero	4.297,18	1.326,31	3.985,96	2.422,95	12.177,45	3.259,85
Febrero	9.077,15	1.116,17	3.110,91	2.551,66	8.402,37	945,65
Marzo	19.234,04	2.981,20	10.420,97	2.658,44	23.728,60	3.351,13
Abril	30.455,38	4.116,95	19.457,01	8.015,83	30.195,01	7.305,82
Mayo	40.818,38	12.782,24	52.491,24	16.589,19	71.589,41	23.917,65
Junio	116.676,70	30.683,89	117.442,26	35.779,77	114.225,43	47.159,66
Julio	197.419,05	72.356,12	219.009,32	74.730,37	236.714,51	85.118,86
Agosto	258.877,21	76.489,88	239.718,80	91.121,17	228.802,91	95.977,15
Setiembre	90.803,17	30.746,01	117.906,82	34.260,50	73.165,20	29.799,27
Octubre	48.970,12	15.602,62	50.935,67	17.358,91	38.143,79	14.944,87
Noviembre	10.991,26	1.416,60	12.098,84	4.363,94	21.584,21	4.813,56
Diciembre	8.346,43	3.193,76	7.457,28	2.098,64	25.081,28	9.362,83
TOTAL (Litros)	835.966,07	252.811,75	854.035,08	291.951,37	883.810,17	325.956,30

Tabla 7.4.1 – Litros de carburantes suministrados en un puerto deportivo.

La capacidad de los tanques es de 60.000 litros de gasóleo y 30.000 litros de gasolina.

7.4.1 Conversión de litros de hidrocarburo a kilogramos de hidrógeno

Se puede realizar la conversión de litros suministrados a megajoules, simplemente con multiplicar los valores por la densidad energética de los combustibles.

	Gasóleo	Gasolina 95
PCI (MJ/L)	42,79	43,45

Tabla 7.4.2 – Poder calorífico inferior del hidrógeno.

$$\text{MJ suministrados} = \text{litros hidro.} \times \frac{\text{MJ}}{\text{litro hidro.}} = \text{litros de hidro.} \times \text{PCI (MJ/L)} \quad (7.4.1)$$

MJ suministrados gasolinera						
	AÑO 2013		AÑO 2014		AÑO 2015	
	Diesel	Gasolina 95	Diesel	Gasolina 95	Diesel	Gasolina 95
TOTAL (MJ)	35.770.988,14	10.984.670,54	36.544.161,07	12.685.287,03	37.818.237,17	14.162.801,24

Tabla 7.4.3 – Megajoules equivalentes a los litros suministrados.

Con los megajoules suministrados, si se aplican los rendimientos de los motores, se puede calcular la energía que ha sido aprovechada. Los rendimientos a aplicar son los mismos utilizados hasta ahora.

	Diésel	Otto
Rendimiento	35 %	27,5 %

Tabla 7.4.4 – Rendimiento de los motores de combustión interna, en función del ciclo utilizado.

$$\text{MJ aprovechados} = \text{MJ suministrados} \times \eta \text{ motor} \quad (7.4.2)$$

MJ aprovechados						
MJ aprovechados	AÑO 2013		AÑO 2014		AÑO 2015	
	Gasóleo	Gasolina 95	Gasóleo	Gasolina 95	Gasóleo	Gasolina 95
	12.519.845,85	3.020.784,40	12.790.456,38	3.488.453,93	13.236.383,01	3.894.770,34

Tabla 7.4.5 – Megajoules suministrados que son aprovechados por los motores de combustión.

Una vez obtenidos los megajoules aprovechados, se debe calcular la cantidad de megajoules que se deben suministrar a las pilas de combustible, con un rendimiento del 50 %.

$$\text{MJ necesarios de hidrógeno} = \frac{\text{MJ aprovechados}}{\eta_{pila}} \quad (7.4.3)$$

MJ necesarios de para alimentar a una pila de hidrógeno						
TOTAL (MJ)	AÑO 2013		AÑO 2014		AÑO 2015	
	Gasóleo	Gasolina 95	Gasóleo	Gasolina 95	Gasóleo	Gasolina 95
	25.039.691,69	6.041.568,80	25.580.912,75	6.976.907,86	26.472.766,02	7.789.540,68

Tabla 7.4.6 – Megajoules necesarios para generar el mismo trabajo inicial (con los motores de combustión) a través de una pila de hidrógeno.

Finalmente, para saber la cantidad en peso de hidrógeno que se debe almacenar, es necesario dividir los megajoules totales por la energía específica del hidrógeno (PCI = 120,21 MJ/kg), y así obtener los kilogramos de hidrógeno equivalentes.

$$\text{kg } H_2 = \text{MJ necesarios de hidrógeno} \times \frac{1 \text{ kg}}{120,21 \text{ MJ}} = \frac{\text{MJ necesarios de hidrógeno}}{\text{PCI (MJ/kg)}} \quad (7.4.4)$$

kg H ₂						
kg H ₂	AÑO 2013		AÑO 2014		AÑO 2015	
	Gasóleo	Gasolina 95	Gasóleo	Gasolina 95	Gasóleo	Gasolina 95
	208.299,57	50.258,45	212.801,87	58.039,33	220.221,00	64.799,44

Tabla 7.4.7 – Peso en hidrógeno necesario para que una pila de combustible pueda generar la misma energía que los motores de combustión con los datos de la tabla 7.4.1.

En resumen, la transformación desde litros de combustible hasta su equivalente en peso de hidrógeno (aplicando los rendimientos de los motores (27,5 % y 30 %) y de la pila de combustible (50 %) se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$\text{kg de } H_2 = \text{litros de hidrocarburo} \times \frac{\text{MJ hidrocarburo}}{\text{litros de hidrocarburo}} \times \frac{\eta_{\text{motor}}}{\eta_{\text{pila}}} \times \frac{\text{kg } H_2}{\text{MJ } H_2} \quad (7.4.5)$$

De forma más simplificada, queda de la siguiente manera:

$$\text{kg de } H_2 = \text{litros de hidrocarburo} \times \frac{\text{PCI hidrocarburo (MJ/L)}}{\text{PCI } H_2 \text{ (MJ/kg)}} \times \frac{\eta_{\text{motor}}}{\eta_{\text{pila}}} \quad (7.4.6)$$

Convirtiendo la capacidad de los tanques de la gasolinera a kilogramos de hidrógeno aplicando la fórmula 7.4.6, obtenemos que el tanque de gasóleo de 60.000 litros es equivalente a 14.950 kg de H₂, y el tanque de gasolina de 30.000 litros a 5.964 kg. En conjunto suman 20.914 kg de H₂ que serían los necesarios para sustituir a los tanques actuales. El peso es significativamente menor, pero como se ha visto hasta ahora, el problema radica en el volumen. El volumen ocupado, depende de la forma en la que esté almacenado, en la tabla 7.4.8 se analiza a distintas densidades.

	Densidad (kg/m ³)	kg de H ₂	m ³
Hidrógeno (250 bar)	17,86	20.914	1171,00
Hidrógeno (500 bar)	31,22	20.914	669,89
Hidrógeno (700 bar)	39,69	20.914	526,93
Hidrógeno líquido	70,80	20.914	295,40

Tabla 7.4.8 – Volumen ocupado por el hidrógeno.

En caso de almacenarlo a presión, el incremento de volumen es substancial, siendo necesario un tanque de unas dimensiones considerables. En caso de almacenarlo en una sola esfera a 250 bar, el diámetro debería ser de 13 metros.

El modo para un almacenaje de menores dimensiones es en estado líquido, en el que serían necesarios 295,4 m³, frente a los 90 m³ actuales.

8. CONCLUSIONES

La capacidad de obtención del hidrógeno de forma limpia en casi cualquier punto del planeta y su aprovechamiento energético sin liberar emisiones contaminantes a la atmósfera, hacen pensar que el hidrógeno acabará imponiéndose a los hidrocarburos actuales.

A pesar de que ambas virtudes son de enorme peso, su implantación no está exenta de complicaciones. El pequeño tamaño de la molécula, la dificultad de la correcta disociación del agua, el alto volumen específico del gas o el bajo punto de fusión, dificultan la implantación de la tecnología. Ante todos los inconvenientes que afectan a cada uno de los procesos (producción, almacenamiento y aprovechamiento energético) existen multitud de alternativas, todas con sus pros y sus contras. De este modo, las investigaciones son muy dispersas, aunque los objetivos son los mismos: aumentar la vida útil, usar materiales más económicos y mejorar del rendimiento.

Actualmente la pila de hidrógeno necesita un mayor volumen que los sistemas de propulsión tradicionales, aunque aceptable. La potencia máxima de fabricación actual es de 100 kW, lo cual significa que en embarcaciones de elevada potencia se deberían apilar diversas pilas. En cuanto a los tanques de almacenamiento, los de hidrógeno líquido tienen la ventaja de poder adaptarse a la forma al casco, y de esta manera colocarse bajo la cubierta. En cambio, los tanques presurizados deben tener una forma esférica, generando espacio muerto alrededor del mismo.

Las mejoras para el almacenamiento del hidrógeno pueden venir gracias a la producción de hidrocarburos artificiales, los cuales pueden almacenar una mayor cantidad de hidrógeno, que él mismo en estado puro.

La falta de infraestructura hace prever que el proceso de sustitución de los hidrocarburos actuales no será ni mucho menos inmediato, pero sí a largo plazo debido a que los combustibles fósiles son un recurso limitado.

9. ANEXO

9.1. Pilas de hidrógeno Ballard

FcveloCity-9SSL



PRODUCT SPECIFICATIONS

Rated Power [kW] ¹	3.8	4.8	10.5	14.3	17.2	21.0
DC voltage (at 300A) ¹	12.8	16.0	35.0	48.0	57.4	70.2
Mass (with no coolant) [kg]	7.1	7.2	10.7	13	15	17
Stack core length [mm]	92	104	174	220	255	302
Stack core width [mm]	760	760	760	760	760	760
Stack core height [mm]	60	60	60	60	60	60

Type:	PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cell stack	
Performance:	Maximum current	300A
	Shock and vibration	Automotive ²
Fuel:	Fuel composition (pre-humidification)	> 95% H ₂ ³
Oxidant:	Oxidant composition (pre-humidification)	Compressed ambient (filtered to remove particulates)
Stack Temperatures:	Storage temperature ⁴	-40 to 60° C (-40 to 140° F)
	Start-up temperature	> 2° C (> 36° F)
	Fluid inlet temperature (operating)	2 to 68° C (36 to 154° F) ¹
	External ambient temperature (operating)	-25 to 75° C ⁴ (-13 to 167° F) ⁴

Additional information available upon request.

1. Values achieved at Ballard-specified conditions at the beginning of operational life.
2. Vibration 5g, meets USABC/SNL CRADA No. SC961447 USABC 10. Shock: 5g sections of IEC 60068-2-27 Ea and IEC 60068-2-29 Eb.
3. H₂ purity as per SAE specifications: J2719 with exceptions.
4. Allowable temperature following approved Ballard dry out procedure only, without dry out procedure +2-60°C.

FCvelocity-9SSL

Ballard Power Systems offers a proton exchange membrane (PEM) fuel cell stack based on our proven, fourth generation transportation stack technology.

Available now to customers with fuel cell stack integration capabilities, the FCvelocity-9SSL is designed to perform in rugged conditions and is scalable depending upon customer requirements. Stacks are available in power increments from approximately 4 to 21 kilowatts.

The FCvelocity-9SSL provides stable electrical power to a system over a wide range of operating and environmental conditions. A liquid-cooled, hydrogen-fueled product, the FCvelocity-9SSL uses Ballard's standard fuel cell components.

Suitable for motive applications, the FCvelocity-9SSL features fast, dynamic response, robust and reliable operation and durable packaging.

The FCvelocity-9SSL establishes a new standard of performance by optimizing reliability, power density and compatibility with customer system requirements.

Please contact us for product availability and pricing.

Specifications and descriptions in this document were in effect at the time of publication. Ballard Power Systems, Inc. reserves the right to change specifications, product appearance or to discontinue products at any time (04/2011)

BALLARD®, Ballard®, Powered by Ballard®, FCgen® and FCvelocity® are trademarks of Ballard Power Systems Inc. SPC5101006-0K

Ballard Power Systems, Inc. TEL: (+1) 604.454.0900
9000 Glenlyon Parkway FAX: (+1) 604.412.4700
Burnaby, British Columbia
Canada, V5J 5J8 www.ballard.com

FCveloCity-HD

BALLARD®

PUTTING FUEL CELLS TO WORK

FCveloCity®-HD

Fuel Cell Power Module for Heavy Duty Motive Applications

Description

Ballard's FCveloCity®-HD is the next-generation heavy duty fuel cell power module for use in zero-emission heavy duty motive applications. The hydrogen fuelled power module offers a low risk, versatile and easy installation solution for system integrators, backed by Ballard's unmatched expertise and experience.



Features

High Performance – robust PEM fuel cells deliver the route flexibility, range, gradeability and top speeds demanded by transit operators.

Easy Integration – modular design with separate air and coolant sub-systems enable flexible and easy integration of components into the vehicle drive train and easy access for enhanced serviceability.

High Temperature Operation – permits a smaller cooling package for integration flexibility and generates HVAC heating, significantly improving overall vehicle fuel economy.

Climate Protection – IP-rated enclosure and freeze protection system to guard against premature deterioration of key module components in extreme climates.

High Pressure System – offers better performance, fuel efficiency and durability by preventing degradation of the fuel cell power module.

Fuel Efficiency – two to three times more efficient than CNG/diesel engines, fuel cell buses reduce overall fuel consumption.

Remote Diagnostics – direct or wireless connection allows customer to remotely monitor performance data and anticipate preventative maintenance.

Proven Reliability & Durability – demonstrated through exceptional bus availability and fuel cell module lifetime, with >20,000 hours of operation of a fuel cell power module in the field without failure.

Safety features – Integrated safety system with ventilation fans, H2 sensors, and smoke detectors built into the module to ensure highest safety and ease of installation.

System Integration Flexibility – collaborating closely with the system integrator, Ballard supports the integration of a variety of drive systems to optimize the transit application.

Zero-emission – PEM fuel cell power module to meet the mandates set by policy makers to reduce transportation emissions.

Humidification - integrated humidification system is maintenance free and provides maximum system performance and durability through a wide range of environmental conditions.

Specifications and descriptions in this document were in effect at the time of publication. Ballard Power Systems, Inc. reserves the right to change specifications, product appearance or to discontinue products at any time. (03/2016) SPC5104967-0A

Ballard Power Systems, Inc.
9000 Glenlyon Parkway
Burnaby, British Columbia
Canada, V5J 5J8

TEL: (+1) 604.454.0900
FAX: (+1) 604.412.4700

www.ballard.com

BALLARD®, Ballard®, Powered by Ballard®, FCgen® and FCveloCity® are trademarks of Ballard Power Systems Inc.

BALLARD®

PUTTING FUEL CELLS TO WORK

FCveloCity®-HD

PRODUCT SPECIFICATIONS

	HD60	HD85	HD100
Performance			
Net power	60 kW	85 kW	100 kW
Operating voltage range	220 - 350 VDC	280 - 420 V	400 - 580 V
Rated net current	288 A	288 A	288 A
Idle power	3.3 kW	4 kW	6 kW
Physical			
Fuel cell module			
• Dimensions (l x w x h) mm	1130 x 869 x 506	1130 x 869 x 506	1200 x 869 x 506
• Weight	244 kg	256 kg	285 kg
Coolant Subsystem			
• Dimensions (l x w x h) mm	737 x 529 x 379		
• Weight	44 kg		
Air Subsystem			
• Dimensions (l x w x h) mm	676 x 418 x 352		
• Weight	61 kg		
Reactants and Coolant			
Type	Gaseous hydrogen		
Composition	As per SAE specification J2719		
Supply pressure	8 barg nominal		
Oxidant	Air		
Coolant	50/50 pure ethylene glycol and deionized water WEG 60° to 70°C		
Safety Compliance			
Certifications	ISO 6469-2:2009 ¹ ISO 6469-3:2011 ¹ ISO 23273:2013 ¹		
Enclosure	IP55		
Monitoring			
Control interface	CANbus		
Emissions			
Exhaust	Zero-emissions (no PM, NOx, SOx, CO or CO ₂)		

¹ Specific clauses within each standards

Sub-system

The FCveloCity®-HD includes separate air and coolant systems for simplified and flexible integration into the electric drive system. These two discrete modules have been designed, tested and validated for transit bus and light rail applications.



Coolant sub-system

Delivers a water/ethylene glycol (WEG) mixture at a prescribed flow rate to the fuel cell module. Sub-system includes coolant pump, piping, control valve and freeze protection.



Air sub-system

Delivers air at a prescribed flow rate to the fuel cell stack to support the electrochemical reaction. Sub-system includes motor, controller, air compressor and a mass flow sensor.

9.2. Tanque presurizado a 700 bar (Toyota)

HIGH-PRESSURE HYDROGEN TANKS	TOYOTA MIRAI
Number of tanks	2
Type	Type 4
Structure	3-layer
Materials	Inner layer – plastic Middle layer – carbon fibre-reinforced Plastic Surface layer – plastic
Fuel	Compressed hydrogen
Max. Filling pressure (MPa)	87.5
Nominal working pressure (MPa)	70
Storage density (wt%)	5.7
Total internal volume (l)	122.4 (60 front, 62,4 rear)
Hydrogen storage mass (kg)	Approx. 5.0
Combined tank weight (kg, not including valve)	87.5
Refuelling time (min)	Approx. 3
Internal dimensions (mm)	Length: 1282 Diameter: 250
External dimensions (mm)	Length: 1332 Diameter: 300

9.3. Tanque de hidrógeno líquido

Capacidad: 100 litros

CLH 100 LH₂ Container



- All stainless steel welded construction
- Robust design
- Built-in vacuum insulated fill/withdrawal port
- Bayonet connection for low heat leak transfers
- Purge ports for safety on all valves
- D.O.T. certified 4L50
- Bellows sealed vent, pressurization and isolation valves
- Compact size
- Common vent for piping away relief devices and exhaust port

View
Another
Size?
[250L](#)
[400L](#)

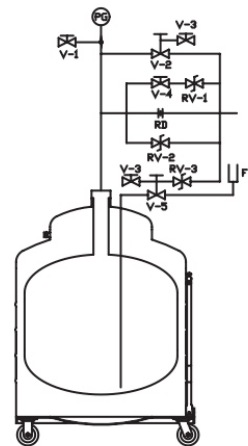
D.O.T.	4L50	4L50
Net Capacity	100 L	100 L
Gross Capacity	110 L	110 L
Outside Diameter	660.4 mm	26"
Height	1422.4 mm	56"
Weight (Empty)	114.3 kg	252 lbs
Weight (Full)	121.6 kg	268 lbs
N.E.R. (Normal Evaporation Rate)	2.0%	2.0%
Transport Pressure	103.5 kPa	15 PSI
M.A.W.P. (Maximum Allowable Working Pressure)	345.0 kPa	50 PSI
Fill/ Withdrawal Connection	1/2" x 6" Linde Female Bayonet	1/2" x 6" Linde Female Bayonet
Caster Size	4"	4"
Vent Connection	3/4" Compression	3/4" Compression

Available Options:

- Wing Nut Locking Casters



Schematic:



Symbol Description

V-1	Pressurizing Valve
V-2	Vent Valve
V-3	Bennet Purge Port Valve
V-4	Isolation Valve
V-5	Manual Vacuum Jacketed Liquid Withdrawal Valve
PG	Pressure Gauge, 0–200 PSI
RV-1	Pressure Relief Valve, 15 PSI
RV-2	Pressure Relief Valve, 50 PSI
RV-3	Pressure Relief Valve, 50 PSI
RD	Rupture Disc, 150 PSI
FB	Female Bayonet, 1/2"x 6" LINDE

sales@cryofab.com | 1-800-426-2186

Capacidad: 250 litros

CLH 250 LH₂ Container



- All stainless steel welded construction
- Robust design
- Built-in vacuum insulated fill/withdrawal port
- Bayonet connection for low heat leak transfers
- Purge ports for safety on all valves
- D.O.T. certified 4L50
- Bellows sealed vent, pressurization and isolation valves
- Compact size
- Common vent for piping away relief devices and exhaust port

View Another Size?
[100L](#)
[400L](#)

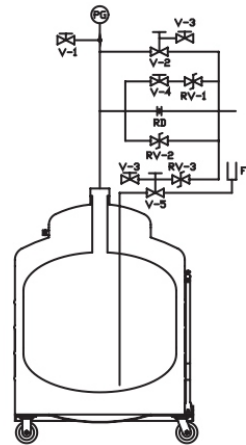
D.O.T.	4L50	4L50
Net Capacity	250 L	250 L
Gross Capacity	275 L	275 L
Outside Diameter	812.8 mm	32"
Height	1625.6 mm	64"
Weight (Empty)	186.0 kg	410 lbs
Weight (Full)	203.7 kg	449 lbs
N.E.R. (Normal Evaporation Rate)	1.6%	1.6%
Transport Pressure	103.5 kPa	15 PSI
M.A.W.P. (Maximum Allowable Working Pressure)	345.0 kPa	50 PSI
Fill/ Withdrawal Connection	1/2" x 6" Linde Female Bayonet	1/2" x 6" Linde Female Bayonet
Caster Size	5"	5"
Vent Connection	3/4" Compression	3/4" Compression

Available Options:

- Wing Nut Locking Casters



Schematic:



Symbol	Description
V-1	Pressurizing Valve
V-2	Vent Valve
V-3	Bennet Purge Port Valve
V-4	Isolation Valve
V-5	Manual Vacuum Jacketed Liquid Withdrawal Valve
PG	Pressure Gauge, 0–200 PSI
RV-1	Pressure Relief Valve, 15 PSI
RV-2	Pressure Relief Valve, 50 PSI
RV-3	Pressure Relief Valve, 50 PSI
RD	Rupture Disc, 150 PSI
FB	Female Bayonet, 1/2"X6" LINDE

sales@cryofab.com | 1-800-426-2186

Capacidad: 400 litros



CLH 400 LH₂ Container

- All stainless steel welded construction
- Robust design
- Built-in vacuum insulated fill/withdrawal port
- Bayonet connection for low heat leak transfers
- Purge ports for safety on all valves
- D.O.T. certified 4L50
- Bellows sealed vent, pressurization and isolation valves
- Compact size
- Common vent for piping away relief devices and exhaust port

View Another Size?
[100L](#)
[250L](#)

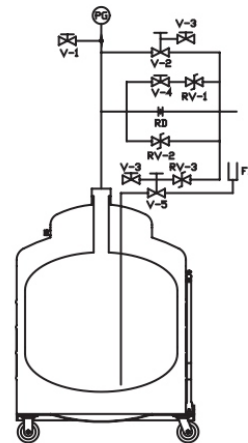
D.O.T.	4L50	4L50
Net Capacity	400 L	400 L
Gross Capacity	440 L	440 L
Outside Diameter	1016.0 mm	40"
Height	1574.8 mm	62"
Weight (Empty)	292.6 kg	645 lbs
Weight (Full)	321.1 kg	708 lbs
N.E.R. (Normal Evaporation Rate)	1.0%	1.0%
Transport Pressure	103.5 kPa	15 PSI
M.A.W.P. (Maximum Allowable Working Pressure)	345.0 kPa	50 PSI
Fill/ Withdrawal Connection	1/2" x 6" Linde Female Bayonet	1/2" x 6" Linde Female Bayonet
Caster Size	5"	5"
Vent Connection	3/4" Compression	3/4" Compression

Available Options:

- Wing Nut Locking Casters



Schematic:



Symbol	Description
V-1	Pressurizing Valve
V-2	Vent Valve
V-3	Bennet Purge Port Valve
V-4	Isolation Valve
V-5	Manual Vacuum Jacketed Liquid Withdrawal Valve
PG	Pressure Gauge, 0–200 PSI
RV-1	Pressure Relief Valve, 15 PSI
RV-2	Pressure Relief Valve, 50 PSI
RV-3	Pressure Relief Valve, 50 PSI
RD	Rupture Disc, 150 PSI
FB	Female Bayonet. 1/2"X6" LINDE

sales@cryofab.com | 1-800-426-2186

9.4. Densidad del gasóleo y la gasolina

CLH

Compañía Logística de Hidrocarburos

Por el Descargado:

1b. Expedidor/Cargador
CIALOG.HIDROCARBUROS CLH,S.A.
1a. N.I.F. **ESA28018380**

1c. C.A.E. **ES00007H007X**
PIM-30 SEGUNDO CINTURON PALMA PK. 1,
PALMA DE MALLORCA
07007 **BALEARES**
5396951

2a. Autoridad competente en el lugar de despacho de las mercancías
D07200

2b. Tipo de destino
4d./5a. C.A.E./Cod. Aduana

4c. Nombre
4e. Lugar de entrega

2c. N.º de documento de entrega
2d. Tipo de origen

Referencia Suministrador
2j. Número garantía

2b. N.º Ref. Local
N.º Salida D.F.

2h. ARC (EMCS)
Conductor que inicia el transporte: Nombre, Apellidos y Firma

4b. N.I.F.
4d./5a. C.A.E./Cod. Aduana

8a. País
BALEARES

8b. N.I.F.
ES

8c. Transportista/Organizador del tpie.
ES

8d. Calle y número
07400

8e. Ciudad 8f. Cod. Postal

9a. Medio de tpie.
9b. País
ES

9c. Identificación
9d. Unidad de tpie.
ES

Tara
Bruto
Neto

Observaciones		Referencia CLH		12 (d, e y f) Cantidad T° / Cantidad 15° (KGM)		12.1.a Tipo empaq. tpie		Tanque		Densidad T° / Densidad 15° /m3		Temperatura °C		Identificación materia (N° ONU)	
1	GASOLINA-95 SP (**)	27101245 H1	GAS. S/PB 95 EXP. ADIT.CAL.HQ400	58671052 001	6994	LTR	PTK014	0.7231	22.00	UN 1203	(*) 99,81% vol. bioetanol como ETBE en bodega				
2	GASOLEO-A	27102011 B2	GASOLEO A ADIT.CAL.HQ300	58671052 002	3996	LTR	PTK021	0.8304	23.30	UN 1202	(*) 99,58% vol. bioetanol en tanque				
3	GASOLEO-A	27102011 B2	GASOLEO A ADIT.CAL.HQ300	58671052 002	12001	LTR	PTK021	0.8306	23.10	UN 1202	(*) 99,58% vol. bioetanol en tanque				
4	GASOLEO-A	27102011 B2	GASOLEO A ADIT.CAL.HQ300	58671052 002	4503	LTR	PTK021	0.8308	22.80	UN 1202	(*) 99,58% vol. bioetanol en tanque				
5	GASOLEO-A	27102011 B2	GASOLEO A ADIT.CAL.HQ300	58671052 002	4503	LTR	PTK021	0.8310	22.50	UN 1202	(*) 99,58% vol. bioetanol en tanque				

12.1.b Empresa Registrada: **ER-0986/1999**

12.1.c Fecha de Emisión: **25.06.23**

Certificado de Recepción

Aceptado Aceptado con incidencias (indicar motivo) Rechazado

Nº Partida y Cantidad: Aceptado Rechazado

Motivo de insatisfacción. Observaciones

Certificado de Emisión

Nombre, Apellidos y NIF del Firmante: Aceptado con incidencias (indicar motivo) Rechazado

Fecha y Firma manuscrita: Aceptado Rechazado

Motivo de insatisfacción. Observaciones

2 (e, f y g) Lugar de emisión Fecha/hora de despacho

7a. Modo trans. 7b. Duración del trans.

7c. Organizador del trans.

AutORIZADO POR: Aceptado con incidencias (indicar motivo) Rechazado

Nº Partida y Cantidad: Aceptado Rechazado

Mod. 1302 - Ene. 2014

Al polarizar a 20 °C se obtiene una densidad de 724 kg/m³ de gasolina, y 832 kg/m³ de gasóleo.

10. BIBLIOGRAFÍA

Libros:

- Sanz, S. (2007) *Motores*. Editex.
- Elías, X. (2012). *Energía, Agua, Medioambiente, territorialidad y Sostenibilidad*. Ediciones Díaz de Santos.
- Gupta, R. B. (2008). *Hydrogen fuel. Production, Transport and Storage*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Linares, J. y Moratilla, B. (2006). *El hidrógeno y la energía*. Asociación Nacional de Ingenieros ICAI.
- Llorca i Piqué, J. (2010). *El hidrógeno y nuestro futuro energético*. Edicions UPC.
- Pahwa, P. K.; Pahwa, G. K. (2014). *Hydrogen economy*. TERI (The Energy and Resources Institute).

Artículos:

- Kunzig, R. (Enero 2011). *Population 7 Billion*. National Geographic Magazine.
- (Mayo 2013). *Electricity and gas market observatory Q1 2013*. Regulation commission energy.
- (Marzo 2016). *An estimated 12.6 million deaths each year are attributable to unhealthy environments*. World Health Organization.

Páginas web:

- Simon, S. (Junio 2012). *World Health Organization Says Diesel Exhaust Causes Cancer*. Obtenido en marzo del 2016, de <<http://www.cancer.org/cancer/news/world-health-organization-says-diesel-exhaust-causes-cancer>>.
- (Febrero 2016). *Fueling the toyota mirai*. Consultado en abril del 2016, en <https://ssl.toyota.com/mirai/Mirai_Fueling.pdf>.
- Feroldi, D.; Serra, M.; Riera, J. *Control de Sistemas Basados en Pilas de Combustible Tipo PEM*. Universidad Politécnica de Cataluña, 2006. Consultado en mayo de 2016 en: <<http://www.digital.csic.es/bitstream/10261/30326/1/doc2.pdf>>.
- Asociación Española de Pilas de Combustible. Consultado en mayo de 2016, en <<http://www.appice.es/app.php>>.
- La asociación Española del Hidrógeno. Consultado en marzo de 2016, en <<http://www.aeh2.org>>.
- Ballard Power Systems. Consultado en abril de 2016, en <<http://www.ballard.com>>.
- Cryofab. Consultado en abril de 2016, en <<http://www.cryofab.com>>.

Programas:

- EES (Engineering Equation Solver). Versión 9.902.
- Adobe Illustrator CS6. Versión 16.0.0.682.

Otros:

- Port Turístic i Esportiu. ALCUDIAMAR S.L.