

Escola Universitaria Politécnica



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Máster en Eficiencia y Aprovechamiento energético

TRABAJO FIN DE MÁSTER

TFG. Nº: **4523M01A061**

TÍTULO: **SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA A
GRAN ESCALA**

AUTOR: JOSE LUIS GARCÍA SÁNCHEZ

TUTOR: JOSE LUIS CASTELEIRO ROCA

COTUTOR: FRANCISCO ZAYAS GATO

FECHA: SEPTIEMBRE DE 2021

Fdo.: EL AUTOR

Fdo.: EL TUTOR

ÍNDICE

RESUMEN	11
OBJETO.....	13
ALCANCE.	13
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	13
1 INTRODUCCIÓN.....	16
1.1 Necesidad de los sistemas de almacenamiento.	16
1.2 Introducción a los Sistemas de Almacenamiento de Energía.....	18
2 ANTECEDENTES.....	19
2.1 Almacenamiento mecánico.....	19
2.1.1 Almacenamiento hidroeléctrico reversible.	19
2.1.2 Almacenamiento en volantes de inercia.	21
2.1.3 Almacenamiento de aire comprimido.	24
2.2 Almacenamiento eléctrico.	26
2.2.1 Condensadores y Supercondensadores.	26
2.2.2 Bobina superconductora.....	29
2.3 Almacenamiento térmico.....	30
2.3.1 Almacenamiento de calor sensible.....	31
2.3.2 Almacenamiento de calor latente.	33
2.3.3 Almacenamiento por acumulación termo-química.....	34
2.4 Almacenamiento electroquímico.....	35
2.4.1 Clasificación.	36
2.4.2 Conceptos básicos y generales.	37
2.4.3 Tipos de baterías secundarias.....	40
2.4.3.1 Baterías de Plomo-ácido. (Lead-acid).....	40
2.4.3.2 Baterías de Níquel-Cadmio. (Ni-Cd)	43
2.4.3.3 Baterías de Ion-Litio.....	43
2.4.3.4 Baterías de flujo.....	45

2.4.3.5	Baterías de alta temperatura.	49
2.5	Almacenamiento químico.	51
3	HIDRÓGENO (H ₂).	52
3.1	Producción de hidrógeno.	55
3.1.1	Procesos fotolíticos.	56
3.1.2	Procesos termolíticos.	56
3.1.3	Procesos termoquímicos.	56
3.1.3.1	Reformado.	57
3.1.3.2	Gasificación.	58
3.1.4	Procesos electrolíticos.	58
3.1.4.1	Tipos de electrolizadores.	60
3.2	Almacenamiento de hidrógeno.	63
3.2.1	Almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado.	64
3.2.2	Almacenamiento de hidrógeno líquido.	67
3.2.3	Almacenamiento de hidrógeno sólido.	68
3.2.3.1	Hidruros metálicos.	68
3.2.3.2	Hidruros no metálicos.	69
3.2.3.3	Estructuras porosas.	69
3.2.4	Portadores de hidrógeno como amoniaco o líquidos orgánicos (LOHC, del inglés Liquid Organic Hydrogen Carrier).	70
3.2.5	Comparativa entre métodos de almacenamiento del hidrógeno.	71
3.3	Transporte y distribución del hidrógeno.	72
3.3.1	Mezcla del hidrógeno en redes de gas natural existentes.	73
3.3.2	Nueva infraestructura de transporte y distribución de hidrógeno.	74
3.3.2.1	Transporte de larga distancia.	74
3.3.2.2	Distribución local.	75
3.4	Energía eléctrica a partir de hidrógeno.	77
3.4.1	Motores de combustión interna.	77
3.4.2	Turbinas de gas.	78

3.4.3	Pilas de combustible.	79
3.4.3.1	Pila de combustible de membrana de intercambio de protones.	80
3.4.3.2	Pila de combustible alcalina.	81
3.4.3.3	Pila de combustible de ácido fosfórico.	82
3.4.3.4	Pila de combustible de carbonato fundido.	83
3.4.3.5	Pila de combustible de óxido sólido.	84
3.4.3.6	Resumen de los tipos de pilas de combustible.	85
4	Amoniaco.	86
4.1	Producción del amoníaco.	89
4.1.1	Amoniaco marrón.	91
4.1.2	Amoniaco azul.	92
4.1.3	Amoniaco verde.	92
4.2	Almacenamiento del amoníaco.	94
4.3	Transporte y distribución del amoníaco.	95
4.4	Energía a partir del amoníaco.	96
4.4.1	Amoniaco como portador de energía química.	97
4.4.2	Amoniaco como combustible para el transporte.	100
4.4.3	Amoniaco como almacén de energía térmica.	101
5	REQUISITOS DE DISEÑO.	101
5.1	Estudio de una planta de almacenamiento de energía basada en hidrógeno y amoníaco.	101
5.1.1	Caso 1: Power-Green Hydrogen-Power.	102
5.1.2	Caso 2: Power-Green ammonia-Power.	104
5.1.3	Caso 3: Power- Green hydrogen & Green ammonia-Power.	106
6	ANÁLISIS DE SOLUCIONES Y RESULTADOS FINALES.	107
6.1	Proyectos en desarrollo en España.	108
6.1.1	Planta de hidrógeno verde en Puertollano.	108
6.1.2	Planta de hidrógeno verde en Mallorca.	110
6.2	CONCLUSIONES.	111

7	BIBLIOGRAFÍA.....	115
	ANEXO I: DOCUMENTO DE ASIGNACIÓN DEL TFM.	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perfil de carga de un sistema de almacenamiento de energía a gran escala. [2]	16
Figura 2. Aplicaciones de las tecnologías de almacenamiento. [4]	17
Figura 3. Clasificación de los distintos tipos de almacenamiento de energía. Adaptado de [4]	18
Figura 4. Esquema general de un sistema de almacenamiento de energía. [2]	19
Figura 5. Central hidroeléctrica reversible. [2]	20
Figura 6. Volante de Inercia (FES). [2]	22
Figura 7. Esquemas de una instalación de DCAES y ACAES. [2]	25
Figura 8. Esquema de un sistema de almacenamiento con supercondensadores de doble capa. [2]	28
Figura 9. Esquema de un SMES. [2]	29
Figura 10. Capacidad de almacenamiento con sistemas de calor sensible. [6]	31
Figura 11. Almacenamiento en formaciones geológicas ARLANDA. [6]	32
Figura 12. Tres tipos de acumuladores de media temperatura: (1º) Interacumulador de inercia (2º) Acumulador de inercia (3º) Interacumulador de ACS solar. [6]	33
Figura 13. Acumuladores de sal en la central termosolar Andasol 1. [6]	33
Figura 14. Capacidad de almacenamiento de calor latente. [6]	34
Figura 15. Esquema de un sistema de almacenamiento electroquímico genérico durante la descarga. [2]	36
Figura 16. Funcionamiento de la descarga en las baterías. [14]	37
Figura 17. Funcionamiento de la carga en las baterías. [14]	38
Figura 18. Esquema de funcionamiento de una batería de plomo-ácido. [2]	42
Figura 19. Flujo de iones en una batería de Li-ion. [12]	44
Figura 20. Gráfica comparativa de las distintas tecnologías de baterías de litio. Adaptado de [12]	45
Figura 21. Batería de flujo. [19]	46
Figura 22. Familia de las baterías de flujo. Adaptado de [1]	46
Figura 23. Batería de flujo redox de vanadio (VRFB). [1]	47
Figura 24. Baterías de flujo redox de vanadio en Dalian. [16]	48

Figura 25. Batería de flujo de zinc-bromuro. [1]	49
Figura 26. Funcionamiento de una batería NaS. [2]	50
Figura 27. Esquema de una planta de almacenamiento de energía con hidrógeno verde.[2]	52
Figura 28. Diagrama de fases del hidrógeno. [2]	53
Figura 29. Volumen específico del hidrógeno en estado gaseoso y líquido. [2]	53
Figura 30. Clasificación de los procesos de producción del hidrógeno. [2]	55
Figura 31. Esquema de una celda electrolítica. [2]	59
Figura 32. Tipos de tanques para hidrógeno gaseoso presurizado. [21]	65
Figura 33. Adsorción y desorción de hidrógeno en los hidruros metálicos. [21]	68
Figura 34. Adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono. [21]	70
Figura 35. Capacidad volumétrica y gravimétrica de distintos tipos de almacenamiento de hidrógeno. [2]	71
Figura 36. Gráfica de la tolerancia de algunos elementos de la red de gas natural con mezcla de hidrógeno. [23]	73
Figura 37. Rendimientos de los sistemas de generación eléctrica según rangos de potencia. [2]	77
Figura 38. Esquema de una celda de combustible. [2]	79
Figura 39. Pila de combustible de membrana de intercambio de protones. [2]	81
Figura 40. Pila de combustible alcalina. [2]	82
Figura 41. Pila de combustible de ácido fosfórico. [2]	83
Figura 42. Pila de combustible de carbonatos fundidos. [2]	84
Figura 43. Pila de combustible de Óxido sólido. [24]	85
Figura 44. Economía circular del amoníaco. [25]	87
Figura 45. Estructura del metano y del amoníaco. [26]	88
Figura 46. Comparación de densidades de energía volumétricas entre los distintos combustibles actuales. [26]	88
Figura 47. Esquema del proceso de Haber-Bosch. [26]	91
Figura 48. Esquema del proceso de producción de amoníaco verde. [26]	93
Figura 49. Comparativa de costes de producción de amoníaco. [26]	93

Figura 50. Comparativa de costes del transporte del amoniaco y el hidrógeno. Adaptado de [26].....	95
Figura 51. Comparativa costes de transporte del amoniaco y el hidrógeno según la distancia en km. [26].....	96
Figura 52. Esquema de los distintos usos del amoniaco. [26].....	97
Figura 53. Comparativa entre distintos combustibles con distintas tecnologías. [26]	100
Figura 54. Esquema de planta de aprovechamiento energético con hidrógeno. Adaptado de [2].....	103
Figura 55. Esquema de planta de aprovechamiento energético con amoniaco. Elaboración propia.....	104
Figura 56. Esquema de planta de aprovechamiento energético con amoniaco y almacenamiento de H ₂ y N ₂ . Elaboración propia.	106
Figura 57. Esquema de planta de aprovechamiento energético con amoniaco e hidrógeno. Elaboración propia.....	107
Figura 58. Planta de producción de hidrógeno verde en Puertollano. [33].....	109
Figura 59. Planta de producción de hidrógeno verde en Mallorca. [33].....	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de PHS.....	21
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los FES. [1]	23
Tabla 3. Ventajas y desventajas de los CAES. [1].....	26
Tabla 4. Características de las tecnologías de electrolizadores. Adaptado de [22]	63
Tabla 5. Características de los compresores. Adaptado de [22]	65
Tabla 6. Características de los tipos de tanques para hidrógeno gaseoso presurizado. [2]66	66
Tabla 7. Características de las distintas tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Adaptado de [22]	72
Tabla 8. Características de las distintas tecnologías de transporte y distribución de hidrógeno. Adaptado de [22]	76
Tabla 9. Características de los tipos de pilas de combustible. [2]	80
Tabla 10. Resumen de las distintas pilas de combustible. [22, 29]	86

Tabla 11. Características, ventajas y desventajas de las tecnologías de producción de N ₂ . [29, 30].....	90
Tabla 12. Características de las tecnologías que usan amoníaco o el hidrógeno de su descomposición para generar energía. Adaptado de [26]	99
Tabla 13. Eficiencias de las distintas tecnologías y formas de obtención y producción de energía con amoníaco e hidrógeno. Adaptado de [26]	112

RESUMEN

La intermitencia y la inestabilidad de los sistemas de energías renovables, especialmente a gran escala, influyen en la calidad y confiabilidad de la red. Por este motivo principalmente, el almacenamiento de energía se vuelve necesario para permitir la integración completa de las energías renovables y descarbonizar definitivamente el sector energético. Los distintos tipos de almacenamiento energético se clasifican en mecánicos, eléctricos, térmico, electroquímicos y químicos. Algunos de estos tipos cuentan con tecnologías comercialmente maduras como las centrales hidroeléctricas de bombeo, los sistemas de aire comprimido (CAES), las baterías o algunos sistemas de almacenamiento químico. Las centrales de bombeo son la tecnología más madura y la que mayor capacidad instalada tienen actualmente en el mundo. El problema es que está muy limitada por la geografía, al igual que el CAES. Los sistemas de baterías pueden llegar a ser una gran oportunidad en cuanto sea posible corregir algunos problemas como escasez de materiales, sustituyéndolos por otros, o el coste actual de algunas de las tecnologías. Las grandes inversiones en el desarrollo de estos sistemas están logrando estos objetivos y cada vez el coste de las baterías es menor. Sistemas de almacenamiento químico como el de hidrógeno o amoníaco dan una solución práctica al almacenamiento a gran escala sin limitaciones geográficas. Las plantas de energías renovables de gran escala combinadas con baterías y/o sistemas de almacenamiento químico son un método efectivo para almacenar la energía renovable excedente durante cortos y/o largos periodos de tiempo y permitir eliminar las emisiones de CO₂ del sector energético.

ABSTRACT

The intermittency and instability of renewable energy systems, especially on a large scale, influences the quality and reliability of the grid. For this reason in particular, energy storage has become necessary to enable the full integration of renewable energies and to definitively decarbonize the energy sector. The different types of energy storage are classified as mechanical, electrical, thermal, electrochemical and chemical. Some of these types have commercially mature technologies such as pumped hydroelectric power plants, compressed air systems (CAES), batteries or some chemical storage systems. Pumped-storage power plants are the most mature technology and the one with the largest installed capacity in the world nowadays. The problem is that it is very limited by geography, like CAES. Battery systems can become a great opportunity as soon as it is possible to correct some problems such as shortage of materials, replacing them with others, or the current cost of some of the technologies. Large investments in the development of these systems are achieving these objectives and the cost of batteries is becoming lower and lower.

Chemical storage systems such as hydrogen or ammonia provide a practical solution to large-scale storage without geographical limitations. Large-scale renewable energy plants combined with batteries and/or chemical storage systems are an effective method of storing surplus renewable energy for short and/or long periods of time and allow a free emissions energy sector.

RESUMO

A intermitencia e inestabilidade dos sistemas de enerxías renovables, especialmente a gran escala, inflúen na calidade e fiabilidade da rede. Principalmente por este motivo, faise necesario o almacenamento de enerxía para permitir a completa integración de as enerxías renovables e descarbonizar definitivamente o sector enerxético. Os distintos tipos de almacenamento de enerxía clasifícanse en mecánicos, eléctricos, térmicos, electroquímicos e químicos. Algúns destes tipos teñen tecnoloxías comercialmente maduras como as plantas hidroeléctricas de bombeo, sistemas de aire comprimido (CAES), baterías ou algúns sistemas de almacenamento químico. As centrales de bombeo son a tecnoloxía máis madura e a de maior capacidade instalada no mundo na actualidade. O problema é que está moi limitado pola xeografía, igual que o CAES. Os sistemas de batería poden converterse nunha gran oportunidade en canto sexa posible corrir algúns problemas como a escaseza de materiais, substituílos por outros ou o custo actual dalgúns tecnoloxías. Os grandes investimentos no desenvolvemento destes sistemas están a acadar estes obxectivos e o custo das baterías é cada vez menor. Os sistemas de almacenamento químico como o hidróxeno ou o amoníaco proporcionan unha solución práctica para o almacenamento a grande escala sen limitacións xeográficas. As plantas de enerxía renovable a gran escala combinadas con baterías e/ou sistemas de almacenamento químico son un método eficaz para almacenar o excedente de enerxía renovable durante curtos e/ou longos períodos de tempo e para eliminar as emisións de CO₂ do sector enerxético.

OBJETO.

En este trabajo se pretende hacer un estudio de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía a gran escala y de vectores energéticos como son el hidrógeno y el amoniaco. También se realizará una comparación entre distintas plantas de almacenamiento de energía que incluyan distintos tipos de sistemas de almacenamiento.

ALCANCE.

El alcance del trabajo se resume en:

- Estudiar y valorar la necesidad de los sistemas de almacenamiento de energía.
- Estudio general de los sistemas de almacenamiento de energía.
- Selección de sistemas de almacenamiento de energía a gran escala con mayor potencial.
- Estudio comparativo entre distintas plantas de almacenamiento de energía.
- Exposición de conclusiones sobre los sistemas de almacenamiento de energía.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

SAE – Sistema de Almacenamiento de Energía.

PHS – Pumped Hydro Storage.

FES – Flywheels Energy Storage.

MT – Media Tensión.

MG – Motor/Generador.

W – Vatios.

kW – kilovatios.

kWh – kilovatios hora.

GW – Gigavatios.

GWh – Gigavatios hora.

ms – milisegundos.

CAES – Compressed Air Energy Storage.

DCAES – Diabatic Compressed Air Energy Storage.

ACAES – Adiabatic Compressed Air Energy Storage.

SAI – Sistema de Alimentación Ininterrumpida.

PTS – Power Transformation System.

CS – Central Storage.

CDCS – Charge and Discharge Control System.

SC – Supercondensadores.

EDLC – Electrochemical Double Layer Capacitors.

SAI – Sistema de Alimentación Ininterrumpida.

SMES – Superconducting Magnetic Energy Storage.

CA – Corriente Alterna.

CC – Corriente Continua.

BES – Battery Energy Storage.

TES – Thermal Energy Storage.

ACS – Agua Caliente Sanitaria.

SoF – State of Function.

SoC – State of Charge.

SoH – State of Health.

DoD – Depth of Discharge.

VRFB – Vanadium Redox Flow Battery.

ZBFB – Zinc-Bromide Flow Battery.

P2X – Power to X.

P2P – Power to Power.

SMR – Steam Methane Reforming.

POX – Partial Oxidation.

ATR – Autothermal Reforming.

AEC – Alkaline Electrolyzer Cell.

PEMEC – Proton Exchange Membrane Electrolyzer Cell.

SOEC – Solid Oxide Electrolyzer Cell.

AEMEC – Anion Exchange Membrane Electrolyzer Cell.

BOP – Balance Of Plant.

FCEV – Fuel Cell Electric Vehicle.

CNG – Compressed Natural Gas.

GNL – Gas Natural Licuado.

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

AFC – Alkaline Fuel Cell.

PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell.

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell.

SOFC – Solid Oxide Fuel Cell.

HHV – Higher Heating Value.

TRL – Technology Readiness Levels.

MCI – Motor de Combustión Interna.

CCGT – Combyned Cycle Gas Turbine.

GPL – Gas Propano Líquido.

H-B – Proceso de Haber-Bosch.

PSA – Pressure Swing Adsorption.

PMP – Punto de Máxima Potencia.

LCOE – Levelized Cost Of Energy.

UE – Unión Europea.

1 INTRODUCCIÓN.

1.1 Necesidad de los sistemas de almacenamiento.

Un incremento masivo en la generación con energías renovables, la electrificación de los sectores de calefacción, producción de frío y climatización en las viviendas, y la integración del vehículo eléctrico están acelerando la necesidad de soluciones eficientes, confiables y económicas de sistemas de almacenamiento de energía. Para poder llevar a cabo una transición sostenible, se necesita de algo más que energías renovables, ya que por sí solas no son capaces de cubrir la demanda eléctrica actual. Por este y otros motivos, los sistemas de almacenamiento de energía se vuelven imprescindibles en las redes del futuro. Estos sistemas permitirán la integración completa de las energías renovables, aprovechar la diferencia horaria entre generación y demanda energética, restando importancia a conceptos como punta o valle, solventar los problemas de las energías renovables de intermitencia e inestabilidad, dar una mayor seguridad y flexibilidad a las redes eléctricas y conseguir reducir la volatilidad de los precios de la energía. Además, serán un pilar fundamental de la generación distribuida, permitiendo así descentralizar y descarbonizar la generación, de una vez por todas, permitiendo generar cerca de los puntos de consumo. Con todo lo comentado, ni que decir queda que se reduciría la emisión de gases de efecto invernadero, ayudando así, a frenar el cambio climático.

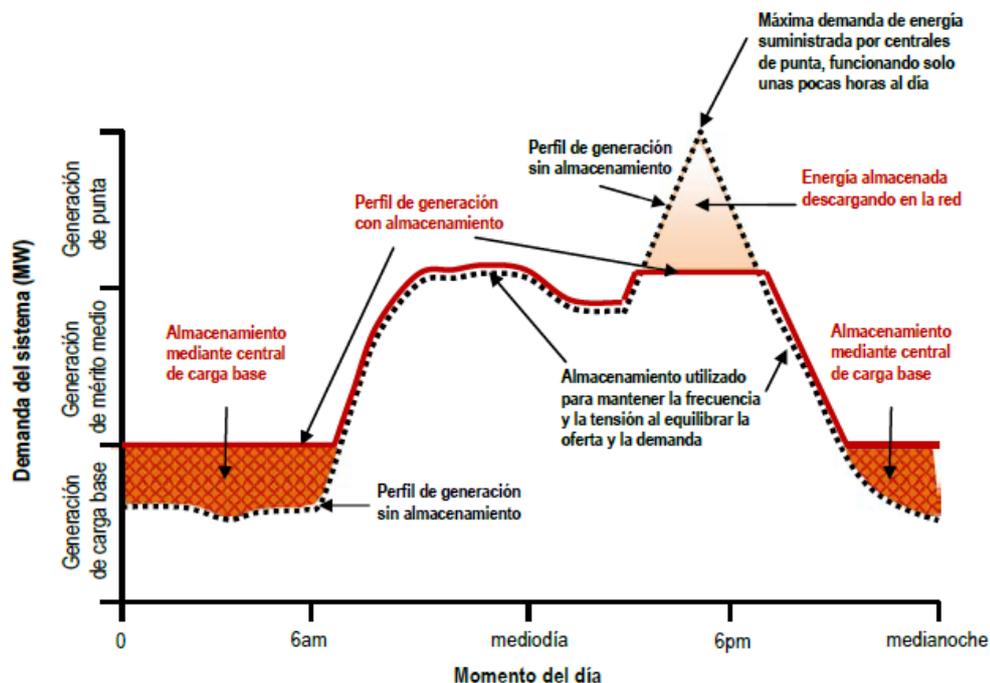


Figura 1. Perfil de carga de un sistema de almacenamiento de energía a gran escala. [2]

La Figura 1 muestra cómo se lograría “aplanar” las curvas de demanda con sistemas de almacenamiento de energía. En un primer momento, por la noche, se aprovecha de las

centrales que no pueden dejar de generar, las centrales de carga base, para cargarse, a medida que pasa el día sigue con esa energía almacenada y cuando hay un pico de demanda, es decir, una demanda mayor de energía, el sistema genera la energía correspondiente para que así, ninguna central de apoyo necesite ser activada y, de nuevo, repetiría el mismo ciclo. Estos sistemas al dar energía eléctrica durante los periodos pico, optimizarían los costes, y ayudarían a evitar pérdidas de transporte y mejorarían la calidad y fiabilidad de la red eléctrica. [2]

En resumen, algunas de las aplicaciones de mayor relevancia de los sistemas de almacenamiento de energía (SAE) son almacenar energía en horas valle para luego generar en horas punta, la integración completa de las energías renovables, solventando su intermitencia e inestabilidad, principalmente la solar fotovoltaica y la eólica, sustituir a los generadores de reserva rodante que tienen que estar operativos a todas horas, evitar interrupciones en el suministro, actuando como sistemas de alimentación ininterrumpida (SAI), regular la frecuencia y la tensión, dando así una mayor estabilidad a la red y el aplazamiento de las inversiones destinadas al transporte y distribución. [2] En la Figura 2 se ven esquematizadas las distintas aplicaciones de los SAE.



Figura 2. Aplicaciones de las tecnologías de almacenamiento. [4]

1.2 Introducción a los Sistemas de Almacenamiento de Energía.

El almacenamiento de energía se refiere al conjunto de formas, sistemas y distintas tecnologías que se conocen para transformar y almacenar la energía para poder usarla a conveniencia cuando se necesite posteriormente. Los diferentes sistemas de almacenamiento se pueden clasificar según la forma en la que almacenan la energía. [4]



Figura 3. Clasificación de los distintos tipos de almacenamiento de energía. Adaptado de [4]

En la Figura 3, el * se debe a que tanto el hidrógeno como el amoniaco son vectores energéticos, no sistemas de almacenamiento energético en sí.

Independientemente del tipo de almacenamiento que se trate, todos siguen un esquema general y constan de las mismas partes. Un sistema de transformación de potencia a la entrada (PTS IN), y otro a la salida (PTS OUT), los cuales permiten y controlan el intercambio de energía con la red eléctrica, un centro de almacenamiento (CS), que sería el depósito dónde se almacena la energía y del que se puede extraer posteriormente, y un sistema de control de carga y descarga (CDCS), además de una conexión a red o a una carga. Este esquema se muestra en la Figura 4. [2]

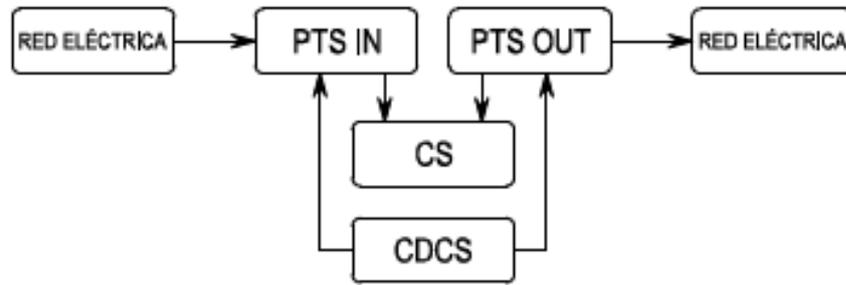


Figura 4. Esquema general de un sistema de almacenamiento de energía. [2]

2 ANTECEDENTES.

Los sistemas de almacenamiento de energía serán una de las soluciones del futuro para la intermitencia e inestabilidad de las energías renovables (eólica, fotovoltaica, mareomotriz, etc.). Además, pueden solventar otro tipo de inconvenientes, por lo que se encontrarán para todos los usos, tamaños y diseños.

A continuación, se hará un breve repaso de las distintas tecnologías de SAE existentes.

2.1 Almacenamiento mecánico.

Este tipo de almacenamiento se basa en las energías potencial, cinética o elástica para el almacenamiento de energía, y su posterior transformación a energía eléctrica. En este tipo de almacenamiento se encuentran el almacenamiento hidroeléctrico reversible (o de bombeo), el almacenamiento de aire comprimido y el almacenamiento en volantes de inercia.

2.1.1 Almacenamiento hidroeléctrico reversible.

El almacenamiento hidroeléctrico reversible (PHS, del inglés Pumped Hydroelectricity Storage) es el tipo de almacenamiento a gran escala más desarrollado en el mundo. Es una tecnología muy madura que se empezó a utilizar en la década de 1890. [1, 2]

Se trata de centrales hidroeléctricas que pueden convertir la energía potencial del agua en energía eléctrica y, a la inversa, convertir la energía eléctrica en energía potencial. Constan de dos embalses con diferente altitud, de forma que uno esté al pie de una central hidroeléctrica y el otro en un nivel más alto y una central hidroeléctrica donde se realizarán dos acciones, la de bombear agua entre los dos embalses y la de turbinar el agua procedente del embalse superior, para mediante un generador, producir la energía eléctrica. El esquema de estas centrales se muestra en la Figura 5.

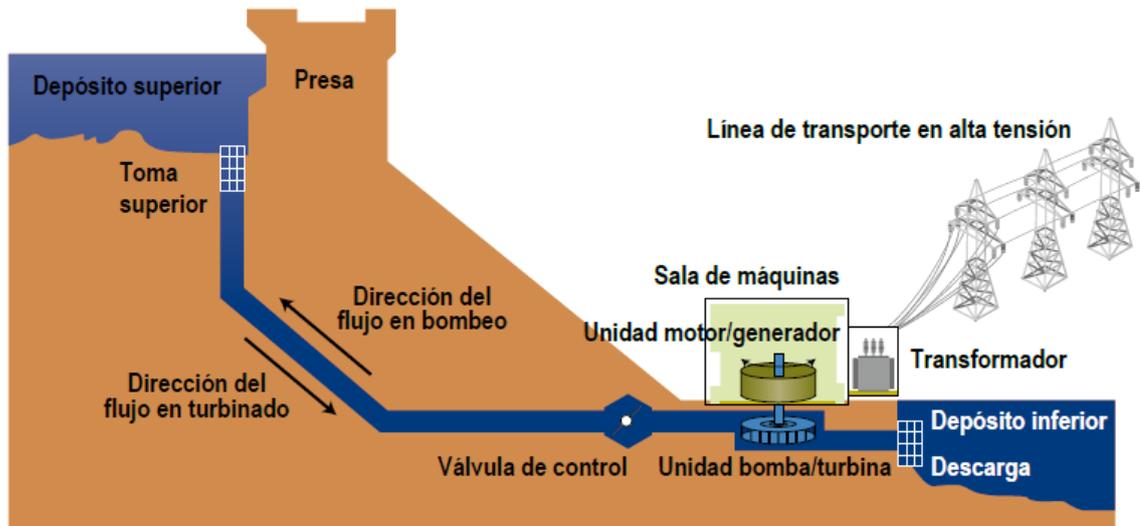


Figura 5. Central hidroeléctrica reversible. [2]

Tienen dos modos de funcionamiento, dependiendo de si hay alta o baja demanda de energía eléctrica. En horas punta, estas centrales actúan como generador, como si fueran una central hidroeléctrica convencional, turbinando el agua que estaba almacenada en el embalse superior, la cual es liberada en el momento que sea preciso, a través de la galería de conducción y la tubería forzada. Estas centrales tienen gran facilidad para ello, transformando la energía potencial del agua en energía cinética que se transforma a continuación en energía mecánica rotatoria en la turbina hidráulica. Posteriormente, el generador transforma esta energía en energía eléctrica en Media Tensión (MT). Este proceso constituye la descarga del Sistema de Almacenamiento Energético. En las horas valle funciona al revés, al haber un exceso de capacidad de generación de energías renovables o, simplemente, durante la noche en días laborables y los fines de semana que hay energía sobrante que tiene un coste menor, se aprovecha esa energía eléctrica para hacer funcionar la bomba y así elevar el agua, a través de una tubería forzada y de la galería de conducción, desde el embalse inferior hasta el superior, consiguiendo así, además de evitar desperdicio de capacidad de generación, almacenar energía al aumentar la energía potencial del agua, y estar lista para cuando se requiera de nuevo su utilización en horas punta. Este proceso constituye la carga del SAE. [1, 3]

Existen instalaciones y proyectos de gran capacidad de generación y almacenamiento que llegan hasta los 3.000 MW con una gran eficiencia y una rápida respuesta. Esto hace que sean una de las tecnologías más usadas para la regulación de la tensión y la frecuencia de la red, y como apoyo, además de que tienen una vida útil muy elevada, de alrededor de 50 años.

La energía almacenada en una planta de PHS depende directamente del volumen de agua que se almacene en el embalse superior y a la diferencia de alturas de los dos embalses. Para reducir costes en la construcción, se suele utilizar como depósito inferior, grandes lagos o ríos. [1]

En España se encuentra la mayor central hidroeléctrica reversible de Europa, La Muela II. Su generación anual está alrededor de los 800 GWh. [3]

Algunas ventajas y desventajas de este tipo de sistema de almacenamiento se recogen en la Tabla 1.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Tecnología muy madura técnicamente y una amplia experiencia en funcionamiento.	Restricciones geográficas (necesita un lugar específico y de gran tamaño).
Baja autodescarga.	Baja densidad de energía.
Capaz de gran capacidad de almacenamiento y por largos periodos de tiempo.	Impacto Ambiental.
Bajos costes de almacenamiento.	Altos costes de inversión inicial y tiempos largos para el retorno de la inversión.
Larga vida útil.	Larga duración de su construcción.
Buena flexibilidad de arranque/parada.	

Tabla 1. Ventajas y desventajas de PHS.

2.1.2 Almacenamiento en volantes de inercia.

Los volantes de inercia (FES, del inglés Flywheels Energy Storage) se basan en una máquina eléctrica reversible que es capaz de actuar como sistema de almacenamiento mecánico que, a grandes rasgos, convierte la energía eléctrica en energía cinética de rotación, la almacena, acelerando una masa giratoria y, posteriormente, la inyecta de nuevo a la red en forma de energía eléctrica, actuando como generador cuando sea necesario.

Los distintos elementos que componen este sistema se pueden ver en la Figura 6. Están compuestos principalmente, por un disco conectado al eje fijo de un Motor/Generador (MG), una cámara de vacío que actúa como carcasa y que limita las pérdidas por autodescarga y reduce las pérdidas por fricción con el aire del interior, una bomba de vacío, cojinetes que logran minimizar las pérdidas por fricción y un convertidor.

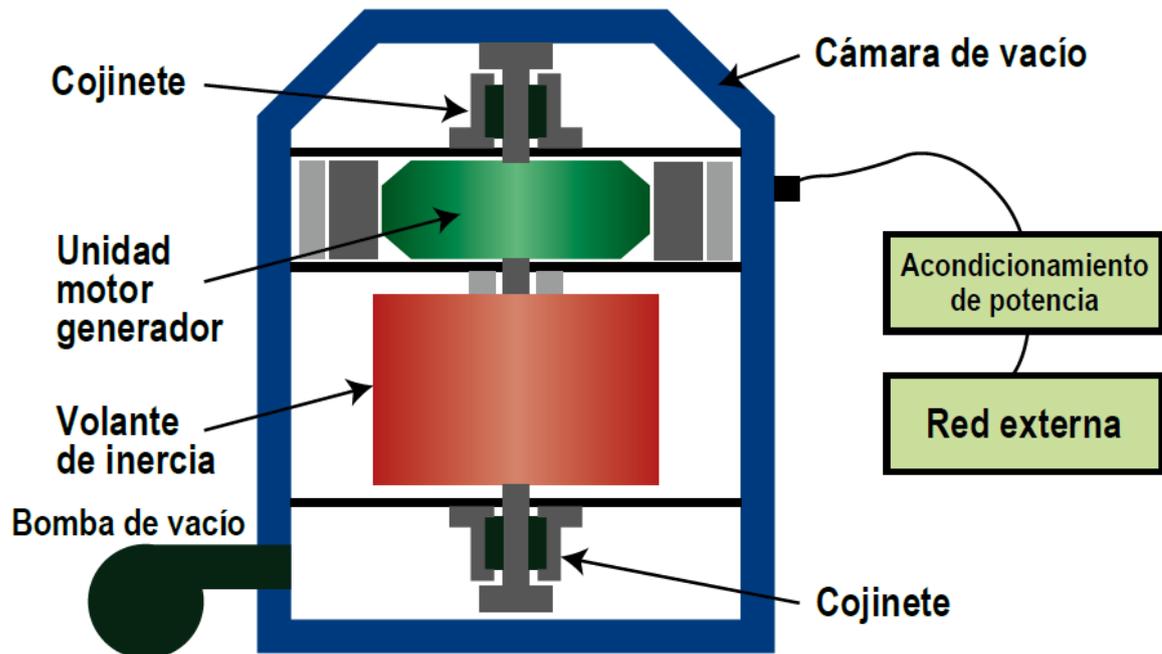


Figura 6. Volante de Inercia (FES). [2]

Para el proceso de carga, la máquina eléctrica reversible extraerá energía eléctrica de la red y actuará como motor, haciendo girar el rotor del volante a su velocidad nominal. Una vez que se requiere esa energía almacenada, la máquina, para el proceso de descarga, actúa como generador transformando la energía cinética de rotación en energía eléctrica. A medida que se descarga, la velocidad del rotor irá disminuyendo. [1, 2]

La energía cinética almacenada, E , en un volante de inercia está determinada por la forma del rotor y de su material, y es linealmente proporcional al momento de inercia, I , función de la masa y forma, y al cuadrado de la velocidad angular, ω , que depende de la resistencia a la tracción del material, como se muestra en la siguiente ecuación 1.

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1)$$

Por tanto, según la ecuación (1), la capacidad de almacenamiento de energía en los volantes de inercia se puede mejorar si se aumenta la velocidad de rotación, el momento de inercia o ambas. [1, 2, 5]

Debido a estas propiedades, los FES se pueden clasificar en dos clases: los de baja velocidad (low-speed FES) que no exceden las 10.000 rpm, y los de alta velocidad (high-speed FES) hasta las 100.000 rpm. [1]

Los volantes de inercia destacan por su alta densidad de potencia (hasta 10 kW/l), por su capacidad de carga rápida y una larga vida útil que se puede extender hasta 1 millón de ciclos. Además, gracias a que poseen unos tiempos de respuesta muy rápidos (aproximadamente 10 ms) estos sistemas, se utilizan en aplicaciones que se requiere una duración de almacenamiento corta. [1, 2]

Las aplicaciones para las que están pensados son la estabilización de la frecuencia en las redes eléctricas y almacenamiento temporal en tranvías y trenes. A mayores, estos están reemplazando a las baterías de los satélites espaciales. [2]

A continuación, la Tabla 2 muestra las ventajas y desventajas de los FES.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Capacidades de carga rápida.	Densidad de energía baja (comparándolos con otras tecnologías).
Ciclo de vida prolongado sin degradación de la capacidad.	Cargas dinámicas inesperadas pueden provocar fallos.
Alta densidad de potencia, en gran medida independiente del nivel de energía almacenado.	Necesidad de mantenimiento de cojinetes.
Estado de carga fácil de determinar.	Necesidad de energizar los cojinetes magnéticos.
Tecnología madura.	Pérdidas por autodescarga.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los FES. [1]

2.1.3 Almacenamiento de aire comprimido.

Los sistemas de almacenamiento de aire comprimido (CAES, del inglés Compressed Air Energy Storage) almacenan la energía eléctrica comprimiendo y almacenando aire en un depósito. Los primeros sistemas de este tipo surgieron gracias a tecnologías de empresas proveedoras de gas natural en Norteamérica, para asegurar la calidad del servicio. Estos primeros sistemas consistían en el aprovechamiento de depósitos, pozos petrolíferos vaciados o explotaciones mineras subterráneas como tanques de almacenamiento a gran escala. Esta tecnología se conocía desde la década de 1940, pero el desarrollo se dio en la década de 1970, cuando se realizó la primera instalación de una planta CAES. [1, 2, 6]

Las aplicaciones de los sistemas CAES van desde almacenamiento a pequeña escala hasta gran escala, otorgando unas reservas de energía enormes a disposición de la red. [1]

Para los sistemas a gran escala es necesario disponer de depósitos de aire de gran capacidad. Hay dos formas de disponer de estos depósitos, recipientes metálicos contruidos especialmente para este almacenamiento, los cuales no suelen ser económicamente viables hoy en día, ya que aumentan radicalmente el coste de la instalación, o aprovechar las cavernas salinas naturales o yacimientos de gas agotados, lo que reduce considerablemente la inversión, a pesar de que hay que acondicionarlos para el almacenamiento del aire comprimido y limitan la zona geográfica de los posibles emplazamientos. Estas cavernas salinas otorgan una buena flexibilidad, pérdidas de presión prácticamente nulas y no hay problemas con las reacciones químicas entre el oxígeno y la roca salina. [1, 2]

Los sistemas CAES tienen similitudes con las turbinas de gas con ciclo Brayton clásicas, pero estos cuentan con que la compresión y la expansión no son simultáneas, si no que están separadas debido a que se usan o para la carga o para la descarga. Para el proceso de carga, aprovechando excedentes de energía de la red o de otras fuentes de energía renovable o, incluso, nuclear, al igual que con las PHS, FES, o demás tecnologías que se verán, se alimenta el motor que pone en marcha una serie de compresores que comprimen el aire y lo almacenan en el depósito. Al comprimir el aire, se calienta y es necesario en los CAES convencionales (diabático) la utilización de un refrigerador que rechace y vierta ese calor a la atmósfera. El aire comprimido se almacena a presiones de 4 a 8 MPa en cavernas subterráneas, normalmente. [1, 2]

Para la descarga, el aire comprimido se libera hacia una turbina de gas unida al eje de un generador eléctrico. En este proceso, el aire al expandirse, también se enfría, por lo que, para mejorar el rendimiento de la turbina/generador, hay que calentarlo mezclándolo con un combustible (gas natural) en una cámara de combustión. El uso de combustibles fósiles implica emisiones de CO₂ en los sistemas CAES tradicionales (diabáticos). [1, 2]

Los sistemas CAES diabáticos (DCAES) no aprovechan el calor generado en la compresión, y la energía generada por las turbinas de gas es íntegra para el generador eléctrico, no se deriva para el accionamiento de los compresores. Estos sistemas tienen una eficiencia de carga y descarga de entre el 40 y el 89 %, densidad de energía de 3 a 12 Wh/l, potencias que van desde los 5 a los 300 MW, incluso hasta 500 MW, capacidades sobradamente mayores de 1.000 MWh, y una vida útil que puede llegar hasta los 60 años. Por otro lado, sufre de una autodescarga de entre unos 0,003-0,03 %/día y tarda en arrancar alrededor de 10 minutos. [1, 2, 7]

Los sistemas avanzados de almacenamiento de aire comprimido adiabáticos (ACAES) aprovechan el calor que se libera en la compresión para calentar el aire comprimido de nuevo, con intercambiadores de calor, durante la expansión en la descarga, para ello se necesita un sistema de almacenamiento de energía térmica. Se evitan las emisiones de CO₂ al no haber combustión de combustibles fósiles. Para conseguirlo se necesitan compresores adiabáticos para comprimir el aire a altas temperaturas y presiones, sistemas de almacenamiento térmico y turbinas de expansión con bajos tiempos de respuesta, altas rampas de potencia y alta eficiencia para un amplio rango de presiones de entrada. [1, 2, 6]

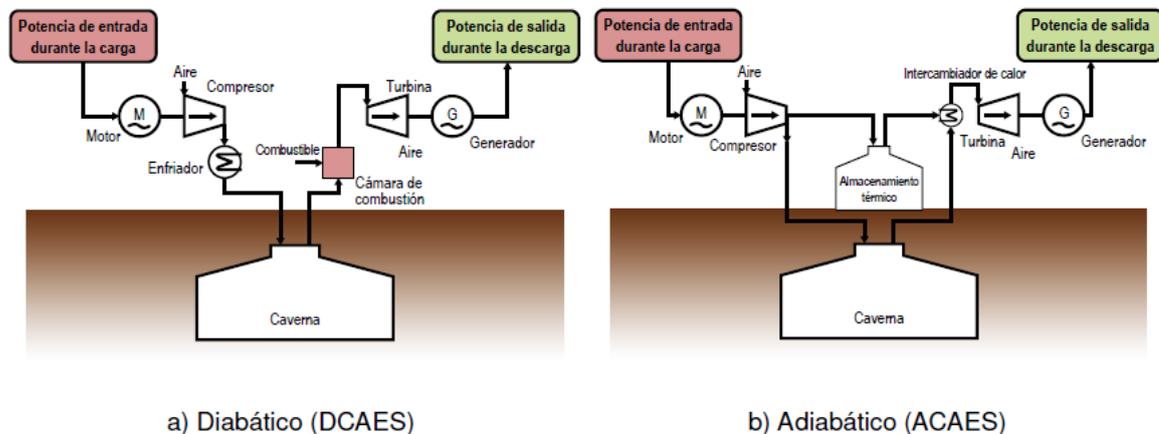


Figura 7. Esquemas de una instalación de DCAES y ACAES. [2]

Solamente hay dos sistemas CAES a gran escala en el mundo, uno está en Huntorf (Alemania) de 290 MW y otro en McIntosh (EE.UU.) de 110 MW. Esta tecnología está desarrollándose cada vez más y más, y un claro ejemplo es que la empresa Hydrostor anunció que está desarrollando dos proyectos de 500 MW/5 GWh, en total 1 GW/ 10 GWh, con tecnología ACAES, en California, que convertiría al proyecto en el mayor sistema de almacenamiento no de bombeo hidroeléctrico del mundo. [7]

A continuación, la Tabla 3 muestra las ventajas y desventajas de los CAES.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Tecnología a gran escala.	Restricciones geográficas (necesita un lugar específico y de gran tamaño).
Baja autodescarga. (0,003-0,03%/día)	Baja densidad de energía.
Capaz de gran capacidad de almacenamiento y por largos periodos de tiempo.	DCAES necesita quemar combustibles fósiles y emite CO ₂ .
Bajos costes de almacenamiento.	Rendimientos relativamente bajos, debido a la compresión y expansión.
Larga vida útil. (20-60 años)	Capacidad de respuesta lenta para pasar de carga a generador.
Tiempo rápido ante solicitud de arranque desde cero (~10 minutos).	

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los CAES. [1]

2.2 Almacenamiento eléctrico.

Este tipo de almacenamiento se basa en almacenar la energía eléctrica en forma de campo electrostático o electromagnético. Las tecnologías que existen se verán a lo largo de los siguientes apartados. [2]

2.2.1 Condensadores y Supercondensadores.

El condensador convencional es un dispositivo de almacenamiento de energía directamente en forma de campo eléctrico. Almacenan energía en este campo producido por dos placas metálicas paralelas separadas por un material dieléctrico cuando se aplica entre ellas una diferencia de potencial. [2, 8]

La energía (E) que puede almacenar el condensador depende de la capacitancia (C) y de la tensión entre las placas al cuadrado (V^2), como se ve en la ecuación (2).

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \quad (2)$$

Como se ve, aumentando el tamaño del condensador, es decir, su capacitancia o aumentando la tensión entre las placas, se puede aumentar la cantidad de energía que puede almacenar. Para aumentar la potencia y capacidad de almacenamiento, lo más recomendable, es instalar varios condensadores en serie o paralelo, respectivamente. [2, 8]

Los condensadores convencionales son muy usados en aplicaciones de control de energía de la red debido a sus propiedades favorables para almacenamiento a pequeña escala, una vida útil larga, rápida respuesta y descarga y la capacidad de una carga instantánea. A pesar de estas ventajas, tienen una baja densidad de energía (2-10 kWh/m³), una eficiencia relativamente baja (60-85 %) y una autodescarga muy alta (más del 40 %/día). [2, 9]

Esta tecnología ha ido avanzando a lo largo de los años, en cuanto a la selección de materiales y aumento de superficie y tamaño, hasta llegar a los llamados supercondensadores.

Los Supercondensadores (SC) (EDLC, del inglés Electrochemical Double Layer Capacitors) también llamados Ultracondensadores o condensadores electroquímicos de doble capa almacenan la energía eléctrica en la interfaz de una doble capa eléctrica de dos electrodos porosos de carbono, un electrolito líquido y una membrana porosa que permite el paso de los iones. Estos dispositivos, al igual que los condensadores convencionales, pueden ser cargados y descargados a altos ratios de potencia. Para aumentar la capacidad de almacenamiento, se tiene que aumentar la capacitancia, ya que siguen la misma ecuación (2) de los condensadores convencionales, para ello se aumenta el área de la superficie del electrodo y dependerá, además, de la distribución y tamaño de los poros. La cantidad de energía almacenada por los supercondensadores es mucho mayor que la de los condensadores convencionales debido al uso de un material de electrodo basado en carbono de gran superficie. [10]

Estos dispositivos se descubrieron en 1957 y en la década de los 80, se empiezan a comercializar, aunque su uso se ha acelerado en los últimos 15 años. Hoy en día, se usan en aplicaciones de buses híbridos, automoción para arrancar los motores o con sistemas de frenado regenerativo, y en aplicaciones de alimentación de reserva como sistemas de control de inclinación del viento y fuentes de alimentación ininterrumpidas. [2, 10]

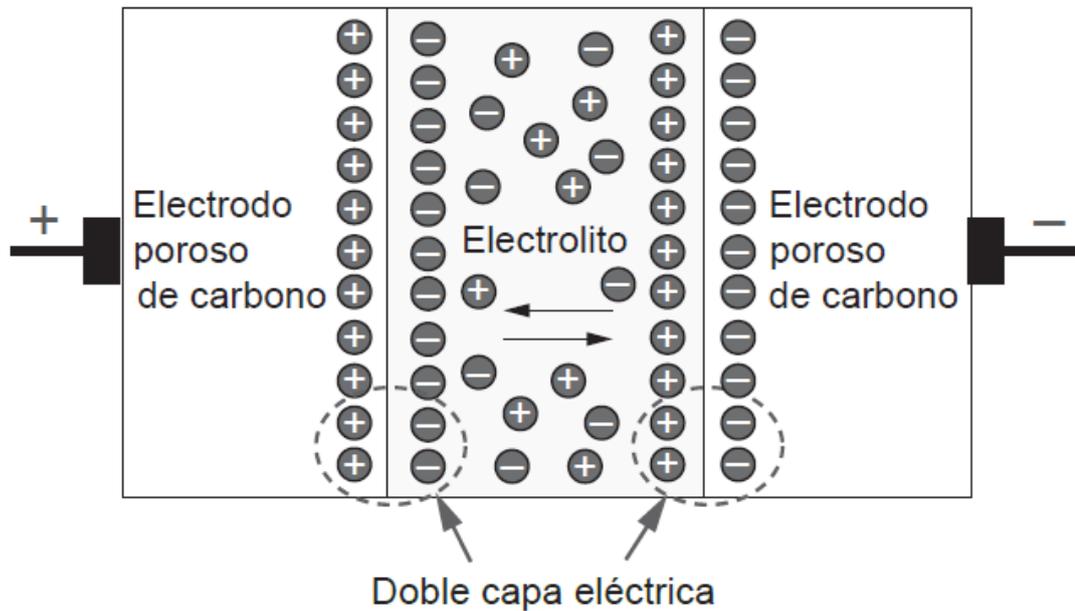


Figura 8. Esquema de un sistema de almacenamiento con supercondensadores de doble capa. [2]

Como se ve en la Figura 8, los supercondensadores electroquímicos de doble capa cuentan, con celdas electroquímicas en las cuales están los dos electrodos, el electrolito y la membrana porosa. [2]

Además de los EDLC, existe otro tipo de supercondensadores, los conocidos como pseudocondensadores, que realizan reacciones redox en ambos sentidos y rápidamente (reacciones farádicas) en los electrodos, lo que provoca que la carga pase por la doble capa y generando una corriente farádica que pasa por la celda del pseudocondensador. [2]

En general, los supercondensadores cuentan con una muy alta potencia específica (entre 10-20 kW/kg) pero, tienen una baja densidad de energía específica (< 8 Wh/kg). Tienen mayor rendimiento en los ciclos de carga y descarga que los condensadores convencionales (85-95 %) y su autodescarga es también de menor nivel (20-40 %/día). [2, 10]

Se está investigando una tecnología que busca mejorar la densidad de energía manteniendo una alta potencia, capacidad, vida útil y número de ciclos, es el condensador de iones de litio (LCAP). [10]

Al igual que los condensadores convencionales, los supercondensadores puede conectarse en serie o en paralelo para aumentar la potencia y la capacidad de almacenamiento, respectivamente. [2]

2.2.2 Bobina superconductora.

Los sistemas de almacenamiento de energía magnética por superconducción (SMES, del inglés Superconducting Magnetic Energy Storage) almacenan la energía en el campo magnético de bobinas superconductoras. Al igual que los supercondensadores, los SMES son capaces de almacenar electricidad casi directamente. [10, 11]

En la Figura 9 se muestra que los SMES tienen principalmente tres partes: la bobina superconductora, un sistema de acondicionamiento de potencia y un sistema de refrigeración criogénica, el cual consigue que la bobina sea superconductora. Para la carga se alimenta a través de un rectificador de CA a CC y para la descarga, la corriente eléctrica va desde la bobina a la red gracias a un inversor de CC a CA. [2]

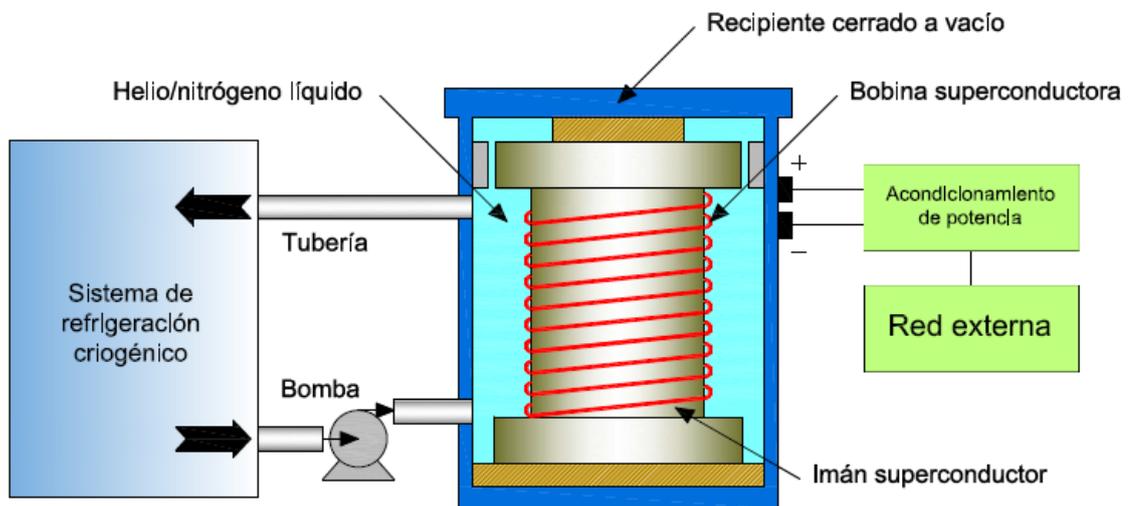


Figura 9. Esquema de un SMES. [2]

Los SMES pueden expresar su energía almacenada inductivamente y su potencia nominal de la siguiente forma en las ecuaciones (3) y (4), respectivamente [2]:

$$E = \frac{1}{2} L I^2 \quad (3)$$

$$P = \frac{dE}{dt} = L I \frac{dI}{dt} = V I \quad (4)$$

Como se ve en las ecuaciones (3) y (4), la energía (E) depende directamente de la inductancia de la bobina (L) y del cuadrado de la corriente (I), y la potencia de la corriente (I) y de la tensión (V) en la bobina. [2]

Estos sistemas han despertado el interés durante muchos años y aún necesitan un esfuerzo en cuanto a investigación y desarrollo para lograr que sean económicamente rentables. El

hecho de que se necesite un esfuerzo para que la tecnología sea capaz de avanzar es debido a los costes y dificultades que provoca el hecho de que los superconductores necesiten temperaturas muy bajas. El concepto de superconducción se conoce desde la década de 1960, pero hasta 10 años más tarde no se realizó ningún sistema. En la década de 1990, American Super-conductor (AMSC) vendió SMES de 1 MW a varias industrias y usuarios finales comerciales para usos relacionados con la calidad de la energía, pero al poco AMSC paró de comercializarlos, ya que se encontraron nuevas tecnologías menos costosas y más fáciles para las mismas aplicaciones. Más tarde en los 2000, AMSC se asoció con General Electric para comercializar el D-SMES (Distributed-SMES), con una potencia de 3 MW y orientado a las aplicaciones de la red de transporte y distribución. [2, 10, 11]

Ahora los SMES alcanzan una potencia nominal que va desde los 100 kW hasta los 10 MW y cuentan con un rendimiento energético mayor que el 90 % para la carga y la descarga. Proporcionan una rápida respuesta durante carga y descarga (pocos ms), una muy alta densidad de potencia (1-4 MW/m³), lo que hace que sean muy útiles en aplicaciones donde se requieren grandes potencias en muy poco tiempo, y aguantan un gran número de ciclos (del orden de miles), lo que supone una vida útil larga (20-30 años). Además, aguantan descargas profundas (DOD) con muy poca degradación tras miles de ciclos completos. Su almacenamiento no es de larga duración, su densidad de energía es baja, presentan una alta autodescarga diaria (10-15 %) y grandes pérdidas parasitarias. Además de su elevado coste y las dificultades en el enfriamiento para lograr el comportamiento superconductor de la bobina, presentan problemas medioambientales debido a las posibles consecuencias del fuerte campo magnético que actualmente se desconocen y se están investigando. [2, 11]

El SMES actual de mayor potencia cuenta con 10 MW, con una capacidad de almacenamiento de entre 10 y 30 kWh. A pesar de que la capacidad de almacenamiento sea tan baja, tiene la ventaja de su gran potencia y, en vez de usarse para almacenamiento a gran escala, se puede utilizar para almacenamiento de energía en periodos cortos de tiempo para regular y estabilizar la red eléctrica o un SAI. [2]

2.3 Almacenamiento térmico.

El almacenamiento térmico (TES, del inglés Thermal Energy Storage) se rige por la primera ley de la termodinámica (Principio de conservación de la energía) que viene a decir que se puede cambiar la energía interna de un sistema al aplicar un trabajo o si el propio sistema intercambia calor con otro. Estos cambios de energía interna pueden ser un cambio de temperatura, de fase o una reacción físico-química. Es importante que la naturaleza de

estos cambios sea reversible para considerarlos SAE. Se trata de convertir la energía eléctrica en calor y almacenarlo a través de materiales como agua, sales fundidas o metales líquidos, etc. [6, 13]

2.3.1 Almacenamiento de calor sensible.

Estos sistemas consisten en subir la temperatura de un medio de almacenamiento para depositar calor sensible sobre este. Si se realiza inversamente, se recuperará el calor almacenado bajando la temperatura del almacén. Las temperaturas que marcan los límites de estas etapas son las de cambio de fase (sólido, líquido y gaseoso). Esto es debido a que durante el proceso de absorción de energía térmica no hay cambio de fase y los materiales experimentan una subida de temperatura. [6, 13]

La Energía térmica almacenada por estos sistemas se expresa como en la ecuación (5):

$$Q = m C_p \Delta T \quad (5)$$

Donde m es la masa (kg), C_p es la capacidad calorífica específica o capacidad térmica (kJ/kg K) y ΔT es el aumento de temperatura durante el proceso de carga. [6, 13]

En la Figura 10 se muestra la curva de capacidad de almacenamiento con sistemas de calor sensible.

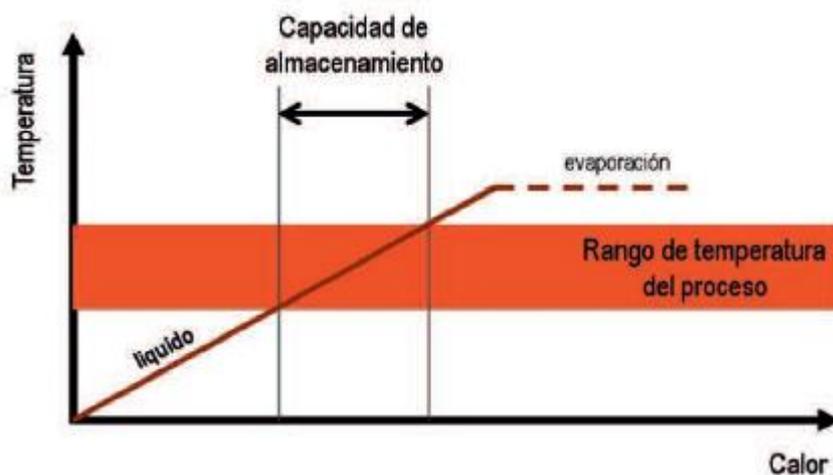


Figura 10. Capacidad de almacenamiento con sistemas de calor sensible. [6]

Algunos componentes básicos que se pueden encontrar en todos los acumuladores de calor sensible son un recipiente para el medio de almacenamiento, aislamiento del

recipiente, sistema de deposición de energía térmica y sistema de toma de energía térmica. [6]

Hay tres tipos de acumuladores que se diferencian entre sí por la temperatura de operación, lo que provoca que los tamaños varíen entre ellos también. [6]

- Acumuladores de baja temperatura ($< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Con este tipo de acumuladores se necesita una gran extensión de terreno para así conseguir una capacidad de acumulación de energía térmica adecuada, aun teniendo un rango de temperaturas bajo. [6]

Para el almacenamiento se pueden aprovechar acuíferos a más de 100 metros de profundidad. Mediante pozos, uno caliente, por el que se extrae calor mediante el evaporador de una bomba de calor y otro frío, por el que el agua enfriada retorna al acuífero, como se muestra en la Figura 11. [6]



Figura 11. Almacenamiento en formaciones geológicas ARLANDA. [6]

- Acumuladores de media temperatura (Entre 50 y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Estos acumuladores son los más usados debido a que los niveles de temperatura en los que trabajan son muy requeridos por procesos y consumos. El medio más habitual es el agua debido a sus características. En la Figura 12, se distingue entre acumuladores de agua caliente sanitaria (ACS) y depósitos de inercia.



Figura 12. Tres tipos de acumuladores de media temperatura: (1º) Interacumulador de inercia (2º) Acumulador de inercia (3º) Interacumulador de ACS solar. [6]

- Acumuladores de alta temperatura ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Estos acumuladores de alta temperatura suelen necesitarse en procesos de calor industriales. El agua deja de ser el medio más adecuado y se eligen líquidos estables que tengan un punto de ebullición bastante más alto como el aceite térmico y sales fundidas, o sólidos como el hormigón y la arcilla refractaria.



Figura 13. Acumuladores de sal en la central termosolar Andasol 1. [6]

2.3.2 Almacenamiento de calor latente.

Este tipo de almacenamiento se alcanza con temperaturas más altas que en el calor sensible llegando al punto de ebullición, punto que marca el inicio de la evaporación. Al

cambiar de fase líquida a gaseosa, se necesita un volumen de energía específica muy superior a la que se requiere para elevar la temperatura del mismo líquido. Este calor necesario para la evaporación es el calor latente y no está asociado a un cambio de temperatura, ya que, durante el proceso de evaporación, es decir, durante el proceso de cambio de fase, la temperatura no varía. Esto y la capacidad de almacenamiento se pueden ver en la Figura 14. Al invertir el proceso, el vapor se condensa y el calor latente de la evaporación se libera como calor de condensación. [6]

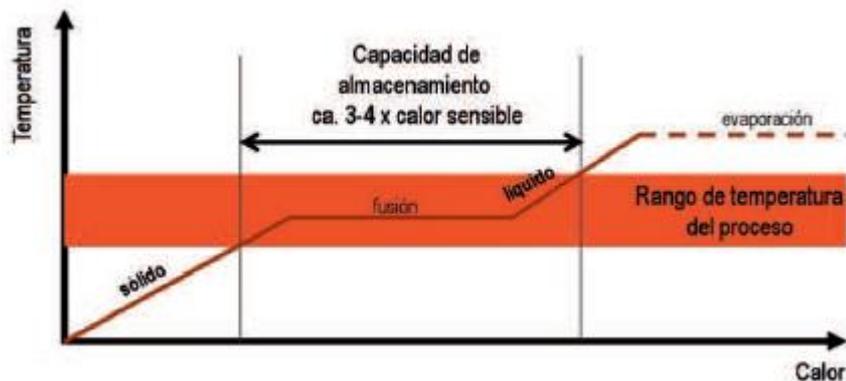


Figura 14. Capacidad de almacenamiento de calor latente. [6]

Si se extiende la curva hacia temperaturas menores, se llegaría al punto de cambio de fase de líquido a sólido, que también se asocia con un efecto calorífico. Los cambios de fase más utilizados son sólido-líquido, pero también se usan sólido-sólido, debido a ventajas como la ausencia de fugas y que no se necesita encapsulación. Por otro lado, el cambio de fase líquido-gas tiene la mayor cantidad de calor latente, pero se necesita un enorme volumen de los almacenes y, por tanto, no se suelen utilizar. [6, 13]

La Energía térmica almacenada por estos sistemas se expresa como la ecuación (6):

$$Q = m L \quad (6)$$

Donde m es la masa (kg) y L es el calor latente específico (kJ/kg). [13]

2.3.3 Almacenamiento por acumulación termo-química.

Los sistemas de almacenamiento por acumulación termo-química son sistemas que buscan reacciones físico-químicas reversibles asociadas con un efecto calorífico marcado. Se basan en la separación de enlaces, asociada a la absorción de energía, lo que se refiere al proceso

de carga y, en la recuperación de la energía con la reacción de los reactantes comentados, asociada a la liberación de energía, lo que se refiere al proceso de descarga. Tienen un rango de temperatura de operación medio (entre 200 y 400 °C). La dirección de las reacciones depende de la presión y la temperatura. [6, 13]

Las ventajas principales de este tipo de almacenamiento son la alta densidad de energía térmica almacenada (tanto por unidad de masa como de volumen) y la larga duración del almacenamiento de energía térmica con ausencia de pérdidas. Por otro lado, aún tiene algunos desafíos técnicos como la estabilidad cíclica y la pobre conductividad térmica de muchos de los medios de almacenamiento. [6, 13]

2.4 Almacenamiento electroquímico.

Los sistemas de almacenamiento electroquímico o sistemas de almacenamiento en baterías (BES, del inglés Battery Energy Storage) son de los dispositivos de almacenamiento más usados en el mundo. Estos dispositivos han ido desarrollándose desde el siglo XIX y son capaces de generar energía eléctrica mediante una reacción electroquímica entre dos metales de diferentes afinidades, proceso de descarga. Para cargar el dispositivo, la reacción electroquímica se desarrolla inversamente. [2] Estas reacciones consisten en la transferencia de electrones de un material a otro a través de un circuito eléctrico. La unidad electroquímica básica es la celda, la cual se puede asociar en serie o en paralelo con otras celdas, según la necesidad, para aumentar el voltaje y/o la capacidad de la batería. [14]

La celda consta de tres componentes principales [14]:

- El ánodo o electrodo negativo (electrodo oxidante). Cede electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica.
- El cátodo o electrodo positivo (electrodo reductor). Acepta electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica.
- El electrolito. Proporciona el medio para la transferencia de iones para la carga dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. Principalmente, suele ser un líquido, como agua u otros solventes, con sales disueltas. También pueden ser sólido o de polímero tipo gel que son conductores iónicos a la temperatura de operación de la celda.

Estos componentes se muestran en la Figura 15. Además, se muestra cómo los electrodos intercambian iones con el electrolito y electrones con el circuito externo, respectivamente. [2]

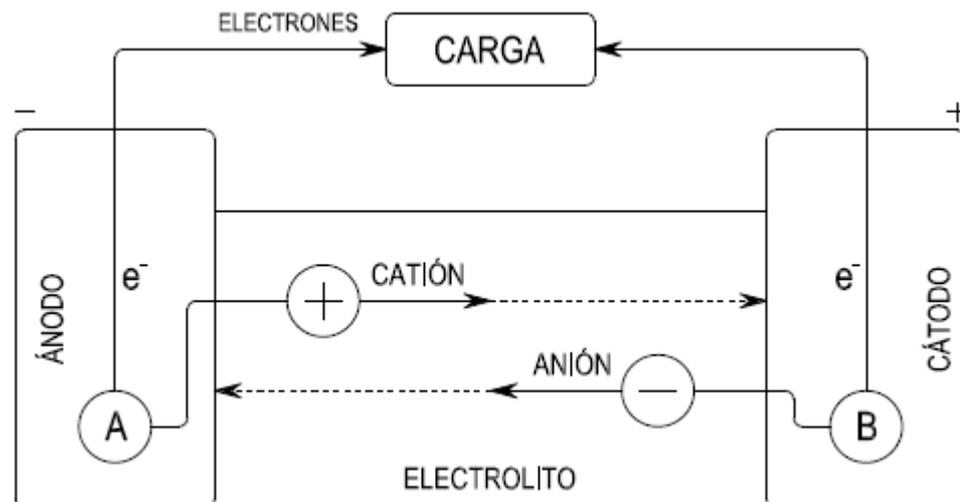


Figura 15. Esquema de un sistema de almacenamiento electroquímico genérico durante la descarga. [2]

2.4.1 Clasificación.

- Baterías primarias:

Baterías que no pueden ser recargadas eléctricamente de una manera sencilla o efectiva y que una vez que son descargadas tienen que ser desechadas. Este tipo de baterías es, normalmente, barata y una buena fuente de energía empaquetada para utilizar en dispositivos electrónicos como iluminación, juguetes, etc. Estas baterías suelen ser las conocidas baterías cilíndricas o las baterías de botón plano. Además de estos usos, las grandes baterías primarias de alta capacidad se usan en aplicaciones militares, de señalización y de energía de reserva. Las ventajas de estas baterías son su buena vida útil, una alta densidad de energía, tasas de autodescarga bajas o nulas, prácticamente ningún mantenimiento y que son muy sencillas de usar.

- Baterías secundarias:

Baterías que cuentan con la capacidad de ser cargadas después de su uso una cierta cantidad de veces. Las aplicaciones de este tipo de baterías como dispositivo de almacenamiento de energía conectado eléctricamente y cargado por una fuente de energía para entregar, posteriormente, su energía almacenada a una carga. Algunos ejemplos son sistemas de automoción, SAIs, vehículos eléctricos híbridos, estabilización de redes, etc. Y, también, como las baterías primarias, pero sin la necesidad de desechalas después del uso, se usan en dispositivos electrónicos, pero de carácter portátil como son los teléfonos móviles, los ordenadores portátiles, herramientas eléctricas y demás dispositivos de la misma índole. Algunas características destacables, en comparación con las primarias, son su alta densidad de potencia, su capacidad de descarga, curvas de descarga planas y suelen tener, la mayoría, buen rendimiento a baja temperatura. La densidad de energía suele ser

más bajas que la de las baterías primarias. Hay algunos tipos de baterías secundarias que son mecánicamente recargables debido a que se sustituye el electrodo descargado o agotado, normalmente el ánodo, por uno nuevo. [14]

2.4.2 Conceptos básicos y generales.

- Operación de una celda:

Descarga. Al conectar una celda a una carga externa, los electrones fluyen desde el ánodo, el cual se oxida, a través de la carga al cátodo, donde se aceptan los electrones y se reduce el material, la Figura 16 muestra el funcionamiento esquemáticamente. El circuito eléctrico se completa en el electrolito con el flujo de aniones (iones negativos) y cationes (iones positivos) al ánodo y cátodo, respectivamente.

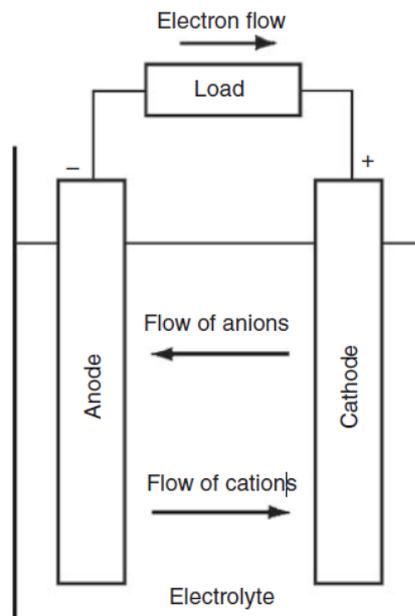


Figura 16. Funcionamiento de la descarga en las baterías. [14]

Carga. Proceso inverso a la descarga, el flujo de corriente se produce del cátodo al ánodo, y la oxidación tiene lugar en el electrodo positivo y la reducción en el negativo como se muestra en la Figura 17. El ánodo es el electrodo donde ocurre la oxidación, por tanto, en el proceso de carga, se convierte en electrodo positivo, y el cátodo, donde ocurre la reducción, se convierte en el negativo.

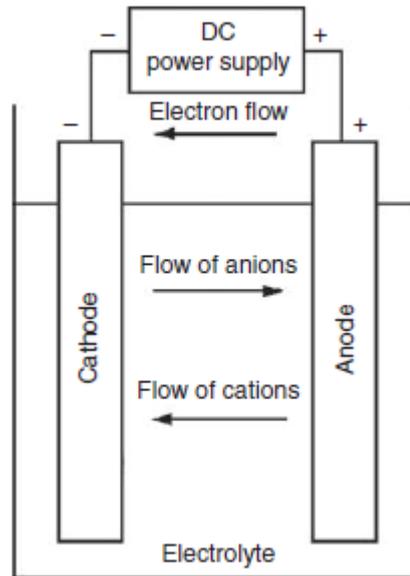


Figura 17. Funcionamiento de la carga en las baterías. [14]

- **Tensión.** La tensión nominal es la que se toma como tensión típica de funcionamiento de la batería. La tensión de circuito abierto, que se determina según la química y el número de celdas conectadas en serie, en una batería completamente cargada es de un 5-7 % más alto que la nominal. La tensión de circuito cerrado es la tensión en un estado de la batería con carga. [12, 14]
- **Capacidad.** La capacidad está determinada por la cantidad de materiales activos de una celda. Se entiende como la cantidad total de electricidad que se produce en las reacciones electroquímicas. Se mide en culombios o en Amperios-hora. La capacidad nominal de una batería es especificada por su fabricante como el valor estándar que caracteriza esa batería. Se suele especificar para una descarga de corriente constante a una temperatura de 20°C o a temperatura ambiente. Algunos factores que pueden influir en la capacidad de una batería son la corriente de descarga, la temperatura, el estado de carga y la memoria de la batería donde el período de almacenamiento anterior puede afectar gravemente en algunos tipos de baterías. La capacidad de una celda también se puede considerar en base a la energía que se mide en julios o vatios-hora. [14]
- **Energía específica.** La energía específica es la cantidad de energía almacenada por cada kilogramo de masa de la batería. Se suele expresar en Wh/kg. El valor de la

energía específica es importante, por ejemplo, en el caso de los vehículos eléctricos, ya que el peso es un factor importante. [14]

- Densidad de energía. La densidad de energía es la cantidad de energía almacenada por cada metro cúbico de volumen de la batería. Se expresa en Wh/l. El valor de la densidad energía nos interesa a la hora de conocer el volumen total de la batería. [14]
- Potencia específica. Es la potencia obtenida por kilogramo de batería. Se expresa en W/kg. [14]
- Rendimiento (η). Relación entre los amperios-hora entregados por la batería a un circuito externo, hasta que se agota su energía almacenada, y los amperios-hora consumidos por la batería para llegar al estado de recarga total. [14]

$$\eta = \frac{\text{Carga cedida por la batería}}{\text{Carga necesaria para recargar la batería}} \quad (7)$$

- Tasa C (C-rate, en inglés). Especifica la velocidad a la que se carga o descarga una batería. [12]
- Estado de salud (State of Health, SoH). Compara el estado actual de la batería con el estado en condiciones ideales. Se expresa en tanto por ciento (%), siendo el 100% cuando las condiciones de la batería coinciden con las especificaciones de esta. El tiempo y el uso harán que el SoH esté continuamente en disminución. Los tres indicadores principales del estado de salud de una batería son la capacidad, la resistencia interna y la autodescarga. [12, 14]
- Estado de carga (State of Charge, SoC). Nivel de carga de una batería en relación con su capacidad. Se expresa en tanto por ciento (%), siendo el 0% cuando la batería está vacía y el 100% cuando está llena. Tiene una fuerte relación con la profundidad de descarga, ya que ambas nos dicen el estado de una batería, lo que pasa que el

SoC se utiliza para saber el estado actual de una batería en uso. En algunas baterías es aconsejable no descargar a menos del 20-30% de su capacidad. [14]

- Estado de funcionamiento (State of Function, SoF). El SoF refleja la disponibilidad de la batería en términos de energía utilizable, al observar el estado de carga en relación con la capacidad disponible. [12]
- Profundidad de descarga (Depth of Discharge, DoD). Nivel de descarga de una batería en relación con la capacidad total de esta. El DoD máximo es el valor de la profundidad de descarga que no se debe sobrepasar, ya que niveles más altos de este valor podrían dañar la batería y hacer que la vida útil de la batería disminuya bruscamente. Este valor suele venir indicado por el fabricante y depende del tipo de la batería. Según el DoD, las baterías se diferencian entre las de ciclo profundo, admiten descargas de hasta el 80-90% de la capacidad nominal sin ningún daño, y las de descarga superficial que no deben descargarse por encima del 20%, para evitar una reducción de su vida útil. Este parámetro, también, es muy importante a la hora de saber la cantidad de baterías necesarias para una aplicación en concreto, ya que, a mayor profundidad de descarga, menor será el número de baterías. [14]
- Efecto memoria. Algunos tipos de batería sufren de este fenómeno, el cual se produce cuando una batería se carga sin haber sido descargada del todo, provocando que se reduzca la capacidad de la batería. [14]
- Vida útil. La vida útil es el tiempo que la batería puede mantener sus prestaciones. También es el número de veces que una batería puede recargarse para obtener, de nuevo, su capacidad completa después de una descarga. [14]

2.4.3 Tipos de baterías secundarias.

2.4.3.1 Baterías de Plomo-ácido. (Lead-acid)

Este tipo de baterías es el más antiguo que existe para uso doméstico y comercial. En aplicaciones comerciales su uso está limitado debido al desarrollo de otras baterías de alta

eficiencia y densidad energética. Cuenta con ventajas como su bajo coste, confiabilidad, nivel de madurez alto, vida útil extendida y una respuesta rápida, especialmente en sistemas de automóviles. Por otro lado, sus inconvenientes son que su densidad de energía es baja, lo que provoca que sean muy pesadas, que las descargas profundas pueden dañarlas y que el plomo es tóxico. Sin embargo, tienen fácil reciclaje. [1, 15]

Están compuestas por un electrodo positivo hecho de dióxido de plomo y un electrodo negativo de plomo metálico con un electrolito de ácido sulfúrico disuelto en agua. [15]

Las baterías de plomo-ácido cuentan con una autodescarga baja (entre 0,09 a 0,4 %/día), mayor que las de iones de litio, y una densidad de energía entre 50 y 100 Wh/l. Su vida útil es de entre tres a quince años con un rango de ciclos completos de carga y descarga entre 250 y 2.500. [1, 2]

Hay dos diseños principales de estas baterías: inundadas (también llamadas ventiladas) y las reguladas por válvula (también llamadas selladas). [1, 2]

- Baterías de plomo-ácido inundadas.

Las baterías de plomo-ácido inundadas usan ácido sulfúrico como electrolito. Consisten principalmente en celdas apiladas y sumergidas en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). La celda cuenta con un electrodo positivo de dióxido de plomo (PbO_2) y un electrodo negativo de plomo metálico (Pb) en una estructura porosa de alta superficie (plomo esponjoso). Cuentan, además, con un separador poroso entre los electrodos que permite el paso del ácido. Las reacciones electroquímicas convierten los electrodos en sulfato de plomo ($PbSO_4$) y la concentración de ácido sulfúrico desciende, dando lugar a la disolución electrolítica, que en su mayoría es agua. Esto es el proceso de descarga. Para el proceso de carga, mediante una fuente de energía externa, las reacciones anteriores se invierten, logrando que los electrodos vuelvan al estado original, al igual que el ácido contenido en el electrolito. Este funcionamiento de la batería de plomo-ácido se muestra en la Figura 18. [1, 2]

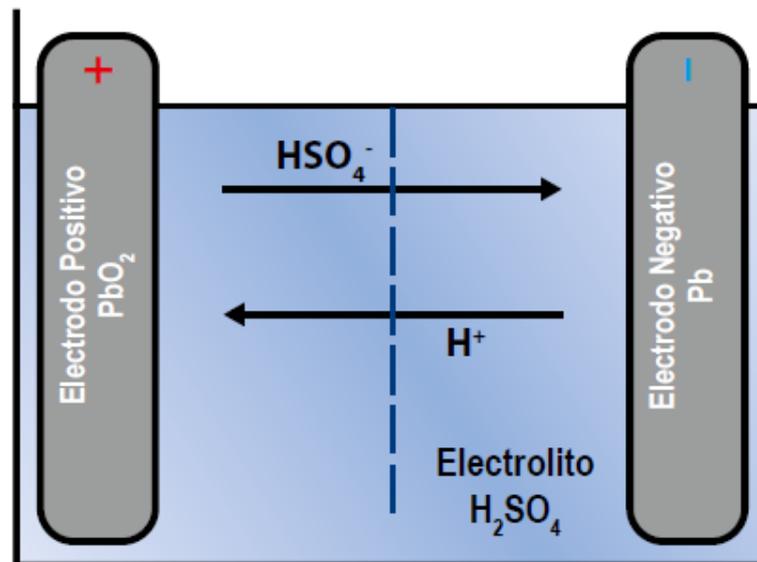


Figura 18. Esquema de funcionamiento de una batería de plomo-ácido. [2]

Este tipo de baterías cuenta con madurez en la tecnología, con la que se ha conseguido mantener un bajo coste. De todos modos, tiene una corta vida útil y la eficiencia de carga y descarga es menor que en otros tipos. [1, 2]

El diseño típico en baterías de plomo-ácido inundadas a gran escala en aplicaciones estacionarias es el OPzS¹⁵, la cual cuenta con placas tubulares, logrando así, un mayor rendimiento a lo largo de su vida útil. [1, 2]

- Baterías de plomo-ácido reguladas por válvula.

La primera batería de plomo-ácido sellado o sin mantenimiento, como también se les llama a las reguladas por válvula, surgieron en la década de 1970. Representan un avance en el desarrollo de las baterías de plomo-ácido inundadas, incorporando unas válvulas se controla la ventilación durante la carga estresante y la descarga rápida. Estas válvulas liberan gases en el momento en que aumenta la presión. En lugar de sumergir las placas en un líquido, el electrolito se impregna en un separador humedecido, un diseño que se asemeja a los sistemas a base de níquel y litio. La ventaja más significativa es la capacidad de combinar oxígeno e hidrógeno para formar agua de nuevo y así, ser capaz de prolongar el tiempo de retención del gas. Esta batería es más costosa que la inundada, pero puede operar durante más de diez años con mantenimiento escaso o nulo. [2, 12]

2.4.3.2 Baterías de Níquel-Cadmio. (Ni-Cd)

La batería de Níquel-Cadmio fue inventada por Waldemar Jungner en 1899. En aquellos momentos ofrecía ventajas sobre la batería de plomo-ácido, la única batería recargable en esa época, pero los materiales eran más caros. Los desarrollos llegaron, lentos, y en 1932 se logró depositar los materiales activos dentro de un electrodo poroso niquelado y en 1947 se consiguió absorber los gases generados durante la carga, lo que dio lugar a la moderna batería de Ni-Cd sellada. Los componentes principales que constituyen este tipo de baterías son el oxihidróxido de níquel (III) como cátodo, y el cadmio como ánodo. [2, 12]

Estas baterías fueron usadas para equipos médicos de emergencia, cámaras de vídeo profesionales y herramientas eléctricas. A finales de los 80, se había logrado mejorar la batería consiguiendo un 60% más de capacidad, a costa de reducir el número de ciclos y tener una mayor resistencia interna. [12]

Estas siguen siendo, a día de hoy, una de las baterías más resistentes y tolerantes. La industria de las aerolíneas sigue confiando en ellas, a pesar de que necesitan un mantenimiento adecuado para conseguir que sean longevas. Este mantenimiento es necesario debido al efecto memoria que les causa pérdidas de capacidad y que se subsana con ciclos de descarga completos y periódicos. A mayores del efecto memoria, tienen el inconveniente de un nivel alto de autodescarga y restricciones medioambientales debido a que el cadmio es un metal tóxico pesado. [2, 12]

2.4.3.3 Baterías de Ion-Litio.

Los primeros desarrollos de estas baterías comenzaron en 1912 con G.N. Lewis, pero hasta la década de 1970, no se habían comercializado las primeras baterías no-recargables de litio. Las baterías de litio recargables siguieron siendo investigadas sin éxito, ya que se usaba el litio metálico como ánodo y este es inestable. La batería de Li-ion usa grafito como ánodo y materiales activos para el cátodo. El litio se consideró gracias a que es el metal más ligero, tiene el mayor potencial electroquímico y proporciona la mayor energía específica. Las baterías con metal de litio en el ánodo entregaban densidades de energía muy altas, pero se descubrió que se producían dendritas no deseadas en el ánodo que provocaban cortocircuitos al penetrar en el separador, haría que aumentase la temperatura y provocaría una fuga térmica. En la década de 1990, se comercializan por Sony las primeras baterías de iones de litio recargables, convirtiéndose rápidamente en la tecnología referencia para los dispositivos electrónicos. [1, 2, 12]

Para el proceso de descarga, los iones de litio (Li^+) fluyen desde el ánodo al cátodo, constituidos por compuesto de litio a través del electrolito y el separador. Para el proceso de carga se invierte la dirección y los iones fluyen desde el cátodo al ánodo, como se muestra en la Figura 19. [2, 12]

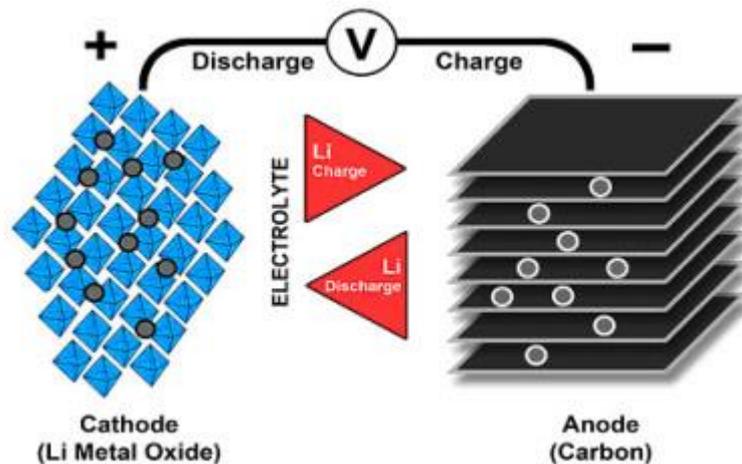


Figura 19. Flujo de iones en una batería de Li-ion. [12]

Las baterías de Li-ion, en general, cuentan con un mantenimiento bajo, no tienen efecto memoria, la autodescarga es bastante reducida y su voltaje de celda es alto en comparación con otras tecnologías, lo que reduce mucho los costes para aplicaciones de teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc. Además, cuentan con una alta densidad de energía comparándolas con otras baterías, una muy buena eficiencia de carga y descarga y una vida útil relativamente larga. Sus problemas vienen debido a la estabilidad térmica y la seguridad. [1, 2, 12]

Las baterías de iones de litio se conocen así por sus materiales activos. Las diversas combinaciones de sustancias químicas en estas baterías ocasionan propiedades distintas en cada una de ellas. Según estas propiedades, se seleccionará la química adecuada para cada aplicación, ya sea necesario alta potencia, alta densidad de energía o una mayor vida útil. [2, 12]

Algunos de estos tipos son litio-cobalto (LiCoO_2) – LCO, óxido de litio-manganeso (LiMn_2O_4) – LMO, óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (LiNiMnCoO_2) – NMC, litio-ferrofosfato (LiFePO_4) – LFP, litio-titanio (Li_2TiO_3) – LTO y óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (LiNiCoAlO_2) – NCA. En la Figura 20 se muestra una comparativa de las características más relevantes de cada una.

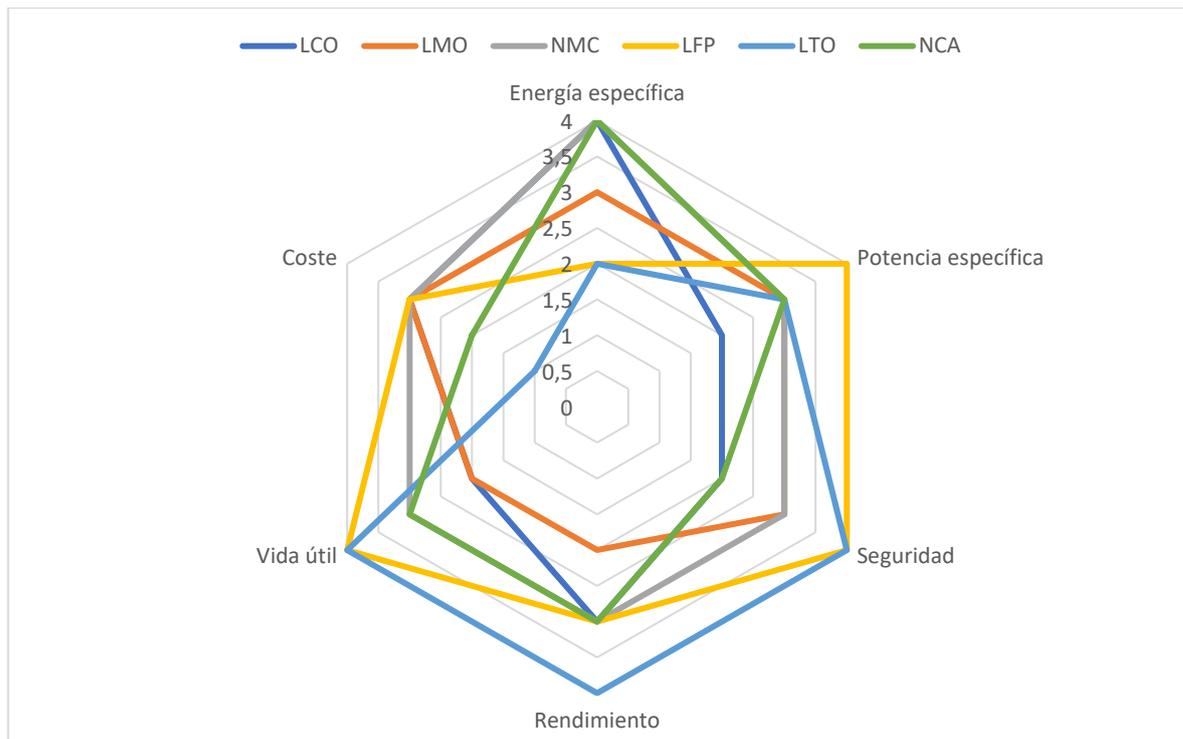


Figura 20. Gráfica comparativa de las distintas tecnologías de baterías de litio. Adaptado de [12]

2.4.3.4 Baterías de flujo.

El desarrollo de las baterías de flujo comenzó con la pila de hidrato de zinc (Zn-Cl) en 1968. El objetivo, desde los 70 a los 90, tanto en EEUU como en Japón, era usarlas para aplicaciones de almacenamiento en vehículos eléctricos y en otros servicios. Después de esta época, el desarrollo de estas baterías tuvo un parón por diversos motivos, pero se retomó y se consiguieron grandes avances. Las principales químicas en desarrollo son la batería de flujo de Zinc-Bromo (ZBFB) y la batería de flujo redox de Vanadio (VRFB). [12, 14]

Las baterías de flujo tienen un funcionamiento similar al de las baterías recargables convencionales. Dos electrolitos líquidos, que contienen iones de metales, fluyen desde los electrodos negativo y positivo durante las fases de carga y descarga, respectivamente. Estos electrodos están separados por una membrana selectiva que permite el paso de los protones y evita que los electrolitos se mezclen en el interior de la celda. La diferencia con las baterías recargables convencionales está en que las sustancias electroactivas se almacenan en disoluciones electrolíticas almacenadas en depósitos exteriores e independientes, uno en el lado del ánodo y otro en el del cátodo; y no como en las convencionales que estas sustancias se almacenan dentro de la celda de conversión de

energía. Se precisa de bombas que muevan los electrolitos desde los depósitos exteriores al interior de la batería donde se producen las reacciones electroquímicas reversibles durante la carga y descarga de esta. [4]

Las baterías de flujo siguen un esquema similar al de la Figura 21.

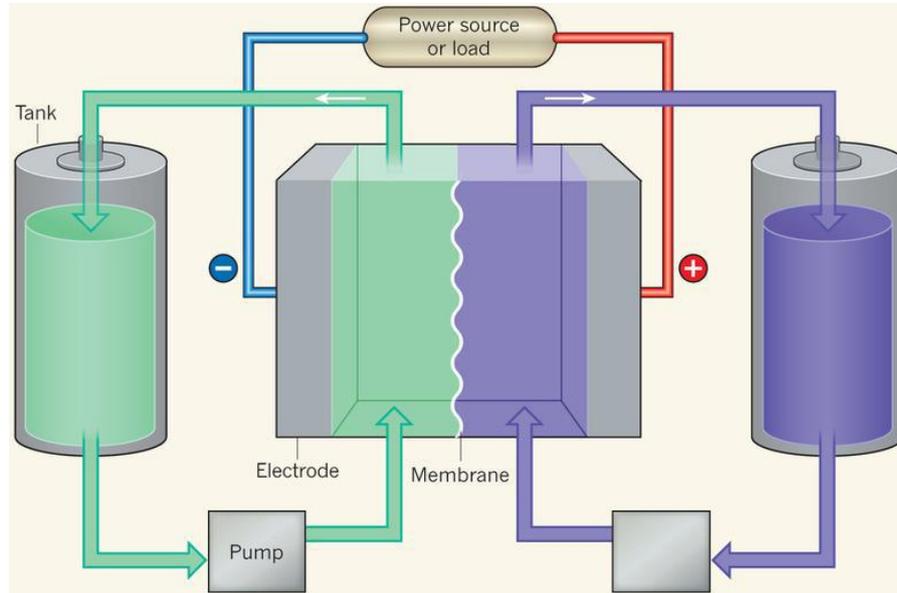


Figura 21. Batería de flujo. [19]

Este tipo de baterías se puede diferenciar en dos tipos principalmente como se muestra en la Figura 22.

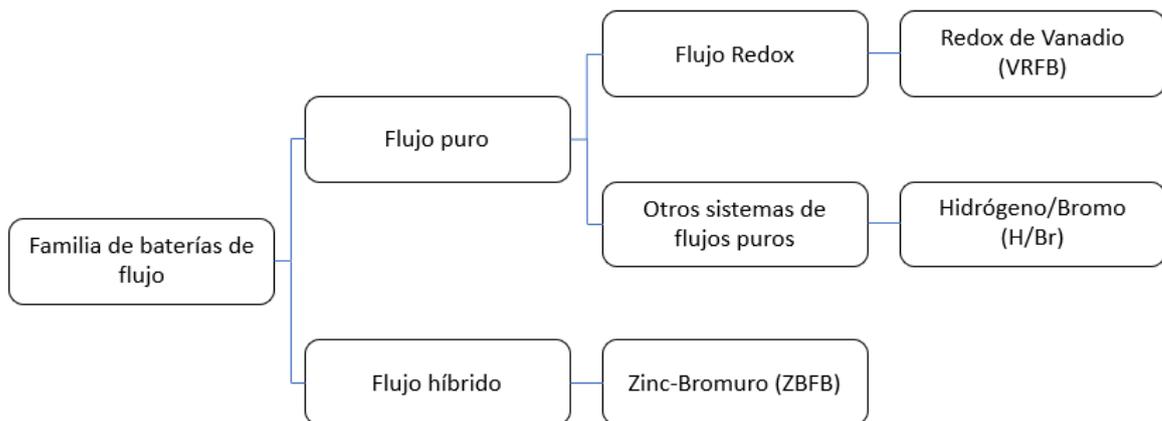


Figura 22. Familia de las baterías de flujo. Adaptado de [1]

- Baterías de flujo redox puro:

Las sustancias electroactivas son pares redox, es decir, compuestos químicos que pueden realizar reducción y oxidación reversiblemente. Estas sustancias se almacenan en el exterior de la unidad de conversión de energía y solo fluyen hacia ella durante la operación. La de vanadio es la más madura y extendida de este tipo. [1, 2]

- Baterías de flujo híbrido:

Las sustancias electroactivas, puede ser una o más, se deposita en el interior de la unidad de conversión de energía, en la superficie del electrodo durante el ciclo de carga y se disuelve en la solución electrolítica durante la descarga. La de Zinc-Bromo es la más madura y extendida de este tipo. [1, 2]

Según estos dos tipos de baterías de flujo, se tratarán las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) y las de flujo de zinc-bromo (ZBFB).

- Batería de flujo redox de vanadio (VRFB).

El funcionamiento de estas baterías se basa en reacciones electroquímicas de reducción y oxidación en la celda de conversión de energía alimentadas por material activo de vanadio iónico desde los depósitos. El electrolito líquido de sales metálicas se bombea a través de un núcleo que consiste en un electrodo positivo y uno negativo que están separados por una membrana selectiva, y los iones se intercambian entre el cátodo y el ánodo. Para el electrolito líquido se utiliza el ácido sulfúrico con sal de vanadio (presentan los pares redox V^{2+}/V^{3+} y V^{5+}/V^{4+}) y, para los electrodos, placas bipolares de grafito. El esquema de funcionamiento de las VRFB se muestra en la Figura 23. [1, 2, 12]

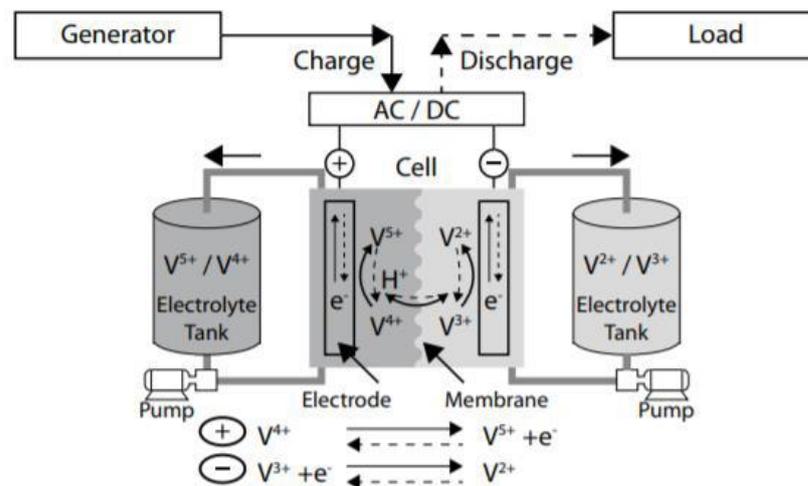


Figura 23. Batería de flujo redox de vanadio (VRFB). [1]

Cuentan con ventajas como su número prácticamente ilimitado de ciclos de carga y descarga (>10.000 ciclos), lo que le otorga una vida útil de alrededor de los 20 años, su escalabilidad, debido a que los términos de potencia y energía se escalan por separado, su elevada tasa de descarga, además de que soporta descargas profundas sin daños e incluso, es capaz de recarga rápida cambiando el electrolito. Por otro lado, como inconvenientes tiene el alto coste del vanadio, los sistemas hidráulicos necesarios son más complejos de escalar, menores voltajes que las baterías de litio-ion y una baja energía específica que limita su uso en aplicaciones no estacionarias. [1, 12]

Las VRFB están teniendo especial desarrollo, concretamente en China, que posee minas de vanadio, y esto se está reflejando en instalaciones de almacenamiento. En concreto, en Dalian, China, se está construyendo, por Rongke Power, la batería más grande del mundo, una VRFB de 200 MW/800 MWh, cuyo propósito es proporcionar energía durante las horas pico de demanda, mejorar la estabilidad de la red y asegurar el suministro en casos de emergencia. [16]



Figura 24. Baterías de flujo redox de vanadio en Dalian. [16]

- Batería de flujo de zinc-bromo (ZBFB).

La batería de zinc-bromo (ZBFB) es la batería de flujo híbrido más conocida. Estas baterías tienen una configuración parecida a las VRFB, pero en este caso los electrodos, en cada lado de la celda, están compuestos por polímeros reforzados con fibra de carbono, ya que los que son metálicos sufrirían corrosión en presencia del bromo. Durante la carga el zinc

se deposita en el ánodo y los iones de bromuro (Br^-) se oxidan a bromo (Br^2) en el cátodo. Para la descarga, el proceso se revierte.

El almacenamiento se basa en las reacciones electroquímicas reversibles de los pares $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ y Br^-/Br^2 y en la transferencia iónica y de corriente originada tras estas reacciones en los electrodos de la celda. [1, 2]

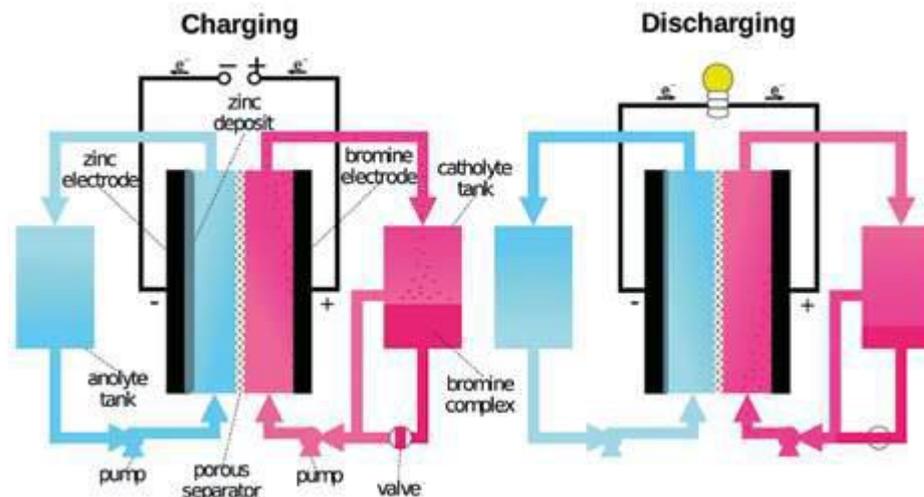


Figura 25. Batería de flujo de zinc-bromuro. [1]

Las ZFBF cuentan con ventajas como un voltaje de celda más alto que las VRFB, capacidad de descarga profunda, que además puede ser, incluso, beneficiosa, a la hora de llevar un mantenimiento correcto de la batería, bajos costes de producción, larga vida útil (~10.000 ciclos) y también tiene la capacidad de ser una tecnología escalable, aunque en menor medida que las VRFB. Como inconvenientes, el término de potencia y el de energía no son completamente independientes a la hora de escalar la batería, tienen un material corrosivo (dendrita de zinc), altas tasas de autodescarga (8-33% por día), además de sistemas hidráulicos complejos de escalar y necesidad de sistemas auxiliares para el control de la circulación y temperatura. [1, 12]

2.4.3.5 Baterías de alta temperatura.

Este tipo de baterías se llaman de alta temperatura debido a que estas se necesitan para conservar el estado líquido de los materiales activos. Cuentan con materiales electroactivos líquidos y un electrolito cerámico sólido que se constituye de β -alúmina ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este

electrolito sólido también realiza las funciones de membrana separadora en ambos electrodos de la batería. Para el ánodo se suele utilizar sodio fundido, a esta batería se le conoce también como “ β de sodio” o “ β alúmina de sodio”. El funcionamiento de la batería se basa en el paso de iones de sodio por la membrana, almacenando o liberando energía.

Hay dos baterías de este tipo principalmente dependiendo de sus electrodos:

- Batería de sodio-azufre (NaS).

Se inventaron en 1966 por la compañía Ford, pero no es hasta la década de 1990 que se comercializan para almacenamiento de energía a gran escala por compañías japonesas. [12]

Las baterías de sodio-azufre (NaS) usan, normalmente, para el cátodo, azufre fundido, como se ve en la Figura 26. [1, 2]

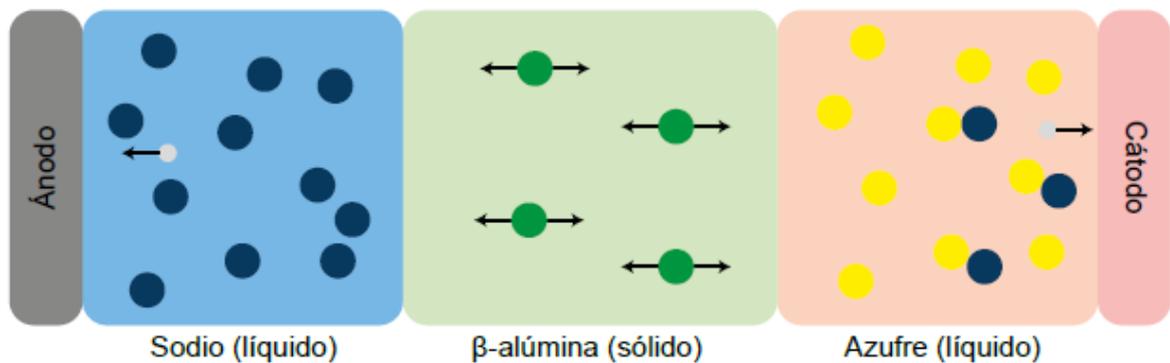


Figura 26. Funcionamiento de una batería NaS. [2]

Estas baterías cuentan con una alta densidad de energía (entre las Li-ion y las de flujo), buen número de ciclos de carga y descarga y coste comparativamente bajo en comparación con otras tecnologías. Por otro lado, las partes negativas son que su coste operativo es relativamente alto, sufren corrosión y las altas temperaturas requeridas (300-350 °C) que limitan su aplicación en ciertos campos, por seguridad. [12, 17]

La batería de sulfuro de sodio operativa más grande del mundo se encuentra en Fukuoka, Japón, instalada en 2016, y cuenta con 50 MW/300 MWh. [18]

- Baterías de cloruro de níquel y sodio (NaNiCl_2).

A este tipo de baterías se les suele denominar ZEBRA, y son parecidas a las NaS. Utiliza para el electrolito cerámico primario el β -alúmina ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) y otro secundario de (NaAlCl_4) para ayudar el paso de sodio por la membrana. La temperatura mínima de funcionamiento es de 157 °C, la cual viene determinada por el punto de fusión del electrolito secundario,

siendo así, más segura que las NaS. Además, sus materiales electroactivos son menos corrosivos. [1, 2]

Estas tienen una buena densidad de energía, unas tasas de autodescarga bajas (<5 %/día), poco mantenimiento y una vida útil aceptable (entre 1.000 y 7.500 ciclos completos). [1, 2]

2.5 Almacenamiento químico.

Los sistemas de almacenamiento químico están basados en la transformación de energía eléctrica en energía de enlaces químicos. Esto se consigue produciendo compuestos químicos a partir de la energía eléctrica y almacenando estos para cuando se requiera, generar energía. [2, 4]

Estos sistemas establecen conexiones entre el sector eléctrico y los sectores del gas, petroquímico y químico. Algunos de los compuestos químicos que se han estado usando son el hidrógeno, hidrocarburos o gasolinas sintéticas y hasta alcoholes como el metanol o el etanol. De todas formas, el hidrógeno se considera la manera más corta y eficiente para el almacenamiento químico de la electricidad, llegando a ser sostenible si procede de energías renovables. [2, 4]

Con la denominación Power-to-X (P2X), se asocian diferentes tecnologías que transforman la energía eléctrica en vectores energéticos, que se pueden combinar, o no, con CO₂ para sintetizar gases y líquidos ricos energéticamente (Power-to-Gas y Power-to-Liquid) para su uso como combustible o mezclarlos con nitrógeno (el hidrógeno) para conseguir amoniaco. Si se vuelve a obtener energía eléctrica, como se muestra en la planta de la Figura 27, se le denominará Power-to-Power (P2P). [4, 10]

El hidrógeno verde juega un papel central en los sistemas de almacenamiento químicos. La condición de vector energético hace que tenga una larga lista de aplicaciones: puede ser reconvertido en energía eléctrica para aplicaciones estacionarias (generación de energía y calor, motores de combustión interna y turbinas, generación de vapor, combustión catalítica y pilas de combustible) o transporte, dando vapor de agua como producto de reacción y aplicaciones industriales o usarlo para convertirlo en otros combustibles. [4]

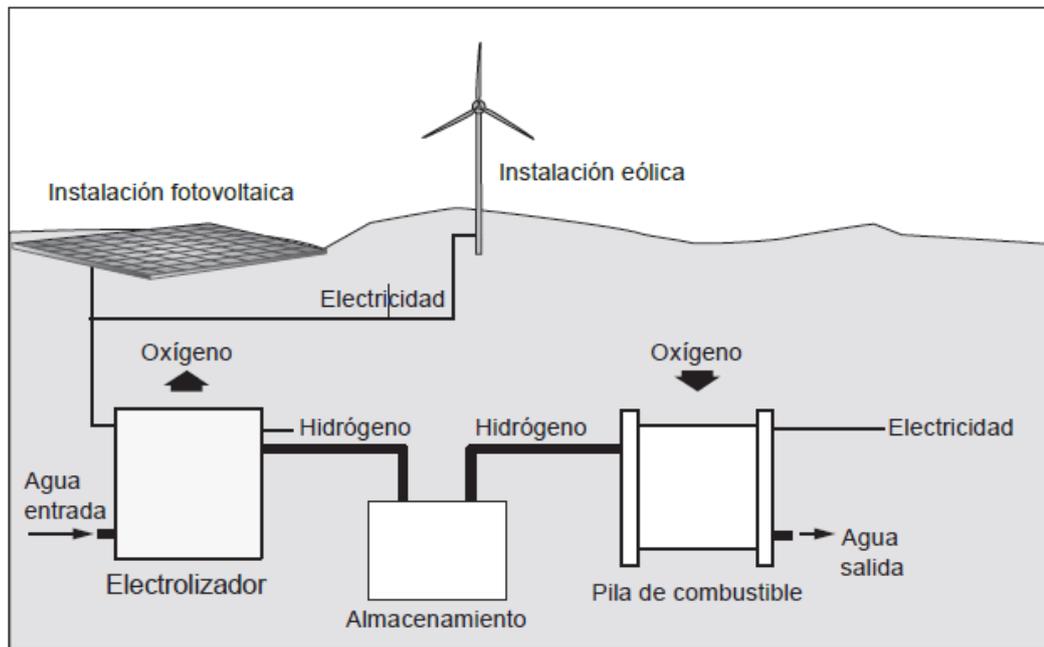


Figura 27. Esquema de una planta de almacenamiento de energía con hidrógeno verde.[2]

Para aumentar la densidad de energía volumétrica y hacer uso de la infraestructura existente, se pueden usar otros vectores energéticos que, a su vez, contienen hidrógeno, dióxido de carbono o nitrógeno como combustibles o para la industria química. Se trata del metano (CH_4), el metanol (CH_3OH), y el amoníaco (NH_3). El amoníaco destaca, ya que ya cuenta con infraestructura propia desarrollada que favorecería su almacenamiento. Una mayor síntesis permitiría obtener combustibles sintéticos como el dimetiléter (DME) o el queroseno. [4]

3 HIDRÓGENO (H_2).

El hidrógeno es el elemento que más abunda en el universo, constituyendo un 75 % de la masa de toda la materia visible en el universo. En la corteza terrestre sigue siendo abundante, pero con el inconveniente de que suele estar enlazado al carbono, al oxígeno o a ambos. [2]

Es el elemento químico con menor peso atómico y su densidad, que depende de la temperatura y la presión a la que está sometido, es muy baja en estado líquido y gaseoso. A presiones atmosféricas, está en estado líquido a temperaturas menores de 20 K (-253 °C) y en estado sólido por debajo de 14 K (-259 °C), como se muestra en la Figura 28. Su relación de expansión, es decir, la diferencia entre el hidrógeno gaseoso y líquido es de 1:848. [2]

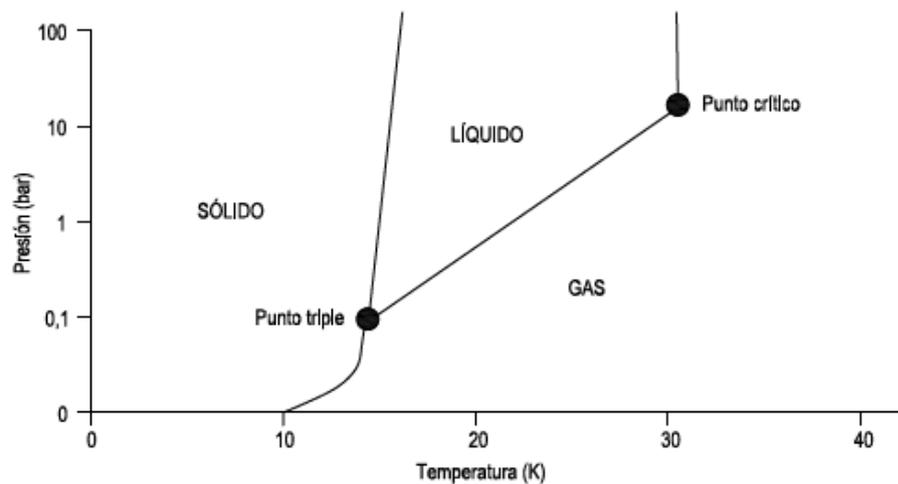


Figura 28. Diagrama de fases del hidrógeno. [2]

La presión es un factor clave para el almacenamiento y en la Figura 29, se comprueba que cuando se somete al hidrógeno a presiones cada vez mayores, el volumen ocupado por el hidrógeno en estado gaseoso y en estado líquido es más parejo. Se hace evidente que se reduce el volumen en su almacenamiento al presurizar el hidrógeno y, de hecho, es lo más habitual, incluso aunque se requiere energía para el proceso. [2]

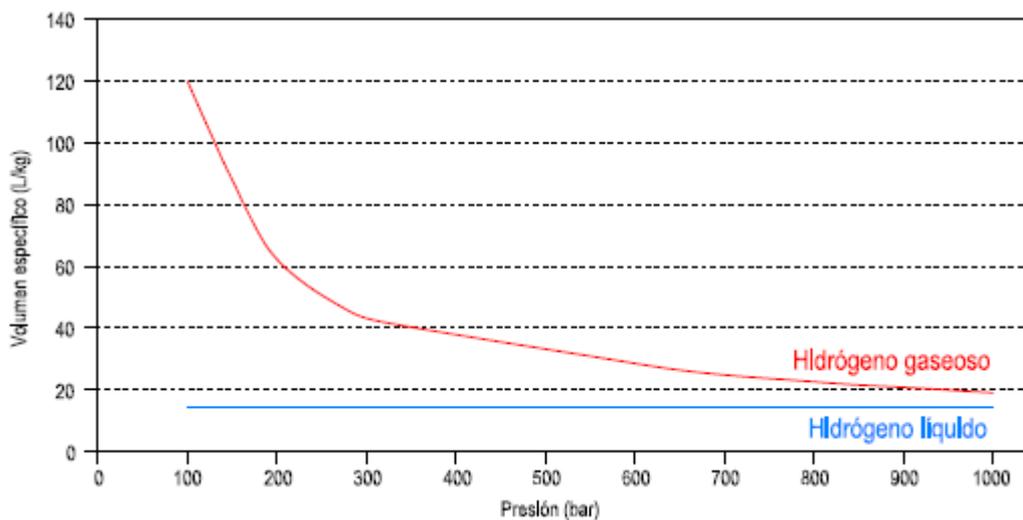


Figura 29. Volumen específico del hidrógeno en estado gaseoso y líquido. [2]

Como el hidrógeno es un vector energético, ya que requiere de energía para ser obtenido y es capaz de almacenar y transportar la energía hasta los puntos de consumo, la cantidad

y calidad dependen del combustible o electricidad que se han usado en su producción. [2, 20]

Al reaccionar con oxígeno, se libera energía y se genera agua. La energía se cuantifica como poder calorífico superior (PCS) o poder calorífico inferior (PCI), siendo este último el que determina la cantidad de energía disponible para la ejecución de un trabajo externo. El hidrógeno gaseoso cuenta con más contenido energético que cualquier otro combustible (mayor PCI), pero al ser también el menos denso conocido, cuenta con una densidad de energía volumétrica muy baja, lo que hace que se requiera de un mayor volumen de almacenaje para una cantidad de hidrógeno que tenga el mismo contenido energético que cualquier hidrocarburo. [2]

El hidrógeno se clasifica, principalmente, según la materia prima y las emisiones de CO₂ que se han generado en su obtención:

- Hidrógeno verde o renovable: el obtenido con electricidad procedente de energías renovables, con materia prima el agua mediante electrólisis. También entraría dentro el hidrógeno obtenido por reformado del biogás o la conversión bioquímica de la biomasa, cuando se cumplan todos los requisitos de sostenibilidad. [20]
- Hidrógeno gris: el obtenido mediante reformado de gas natural u otros hidrocarburos ligeros como metano o gases licuados de petróleo. El 99 % del hidrógeno consumido en España se obtiene así. [20]
- Hidrógeno azul: el obtenido igual que el gris, pero que se le aplican técnicas de captura, uso y almacenamiento de carbono para reducir las emisiones de CO₂ del proceso en torno a un 95 %. [20]

También hay el llamado hidrógeno marrón o negro, que tienen como materia prima el carbón, pero no es fácil de cuantificar su impacto ambiental en los procesos de obtención y consumo. [20]

El hidrógeno se puede utilizar con fines energéticos o en procesos industriales. En las industrias se usa como materia prima, por ejemplo, en la química, para producción de amoníaco (NH₃) o metanol (CH₃OH), en la petroquímica, se usa para eliminar el azufre del petróleo, en la metalúrgica, se usa debido a que puede reducir óxidos metálicos y prevenir la oxidación de los metales y aleaciones, en la aeroespacial, como combustible para cohetes y, en la electrónica, como portador de compuestos traza para capas semiconductoras. [2]

3.1 Producción de hidrógeno.

Se puede producir hidrógeno, en general, a partir de cualquier sustancia en la que aparezca el hidrógeno en su composición, como el agua o hidrocarburos, e incluso materia orgánica, tanto animal como vegetal. [2]

Dentro de los procesos conocidos para producir hidrógeno, se encuentran los procesos fotolíticos, termolíticos, termoquímicos y electrolíticos, que se muestran en la Figura 30. [2]

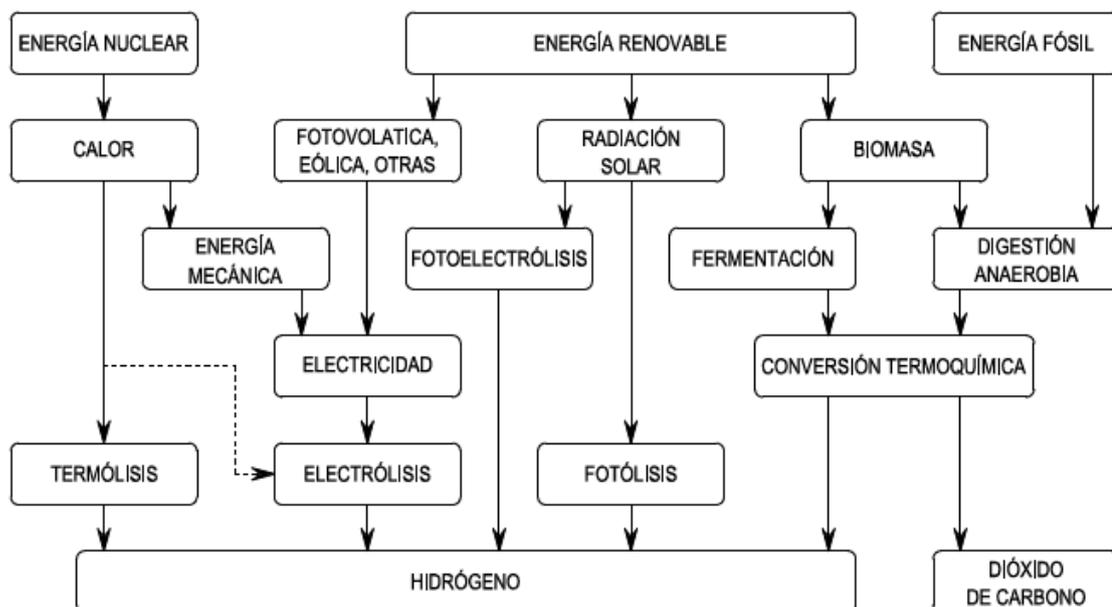


Figura 30. Clasificación de los procesos de producción del hidrógeno. [2]

El 95 % del hidrógeno producido, actualmente en el mundo, viene de combustibles fósiles, siendo el proceso más utilizado, el termoquímico de reformado de hidrocarburos como el gas natural o el metanol, a pesar de su inconveniente de tener unas altas emisiones de CO_2 . El proceso más prometedor para paliar con el inconveniente de las emisiones de CO_2 es el proceso electrolítico, aunque tiene el defecto de que para realizarlo se necesita mucha energía. Este proceso será más o menos de origen renovable dependiendo del origen de la electricidad utilizada en el proceso. [2]

Los otros dos tipos de procesos (termolíticos y fotolíticos) son tecnologías prometedoras, pero que todavía están en fase de desarrollo. [2]

3.1.1 Procesos fotolíticos.

Estos procesos aprovechan la radiación solar para provocar la hidrólisis del agua y, por tanto, tienen un bajo impacto ambiental. Hay dos tipos:

- **Biofotólisis.** Este proceso se caracteriza por tener velocidades bajas para producir comercialmente y unas eficiencias de conversión limitadas. Consiste en aprovechar la luz solar y microorganismos especializados como algas verdes para extraer el hidrógeno del agua, ya que estos microorganismos consumen el agua para generar hidrógeno. [2]
- **Fotoelectrólisis.** Este proceso consiste en la electrólisis del agua debido a una diferencia de potencial causada por la radiación del Sol en los electrodos de material semiconductor. Con este, se reducirían costes y se tendría un rendimiento mejor que con la electrólisis alimentada con fotovoltaica. [2]

3.1.2 Procesos termolíticos.

Este proceso consiste en aportar calor de forma externa para conseguir la disociación de las moléculas de agua. Las temperaturas de operación van desde los 1.000 °C hasta los 2.500 °C y su eficiencia teórica máxima es de alrededor del 50 %. [2]

3.1.3 Procesos termoquímicos.

Estos procesos utilizan la energía de los combustibles para subir la temperatura en el interior del reactor, permitiendo así las reacciones que liberarán el hidrógeno. Los más comunes son el reformado y la gasificación. En estos procesos, se producen emisiones de CO₂. [2]

3.1.3.1 Reformado.

En este proceso se puede utilizar, teóricamente hablando, cualquier hidrocarburo o alcohol, pero los más usados son biogás, bioetanol y gas de síntesis. Consta de cuatro etapas:

1. Se purifica el combustible para evitar el envenenamiento del reformador con azufre, cloro o algunos compuestos metálicos. [2]

2. Un segundo paso en el que se distinguen cuatro tipos de reacciones químicas: [2]
 - Reformado con vapor de agua (SMR, del inglés Steam Methane Reforming).

Se genera un gas de síntesis (H_2 y CO) debido a la reacción en el reactor (reformador) de vapor a alta presión y temperatura con hidrocarburos, habiendo un catalizador de base metálica. Es el método más eficiente (74 %) y utilizado, debido a su coste (1,5 €/kg). [20, 21]

- Oxidación parcial (POX, del inglés Partial Oxidation)

Se genera gas de síntesis debido a una combustión incompleta, con defecto de oxígeno, en el reformador a temperaturas muy altas de entre 1300 °C y 1500 °C, para minimizar la formación de carbono. [20, 21]

- Reformado autotérmico (ATR, del inglés Autothermal Reforming)

El ATR es la combinación del SMR y del POX, donde la POX se utiliza para producir calor y el SMR para aumentar la producción de hidrógeno. Este proceso funciona correctamente cuando la relación de oxígeno y combustible se controla dentro de un lapso de tiempo para prevenir la formación de coque y también para controlar la temperatura de reacción y la composición del gas. Tiene una menor eficiencia que el proceso de SMR. [20, 21]

- Reformado por descomposición térmica.

En los reformadores se usa calor para realizar la descomposición de los combustibles y generar hidrógeno de alta pureza (<95 %) y carbono sólido. [2]

3. Purificación primaria del reformado convirtiendo el CO en CO₂. [2]
4. Purificación secundaria del reformado para reducir todavía más el contenido en CO. [2]

Como ventajas, con combustibles fósiles, se pueden comentar que utilizan las infraestructuras existentes, se reduce la necesidad de transportar y almacenar hidrógeno, no necesitan gran cantidad de energía y llega a ser más económico que otros procesos. Como desventajas, los reformadores son caros y complejos, sufren tiempos de calentamiento largos y sufre pérdidas en la conversión energética. Además de las emisiones de CO, CO₂ y óxidos nitrosos. [2]

3.1.3.2 Gasificación.

Este proceso ocurre a una temperatura alta (por encima de los 700 °C), motivo por el cual la biomasa puede convertirse en un gas. Las partículas sufren oxidación parcial produciendo gas y carbón. H₂, CO, CO₂ y CH₄ se producen a partir de la reducción de carbón, dependiendo la proporción de estos de la composición y condiciones del proceso. Las emisiones de CO₂ dependen de si el combustible de alimentación es de origen renovable o no. El objetivo principal de la gasificación es obtener productos gaseosos. [2, 21]

Las limitaciones de la gasificación son la baja eficiencia térmica y que la humedad contenida debe ser vaporizada. [21]

Hay tres tipos de gasificadores, los de lecho fijo, los de lecho fluidizado y el gasificador indirecto, que se utiliza para la gasificación de la biomasa. [21]

3.1.4 Procesos electrolíticos.

La electrólisis es un método para separar elementos aplicando una corriente directa a un material compuesto. Con la electrólisis del agua se puede descomponer en hidrógeno y oxígeno. [22]

La fuente de alimentación de corriente continua está conectada a dos electrodos separados por el electrolito. El cátodo (carga negativa), el ánodo (carga positiva) y el electrolito forman la célula de electrólisis. El transportador de carga cierra el circuito entre ánodo y cátodo y, junto con el electrolito, caracteriza diferentes formas de electrolizadores. El electrolito puede estar en diferentes estados y ser de distintos materiales, estando formado por iones de hidrógeno o hidroxilo, siendo el más común el hidróxido de potasio alcalino (KOH), como se muestra en la Figura 31, y se utiliza para distinguir entre los tipos existentes. En todos los electrolizadores, el hidrógeno se descarga en el cátodo y el oxígeno se descarga en el ánodo. [22]

La reacción global es: [2]

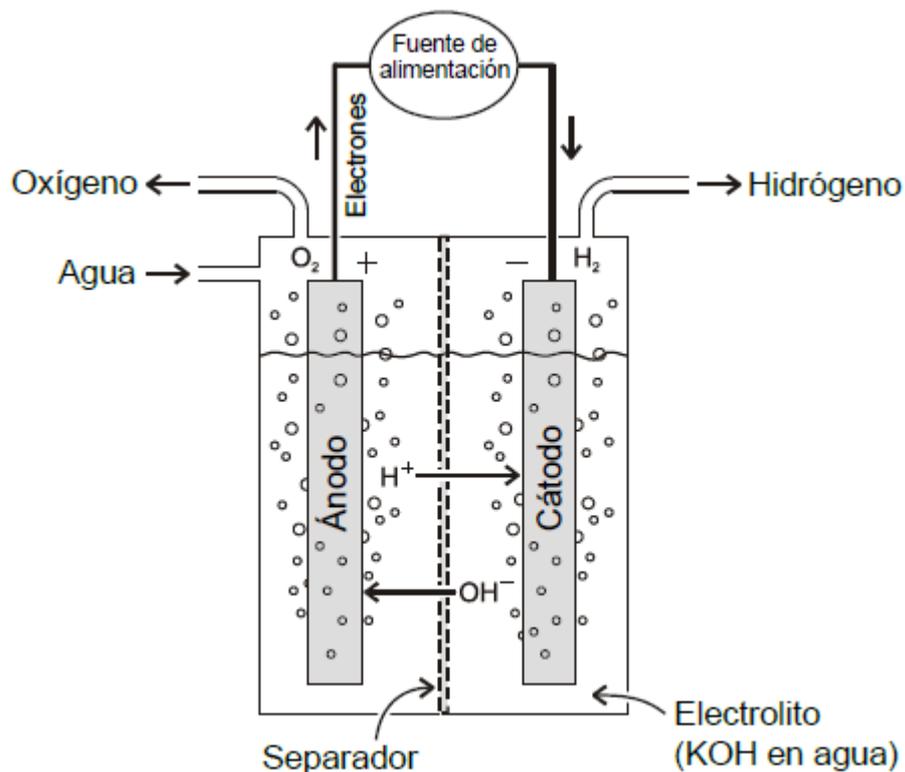


Figura 31. Esquema de una celda electrolítica. [2]

Los electrolizadores que solo usan energía eléctrica como energía de entrada, sin calor externo, la eficiencia en la producción de hidrógeno disminuye con la tensión de celda, mientras que, si aumenta la tensión, aumenta la producción. Para aumentar la tensión de trabajo, las celdas de las pilas electrolíticas se suelen conectar en serie. [2, 22]

El electrolizador está formado por pilas de electrólisis de hasta más de 100 celdas electrolíticas, pudiendo conectarse, estas, en paralelo, y el balance de planta (BOP), que incluye otros sistemas como el inversor CA/CC, el tratamiento de agua (desionizador) y el almacenamiento. Es una tecnología muy escalable, con el inconveniente de que se limita los efectos de las economías de escala, debido a que independientemente del tamaño, grande o pequeño, los electrolizadores se basan en celdas y pilas de igual tamaño. [22]

La electrólisis está ganando más y más interés gracias a la reducción de la electricidad renovable, en particular la proveniente de la fotovoltaica y el viento. La eficiencia de los electrolizadores está entre 60 % y 81 %, dependiendo de la tecnología. Se necesitan 9 litros de agua para producir 1 kg de H₂, obteniéndose como subproducto 8 kg de O₂. Esto puede llegar a ser un problema si se pretende producir enormes cantidades de hidrógeno verde, ya que se requerirá una gran cantidad de agua y de electricidad. [23]

Existen tres tipos principales de electrolizadores, a día de hoy, el alcalino, el de membrana de intercambio de protones o de membrana polimérica y el de óxido sólido. [23]

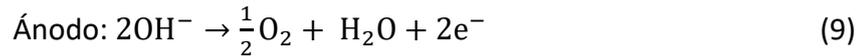
3.1.4.1 Tipos de electrolizadores.

- Electrolizador alcalino (AEC, del inglés Alkaline Electrolyzer Cell)

Tecnología madura y comercial, usada desde la década de 1920 para producir hidrógeno en industrias de fertilizantes. Los electrolizadores alcalinos son actualmente la forma más económica de producir hidrógeno a partir de la electricidad, si el hidrógeno se produce en grandes cantidades y a altas cargas. [22, 23]

En los electrolizadores alcalinos, como el que se muestra en la Figura 31, el electrolito es una solución de hidróxido de potasio (KOH), el cual se considera un líquido muy corrosivo. El agua se divide en el cátodo en iones de hidrógeno (H⁺) e hidróxido (OH⁻). Los iones hidróxido pasan a través de una membrana hasta el ánodo donde se oxidan al oxígeno y al agua. [22]

Las semirreacciones son las siguientes: [2]



El equilibrio de planta es complejo, ya que el electrolito líquido tiene que circular y regenerarse periódicamente. Por otro lado, muestran eficiencias desde el 65 al 82 %. La carga mínima no debe ser menor del 20 % de la capacidad. Estos electrolizadores pertenecen al grupo de electrólisis de baja temperatura, entre 70 y 90 °C. [22]

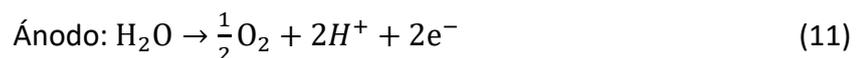
Los electrolizadores alcalinos se utilizan actualmente a escala industrial principalmente para producir fertilizantes a partir de electricidad barata. La vida útil (hasta 90.000 horas) permite que se usen para aplicaciones comerciales. Las capacidades máximas de la pila son de alrededor de 2,7 MW de producción de hidrógeno, con tamaños de planta de hasta 150 MW. La pureza del hidrógeno producido es muy alta y directamente adecuada para su uso en pilas de combustible de intercambio de protones. [22]

- Electrolizador de membrana de intercambio de protones (PEMEC, del inglés Proton Exchange Membrane Electrolyzer Cell)

Estos sistemas fueron introducidos por primera vez en la década de 1960 por General Electric para superar algunos de los inconvenientes operativos de los electrolizadores alcalinos. [23]

En los PEM, el electrolito es una membrana polimérica que sólo es permeable para iones de hidrógeno. Los electrodos suelen ser de carbono o grafito, recubiertos por catalizadores de platino con iridio, rutenio o rodio. El agua se divide en oxígeno, iones de hidrógeno y dos electrones en el ánodo. Los iones de hidrógeno viajan a través de la membrana y, junto con dos electrones, forman hidrógeno en el cátodo. [2, 22]

Las semirreacciones son las siguientes: [2]



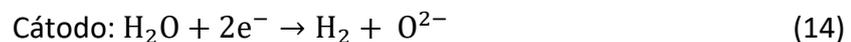
Estos años, uno de los mayores problemas de los electrolizadores PEM está siendo la vida útil de las pilas electrolíticas, que se encuentran entre 20.000 y 60.000 horas, que contando con 6.500 h de operación al año (75 %), se traduciría a una vida útil de entre 3 y 9 años. La

vida útil se está mejorando últimamente, así como otras propiedades para poder competir con los electrolizadores alcalinos. Los PEM operan a temperaturas bajas, al igual que los alcalinos, entre 70 y 90 °C, con rendimiento entre 65 y 80 %. [2, 22]

- Electrolizador de óxido sólido (SOEC, del inglés Solid Oxide Electrolyzer Cell)

Los SOEC son la tecnología de electrólisis menos desarrollada. El electrolito es una membrana cerámica sólida. En el cátodo, el agua se divide en iones de hidrógeno y oxígeno. Los iones de oxígeno viajan del cátodo al ánodo para cerrar el circuito y finalmente, los iones de oxígeno reaccionan al oxígeno en el ánodo. [22, 23]

Las semirreacciones son las siguientes: [2]



Operan a altas temperaturas (entre 700 y 900 °C) y tienen una alta eficiencia eléctrica, y muestran eficiencias globales del 85 % en el laboratorio. Necesitan un aporte externo de calor, ya que utilizan vapor en la electrólisis. El calor residual del proceso de síntesis, si el hidrógeno producido se utilizase para producir hidrocarburos sintéticos (Power-to-liquid y Power-to-gas), se puede recuperar para producir vapor para una mayor electrólisis de SOEC. Las plantas nucleares, solares térmicas o geotérmicas pueden ser fuentes de calor para una electrólisis de alta temperatura. [22, 23]

Los electrolizadores SOEC son los únicos que pueden operar de forma inversa como pilas de combustible, lo que permite su uso en aplicaciones de equilibrado de la red, en combinación con instalaciones de almacenamiento de hidrógeno. El reto principal de estos electrolizadores es abordar la degradación de los materiales debido a las altas temperaturas de operación. [23]

- Electrolizadores de membrana de intercambio aniónico (AEMEC, del inglés Anion Exchange Membrane Electrolyzer Cell)

Los AEMEC son electrolizadores parecidos a los alcalinos, pero que incorporan un electrolito, con similitudes a los de la PEM, de membrana de intercambio aniónico. Son más baratos que los PEM, por los materiales utilizados y porque la electrólisis resulta más

barata, además, son muy estables para la producción del hidrógeno. Los AEMEC están en fase de investigación y no se encuentran comercialmente disponibles. [20]

La siguiente Tabla 4 muestra una comparativa entre las tecnologías de producción de H₂.

Tecnología	Potencia	Eficiencia	Inversión	Vida útil	Estado
Reformador de metano a vapor (Gran escala)	150-300 MW	70-85 %	340-500 €/kW	30 años	Madura
Reformador de metano a vapor (Pequeña escala)	0.15-15 MW	Alrededor de 51 %	2500-4300 €/kW	15 años	Demostración
Electrolizador alcalino	Hasta 150 MW	65-82 % (HHV*)	700-1300 €/kW	60.000 90.000 horas	Madura
PEMEC	Hasta 150 kW (Pilas) MW (Sistema)	65-80 % (HHV*)	1300-3300 €/kW	20.000 60.000 horas	Comercio temprano
SOEC	Escala de laboratorio	85-90 % (HHV*)	—	Alrededor de 1000 h	Investigación y desarrollo

Tabla 4. Características de las tecnologías de electrolizadores. Adaptado de [22]

*HHV – Valor de alta temperatura (del inglés, Higher Heating Value)

3.2 Almacenamiento de hidrógeno.

El almacenamiento de hidrógeno se puede realizar en grandes cantidades de energía baja en carbono y durante largos periodos de tiempo o para almacenar energía baja en carbono

bajo requisitos de espacio y peso restringidos. Esto es una característica clave para la elección de este vector energético. [22]

El almacenamiento de hidrógeno proporciona un mejor rendimiento respecto a la densidad de energía que otras tecnologías como CAES, PHS o baterías. Si bien su energía específica (energía/peso) es muy buena, su densidad de energía volumétrica es muy baja, por lo que es necesario aumentarla, mediante compresión del hidrógeno gaseoso, mediante licuefacción del hidrógeno u otras opciones que se verán a continuación, para así, transportarlo y almacenarlo de manera más eficiente y económica. [22]

De cualquier modo, se debe tener presente que el hidrógeno es el gas menos denso y su punto de ebullición es muy bajo, solo estando por debajo del helio, y que esto dificulta en gran medida su almacenamiento. [2]

Por estos motivos, los materiales que se deben usar no pueden tener una fuerte interacción o reacción con el hidrógeno. [23]

3.2.1 Almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado.

Es el método más utilizado de almacenamiento de hidrógeno en la actualidad, a pesar de que se necesita un consumo energético importante, que dependerá del nivel de presión deseado. [2, 22]

El almacenamiento de H₂ gaseoso presurizado necesita de compresores. La compresión será variable y, además de depender directamente de la presión final requerida, también dependerá del tipo de transformación y de la tecnología que se use. Los compresores pueden ofrecer distintos rangos de niveles de presión según el uso del hidrógeno, de 2 a 18 MPa para almacenamiento bajo tierra, sobre 35 a 50 MPa para transporte gaseoso en camiones y hasta 70 MPa para almacenamiento a bordo en celdas de combustible de vehículos eléctricos (FCEV, del inglés Fuel Cell Electric Vehicle). [22]

Los gases se pueden comprimir usando un desplazamiento positivo o con principios dinámicos. Los primeros alcanzan altos niveles de presión a bajos caudales y luego, los turbocompresores, al revés, consiguen una compresión menor, pero son capaces de trabajar con caudales mayores. En las aplicaciones del hidrógeno, es importante no contaminar este con aceites de lubricación, por tanto, no se debe usar aceite de refrigeración en ellos para reducir el calentamiento en el proceso de compresión, lo que hace que estos compresores muestren menores eficiencias y mayores costes. En la Tabla 5, se comparan los compresores de 18 y 70 MPa. [22]

Una tecnología nueva es el compresor iónico que usa una columna de líquido iónico, en lugar de un pistón de metal para comprimir el gas hidrógeno. [22]

Tecnología	Potencia	Eficiencia	Inversión	Vida útil	Estado
Compresor 18 MPa	-	88-95 %	~60 €/Kw _{H2}	20 años	Madura
Compresor 70 MPa	-	80-91 %	170-340 €/Kw _{H2}	20 años	Comercial desde hace relativamente poco

Tabla 5. Características de los compresores. Adaptado de [22]

Después de pasar la etapa de compresión, se almacena en tanques cilíndricos como los del gas natural comprimido. Suelen fabricarse con materiales compuestos de fibra de vidrio, fibras de carbono y aluminio. Actualmente, el hidrógeno comprimido se puede almacenar en cuatro tipos diferentes de depósitos, como se muestra en la Figura 32 y se clasifican según la Tabla 6. [21]

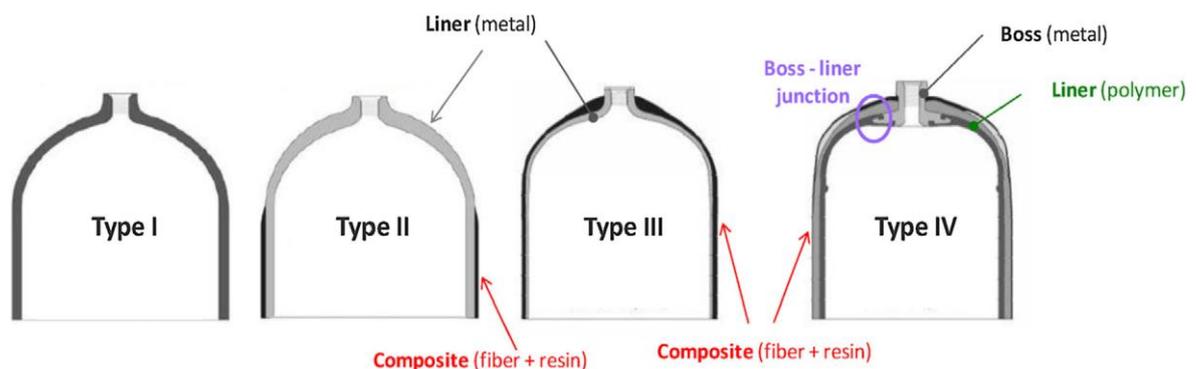


Figura 32. Tipos de tanques para hidrógeno gaseoso presurizado. [21]

Tipo	Descripción	Peso/Capacidad (kg/L)	Presión (bar)
Tipo 1	Depósito cilíndrico de acero o aluminio.	1-1,5	200
Tipo 2	Depósito metálico inoxidable parcialmente embobinado con fibra de carbono.	0,65-1,30	350
Tipo 3	Depósito metálico inoxidable parcialmente embobinado con fibra de carbono.	0,30-0,45	350
Tipo 4	Depósito de polímero totalmente embobinado con fibra de carbono.	0,30-0,45	700

Tabla 6. Características de los tipos de tanques para hidrógeno gaseoso presurizado. [2]

El depósito tipo 1, se utiliza, principalmente, para aplicaciones industriales con presiones de 20 a 30 MPa. Su limitación es que solo puede almacenar el 1 % en peso de H₂. El tipo 2, está recubierto con un compuesto de fibra de resina. Y el tipo 3 y 4, basados en materiales compuestos de plástico o de fibras de carbono incrustadas en la matriz del polímero. La diferencia entre el tipo 3 y el 4 es la resistencia mecánica, la cual más del 5 % es aportada por el revestimiento que suele ser metálico para el tipo 3, y para el tipo 4, este revestimiento es principalmente de polímero y rara vez es un metal extremadamente fino. Para poner en perspectiva los distintos tipos, en términos generales, un depósito de 100 l del tipo 1 pesa 100 kg, del tipo 2 pesa 65 kg y del tipo 3 pesa sobre 30 kg, por esto son estos últimos los más utilizados en aplicaciones móviles. [2, 21]

Para un almacenamiento mayor, a gran escala, hay otras opciones bajo tierra:

- Las cavernas salinas muestran la estanqueidad requerida y no tienen reacciones in situ con microorganismos, restos de hidrocarburos u otros elementos químicos. [22]
- Los yacimientos de petróleo y gas agotados tienen parámetros geológicos ya conocidos, estanqueidad probada y las costosas perforaciones ya están realizadas. Se pueden provocar reacciones debido al azufre e hidrocarburos que contaminen el hidrógeno gaseoso. [22]

- Las formaciones acuíferas muestran el mayor potencial de capacidad, pero son la opción menos madura debido a la poca explotación hasta el momento. Puede haber reacciones in situ. Debido a las grandes profundidades se necesita de un gas colchón que hace que disminuya la capacidad neta del almacenamiento. [22]

3.2.2 Almacenamiento de hidrógeno líquido.

El almacenamiento de hidrógeno líquido es otra técnica convencional y avanzada, que se lleva a cabo con la licuefacción del hidrógeno a temperaturas de -253 °C . Esto permite reducir su volumen más que con la compresión y presenta tanto una densidad gravimétrica como energética mejor que la del hidrógeno gaseoso. Con esto se superarían muchos de los problemas de peso y tamaño del almacenamiento de hidrógeno comprimido. Este proceso es muy intensivo energéticamente y requiere cierto tiempo, perdiendo un 40 % de contenido energético en el camino, mientras que el hidrógeno gaseoso presurizado solo pierde un 10 %. Para optimizar energéticamente el proceso de licuefacción, la mejor solución es almacenar y usar el H_2 en estado líquido. [2, 21]

Las licuadoras actuales van desde los 15 a los 80 MW de potencia con un rendimiento aproximado del 70 %. Cuentan con una vida útil de 30 años y son una tecnología madura y comercial con un rango de precios desde los 760 a los 1700 €/kW. [22]

Para alcanzar una temperatura de -253 °C , los depósitos deben estar eficientemente aislados, lo que se consigue con una capa protectora externa y un recipiente de presión interior. Este aislamiento es necesario para evitar la evaporación del hidrógeno a causa de las transferencias de calor, que, a su vez, hace que aumente la presión del recipiente. [2]

Aunque estos sistemas eliminen el riesgo de altas presiones, tiene otros respecto a las temperaturas criogénicas, ya sean lesiones por contacto con H_2 líquido o vapores, además de que hay mayor riesgo de incendio o explosión si el aislamiento del sistema no es suficientemente bueno. [2]

Las ventajas principales son la reducción de presión de operación y volumen de almacenamiento, respecto con el almacenamiento del hidrógeno gaseoso presurizado. [2, 21]

Otro método que combina las propiedades del hidrógeno gaseoso presurizado y las del hidrógeno criogénico es el del almacenamiento crio-comprimido. Se minimiza la temperatura de ebullición del hidrógeno y se mantiene una alta densidad energética. El depósito debe ser capaz de almacenar hidrógeno a temperatura criogénica (-253 °C) y a alta presión (30 MPa). [21]

3.2.3 Almacenamiento de hidrógeno sólido.

El almacenamiento de hidrógeno sólido se refiere al almacenamiento de hidrógeno en compuestos sólidos en los que este forme parte de su composición molecular mediante reacción y/o adsorción. [2]

3.2.3.1 Hidruros metálicos.

Se basan en la capacidad de adsorción y desorción de los hidruros metálicos, como se muestra en la Figura 33, ya sea a temperatura ambiente o mediante calentamiento del depósito. Esto es debido a que algunos metales a alta presión adsorben hidrógeno y cuando se calientan, lo liberan. [2, 21]

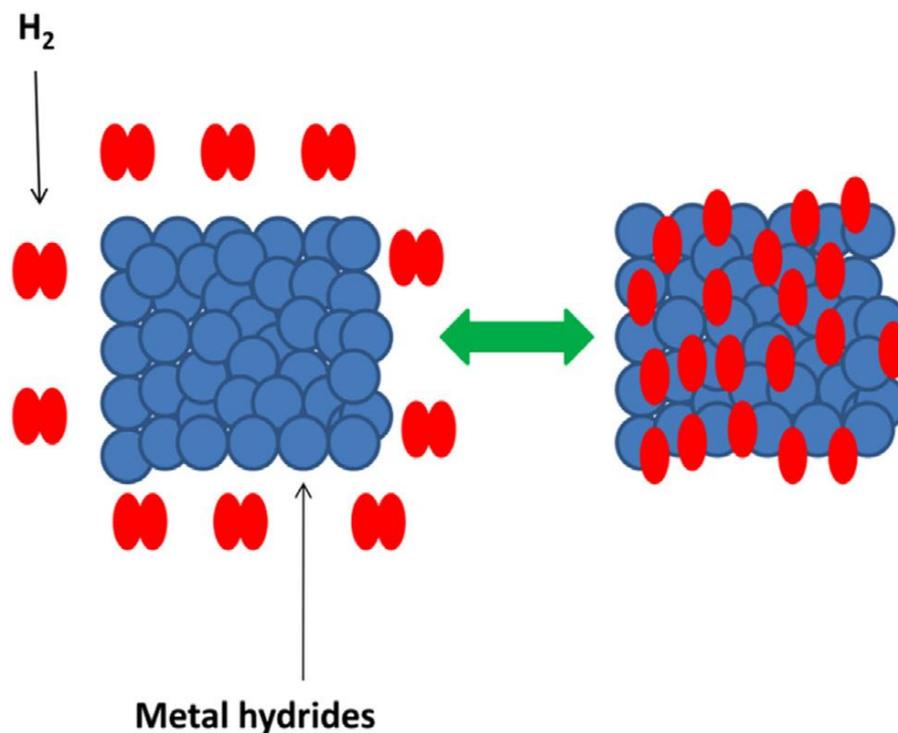


Figura 33. Adsorción y desorción de hidrógeno en los hidruros metálicos. [21]

En cuanto a los requisitos que tienen que cumplir los metales, el proceso de formación de hidruros tiene que ser reversible, soportar gran cantidad de ciclos de carga/descarga, ser estable frente al oxígeno y la humedad. Estos requisitos se cumplen, normalmente, con aleaciones metálicas de magnesio, níquel, hierro y titanio. [2]

Se clasifican según si la temperatura de desorción es alta o baja, generalmente. Los de alta son más baratos y tienen una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Por el contrario, se necesitan mayores consumos térmicos para liberar calor. Los de baja temperatura pueden tener pérdidas por escapes de hidrógeno, debido a esto, deben de ser presurizados, lo que hace que el proceso sea más complicado. Se pueden combinar hidruros metálicos de baja y alta temperatura para corregir los problemas de cada tipo. [2]

El peso es otro de los inconvenientes, ya que los hidruros metálicos cuentan normalmente solo con un 8 % de hidrógeno en peso, lo que hace que el sistema sea pesado y más caro. [2]

El método más avanzado comercialmente de los hidruros metálicos de baja temperatura utiliza hidróxido de sodio (NaOH). Se aporta calor para la adsorción del hidrógeno y el NaOH libera oxígeno, luego el NaOH se peletiza y se sumerge en agua y se produce el hidrógeno, como se muestra en la ecuación 15: [2]



3.2.3.2 Hidruros no metálicos.

El inconveniente del peso del depósito en el almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos se ha intentado resolver con otros elementos químicos que fuesen más ligeros y que se enlacen al hidrógeno, en forma de enlaces iónicos o covalentes. Se consigue un mayor almacenamiento, pero a cambio no siempre son reversibles, lo que complica el ciclo de carga y descarga. [2]

Algunos de estos materiales son el tetrahidroaluminato de sodio (NaAlH₄), la reacción entre el hidruro de litio (LiH) y la amida de litio (LiNH₂), compuestos de boro y el hidruro mixto de litio y berilio (Li₃Be₂H₇). [2]

3.2.3.3 Estructuras porosas.

Las estructuras porosas son una forma menos desarrollada de almacenamiento de hidrógeno. Se basan en nanotubos de carbono, carbón activo y nanofibras de grafito que son conocidos como adsorbentes de gases, como se muestra en la Figura 34, en este caso el hidrógeno, y tienen la capacidad de formarse como un polvo muy fino con una estructura

muy porosa y la existencia de interacciones particulares entre los átomos de carbono y las correspondientes moléculas de gas. [2, 21]

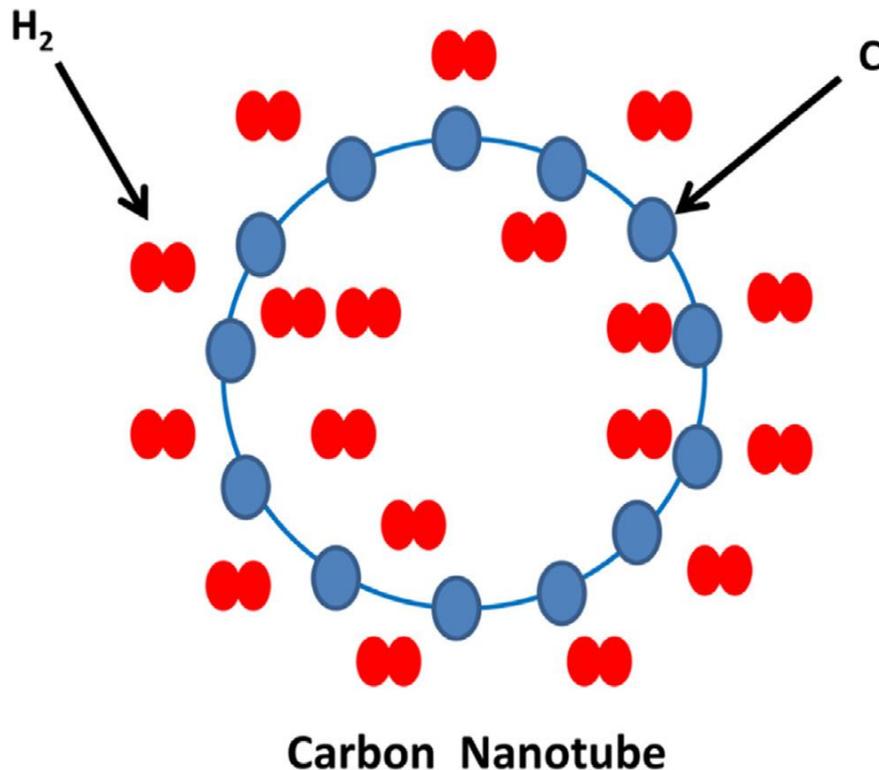


Figura 34. Adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono. [21]

3.2.4 Portadores de hidrógeno como amoníaco o líquidos orgánicos (LOHC, del inglés Liquid Organic Hydrogen Carrier).

Se basan en la capacidad del hidrógeno para transformarse en una sustancia líquida que se pueda transportar por las redes de suministro actuales, como el metanol, el octano, el amoníaco o los derivados amónicos y los líquidos orgánicos. El amoníaco destaca en esta lista debido a que no contiene carbono y ya tiene disponible una infraestructura propia. [20]

Convertir hidrógeno en amoníaco supone una energía equivalente entre el 7 % y el 18 % de la energía contenida en el hidrógeno, dependiendo del tamaño y la localización del sistema. Una pérdida de energía similar se produce si se necesita transformar el amoníaco de nuevo en hidrógeno de alta pureza para su uso. [23]

Los LOHC tienen propiedades similares al aceite crudo y su ventaja es que pueden ser transportados como líquidos sin necesidad de refrigeración. Por otro lado, tienen un coste

energético en las transformaciones que equivalen entre un 35 % a un 40 % de la energía contenida en el hidrógeno, además pueden ser muy costosos. [23]

3.2.5 Comparativa entre métodos de almacenamiento del hidrógeno.

Para comparar los distintos métodos de almacenamiento de hidrógeno no es suficiente con cuantificar la cantidad de hidrógeno almacenado, sino que se debe considerar la masa de hidrógeno almacenado dividido entre la suma de la masa del hidrógeno del material que lo almacena, la masa del material que lo almacena y la masa del depósito. La capacidad volumétrica, es decir, el hidrógeno almacenado por unidad de volumen del sistema es más importante en aplicaciones móviles. Como se muestra en la Figura 35, el almacenamiento de hidrógeno líquido tiene la mejor capacidad volumétrica. [2]

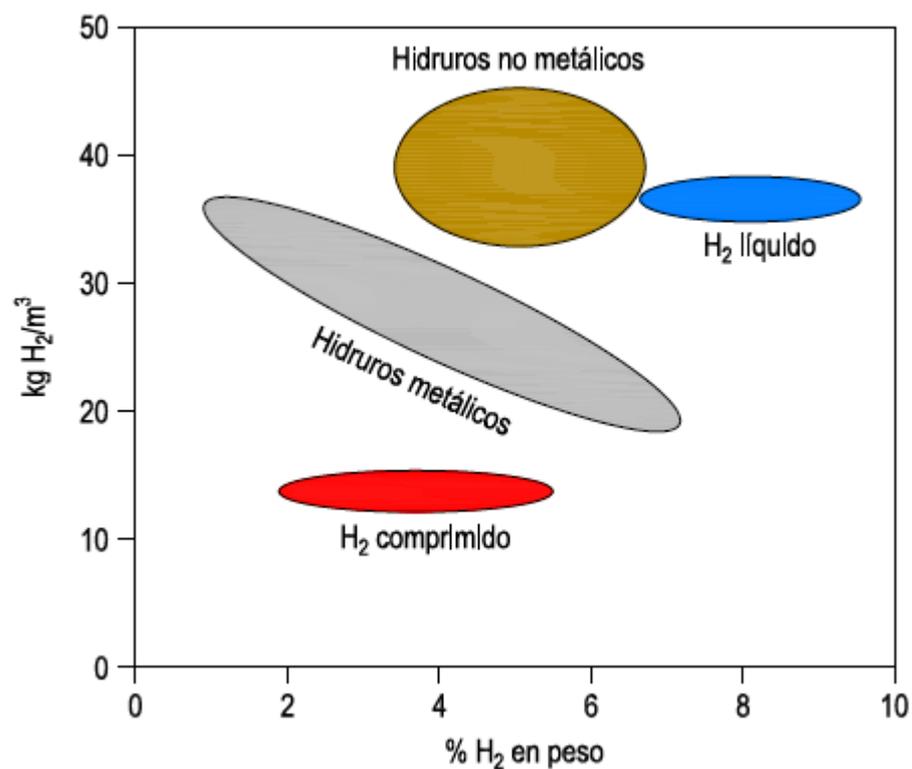


Figura 35. Capacidad volumétrica y gravimétrica de distintos tipos de almacenamiento de hidrógeno. [2]

El sistema ideal debería de contar con valores altos de densidad y ser reversible completamente, además de económico y seguro. Otras cosas a tener en cuenta son el

tiempo de llenado y vaciado, la temperatura y/o presión, la eficiencia energética, pérdidas, etc. [2]

La Tabla 7 muestra las distintas características de las tecnologías de almacenamiento de H₂.

Tecnología	Potencia	Eficiencia	Inversión	Vida útil	Estado
Tanque de almacenamiento para FCEV on-board, 70 MPa	De 5 a 6 kg H ₂	Cerca del 100 % (Sin compresión)	28-14 €/kWh (producción de 10.000 y 500.000 uds/año)	15 años	Comercio temprano
Pressurised tank	0,1-10 MWh	Cerca del 100 % (Sin compresión)	5.000-8.500 €/MWh	20 años	Madura
Almacenamiento bajo tierra	GWh a TWh	90-95 % incluyendo compresión	~7 €/kWh	30 años	En desarrollo
Almacenamiento de H ₂ líquido	0,1-100 GWh	60-70 % Corriente de ebullición: 0,3 % de pérdidas por día	680-8.500 €/MWh	20 años	Madura

Tabla 7. Características de las distintas tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Adaptado de [22]

3.3 Transporte y distribución del hidrógeno.

La baja densidad energética del hidrógeno puede llegar a provocar que su transporte de largas distancias sea bastante caro. Hay varias posibilidades para llevar a cabo este transporte como el uso de la red existente de gas natural o la realización de una nueva infraestructura con redes de tuberías y barcos especializados. [23]

3.3.1 Mezcla del hidrógeno en redes de gas natural existentes.

La mezcla de hidrógeno en la infraestructura de gas natural existente evitaría los importantes costes de capital que conlleva el desarrollo de nuevas infraestructuras de transporte y distribución. Aunque esto pueda llevar a que el coste de suministro de gas natural aumente para los consumidores, se conseguiría una reducción de las emisiones de CO₂. [23]

Algunos de los desafíos de la mezcla de hidrógeno son:

- La densidad energética del hidrógeno es aproximadamente un tercio de la del gas natural, por lo que una mezcla reduciría el contenido energético del gas suministrado. Una mezcla del 3 % de hidrógeno en un gasoducto de gas natural, reduciría la energía en un 2 % aproximadamente. [23]
- El hidrógeno arde mucho más rápido que el metano, lo que aumentaría el riesgo de propagación de las llamas y se necesitarían nuevos detectores de llama para las relaciones de mezcla elevadas. [23]
- La variabilidad en el volumen de hidrógeno mezclado en el flujo de gas natural tendría un efecto adverso en el funcionamiento de algunos equipos. Podrían afectar también a la calidad de productos de algunos procesos industriales. [23]
- El límite superior de la mezcla de hidrógeno en la red depende de los equipos conectados a ella y habría que evaluarlo caso por caso. El componente con la menor tolerancia definirá la tolerancia de la red global. [23]

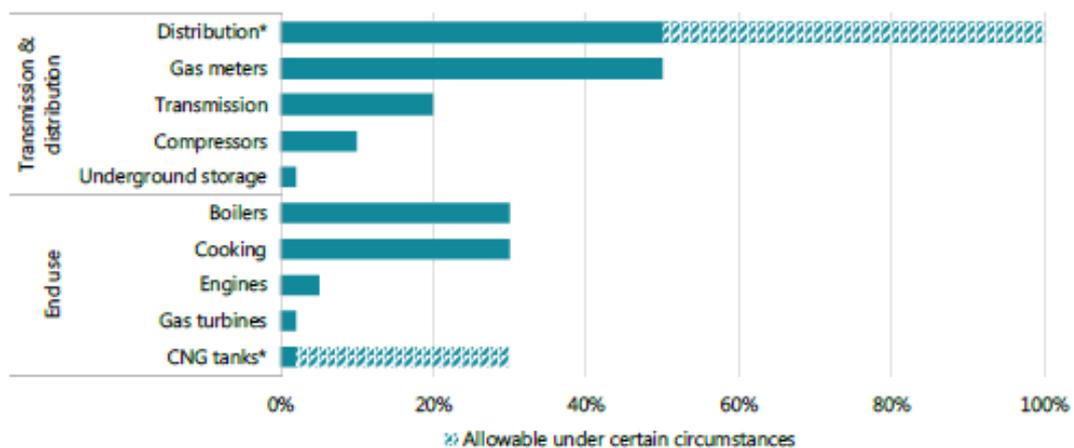


Figura 36. Gráfica de la tolerancia de algunos elementos de la red de gas natural con mezcla de hidrógeno. [23]

En la Figura 36 se muestra la tolerancia que tienen algunos elementos de la red de gas natural con respecto a la mezcla con hidrógeno, donde el (*) se refiere al uso de depósitos de tipo 4 para CNG (Compressed Natural Gas). [23]

3.3.2 Nueva infraestructura de transporte y distribución de hidrógeno.

Varias maneras de transportar el hidrógeno pueden ser factibles en un futuro cercano, desde el transporte líquido del hidrógeno al transporte en moléculas más grandes (como los LOHC o el amoníaco). El amoníaco y los LOHC son mucho más fáciles de transportar que el hidrógeno, pero a menudo no se pueden utilizar como productos finales y es necesario un paso más para liberar el hidrógeno antes del consumo final, excepto algunos casos. Esto supone energía y costes adicionales, que deben equilibrarse con los menores costes de transporte. [23]

En general, la opción más barata si el hidrógeno debe transportarse a distancias menores de 1.500 km es la del hidrógeno gas por gasoducto. Para distancias más largas, lo mejor es el transporte como amoníaco o LOHC y, para distribución local, las tuberías son lo más rentable para distribuir grandes volúmenes de hidrógeno en distancias largas; en otros casos, los camiones son la opción más barata. [23]

3.3.2.1 Transporte de larga distancia.

El transporte de energía a largas distancias es mucho más sencillo cuando la energía está en forma de combustible químico en lugar de electricidad directamente. Los combustibles químicos suelen tener una alta densidad energética, no sufren pérdidas durante el transporte, se benefician de las economías de escala y permiten el comercio. En su mayoría, el gas natural y el petróleo se transporta por todo el mundo en oleoductos y barcos, y ambas opciones pueden utilizarse para el hidrógeno y/o los portadores de hidrógeno. [23]

1. Tuberías.

En la actualidad, hay cerca de 5.000 km de conductos de hidrógeno en el mundo, frente a unos 3 millones de km de conductos de gas natural. Estas tuberías de hidrógeno son explotadas por productores industriales de hidrógeno que lo suministran a industrias químicas y refinerías, principalmente. Los gaseoductos tienen bajos costes operativos y una vida útil larga entre los 40 y 80 años. Como desventajas están los elevados costes de capital que conllevan y la necesidad de adquirir derechos de paso. Las tuberías de alta presión de

gas natural podrían llegar a usarse para transportar hidrógeno, evaluando caso por caso, dependiendo del tipo de acero de la tubería y de la pureza del hidrógeno transportado. Esta red de gas natural se podría aprovechar para el transporte de hidrógeno con algunas modificaciones como el volumen, ya que se necesitaría un volumen tres veces mayor para suministrar la misma cantidad de energía que el gas natural. [23]

2. Transporte en barcos.

En la actualidad, no existen barcos que puedan transportar hidrógeno puro. Estos serían similares a los de gas natural licuado (GNL) y requerirían la licuefacción del hidrógeno previamente, lo que supondría un coste considerable. Ya hay proyectos en marcha que buscan que los propios barcos estén alimentados por hidrógeno, consumiendo cerca del 0,2 % de la carga al día. [23]

3.3.2.2 Distribución local.

Una vez que el hidrógeno llega a la terminal de importación o al centro de transmisión, es necesario distribuirlo localmente para hacerlo llegar a los usuarios finales. Al igual que en la transmisión, las mejores opciones dependerán del volumen, distancia y necesidades del consumidor. [23]

1. Camiones.

En la actualidad, la distribución de hidrógeno se basa, principalmente, en camiones con remolque de gas comprimido para distancias menores de 300 km. El transporte de hidrógeno líquido en camiones cisterna se suele utilizar cuando hay demanda fiable y los costes de licuefacción del hidrógeno pueden compensarse con los menores costes unitarios del transporte. De forma similar, los camiones pueden distribuir amoniaco o LOHC. [23]

Los camiones, teóricamente, podrían transportar hasta 1.100 kg de H₂, pero esto está limitado por normativas en todo el mundo que limitan la presión, la altura, la anchura y el peso de los tubos que contienen el gas comprimido. [23]

Los camiones cisterna criogénicos altamente aislados pueden transportar hasta 4.000 kg de hidrógeno líquido hasta distancias de 4.000 km. También en camiones cisterna pueden transportarse 5.000 kg de H₂ en forma de amoniaco o 1.700 kg en forma de LOHC, para estos últimos se necesitaría un camión que haga la vuelta para transportar las moléculas portadoras al lugar de origen. [23]

2. Tuberías.

La mayoría de las tuberías modernas de distribución de gas a baja presión están hechas de polietileno o de polímero reforzado con fibras que, con algunas modificaciones leves, serían adecuadas para transportar hidrógeno. [23]

Las nuevas tuberías de distribución de hidrógeno supondrían un coste de capital elevado, por eso otra opción sería la distribución de amoniaco, la cual sería menos costosa, pero sería necesario valorar si habría suficiente demanda de amoniaco debido a los costes de la transformación de nuevo a hidrógeno para su uso. También sería posible la distribución de LOHC, pero sería mucho menos práctica, ya que habría que devolver las moléculas portadoras a su lugar de origen al final del proceso. [23]

Todas las tecnologías comentadas anteriormente se comparan en la Tabla 8.

Tecnología	Potencia	Eficiencia	Inversión	Vida útil	Estado
Remolques de hidrógeno gaseoso presurizado	Hasta 1.100 kg	~100 % (Sin contar la compresión)	850.000 € (850 €/kg de carga útil)	-	Madura
Remolques de hidrógeno gaseoso líquido	Hasta 4.000 kg	Pérdidas del 0,3 % por día	640.000 €	-	Madura
Tuberías	-	95 % (incluyendo la compresión)	Rural: 250.000-1.000.000 €/km Urbano: 600.000-1.300.000 €/km (según el diámetro)	40-80 años	Madura

Tabla 8. Características de las distintas tecnologías de transporte y distribución de hidrógeno. Adaptado de [22]

3.4 Energía eléctrica a partir de hidrógeno.

El hidrógeno es un combustible que tras una combustión o una oxidación puede proporcionar energía térmica y/o eléctrica. Estos procesos son limpios, ya que no emiten partículas contaminantes ni dañinas para la salud. Existen, principalmente, tres sistemas de producción de energía eléctrica a partir de hidrógeno: motor de combustión interna, turbina de gas y pila de combustible, siendo estas últimas los sistemas con mejores rendimientos, como se muestra en la Figura 37, además de ser la tecnología principal.

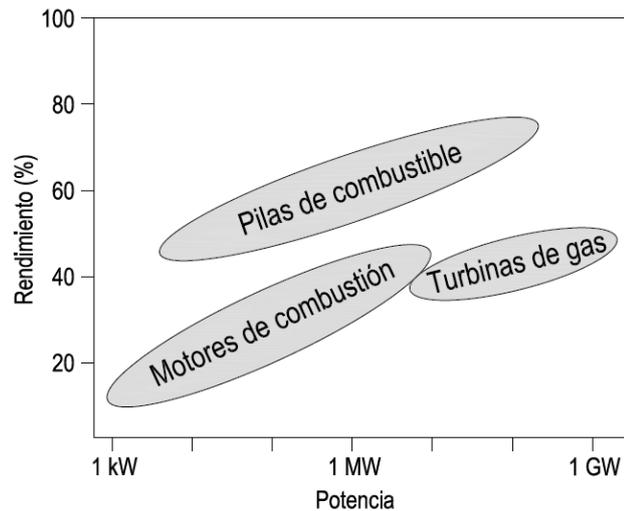


Figura 37. Rendimientos de los sistemas de generación eléctrica según rangos de potencia. [2]

3.4.1 Motores de combustión interna.

Los primeros prototipos fabricados por Otto utilizaban un gas sintético con más de un 50 % de hidrógeno, pero con la llegada del carburador, se empezaron a utilizar más los hidrocarburos y se dejó de utilizar el hidrógeno. Ahora ha vuelto el interés en el hidrógeno debido a la preocupación por la contaminación y la tecnología de los motores de combustión interna es una tecnología comercial y fiable. [2]

Se distinguen dos tipos de motores de combustión interna principalmente que usen hidrógeno: el motor de cuatro tiempos convencionales modificados y el motor rotativo de Wankel de hidrógeno. [2]

El motor de cuatro tiempos tiene el problema de autodetonación o autoencendido (ignición prematura), que es más fácil de que ocurra con hidrógeno que con la gasolina, ya que requiere menos energía y la llama es más difícil de extinguir. Por esto suelen incluir cámaras de combustión pequeñas, válvulas refrigeradas y bujías de alta conductividad

térmica. Al usar el hidrógeno en estos motores se consigue un rendimiento entre un 25-30 % mayor que con la gasolina, que incluso puede ser mayor si el hidrógeno inyectado no está en estado líquido, aunque el desgaste aumentaría. Los motores que usan gas natural pueden llegar a usar hidrógeno con pequeñas modificaciones. Los motores que usan hidrógeno operan con relaciones de aire/hidrógeno que van desde 34/1 hasta 180/1. [2]

El motor rotativo de Wankel, creado en 1957, es un motor en el que los tiempos convencionales de un motor se llevan a cabo en una sola cámara, pero en compartimentos diferentes, haciendo que un rotor triangular gire con un centro variable. Este motor utiliza la presión producida por la combustión del hidrógeno para producir movimiento. No tiene problemas de autoencendido, pero tiene problemas con la lubricación de las partes móviles. [2]

3.4.2 Turbinas de gas.

Las turbinas de gas han mejorado bastante centrándose en tener una mayor eficiencia, menores emisiones y conseguir una mayor producción. Se fabrican desde grandes tamaños (> 50 MW) para aplicaciones de energía y cogeneración, de tamaño medio (entre 5 y 50 MW) para aplicaciones aeroespaciales y cogeneración o generación distribuida, y pequeños (< 5 MW) para cogeneración y generación distribuida a pequeña escala. [2]

El uso de hidrógeno en turbinas de gas se ha demostrado comercialmente y es que hay cuatro motivos principales para cambiar los combustibles fósiles por hidrógeno: [2]

1. Su combustión no genera emisiones de CO₂, CO, óxidos de azufre, etc. aunque sí de NO_x.
2. La reacción química de combustión es muy reversible y el ciclo químico es más corto.
3. La combustión del hidrógeno es más rápida.
4. La temperatura de combustión del hidrógeno (2300 K) es mayor y otorga una mayor potencia.

Se pueden modificar turbinas de gas ya utilizadas con combustibles convencionales para trabajar con hidrógeno puro, rediseñando las cámaras de combustión. Siendo este rediseño en el que los fabricantes más esfuerzo están poniendo, intentando que el rendimiento no decaiga. [2]

3.4.3 Pilas de combustible.

Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos que se componen de celdas interconectadas (para aumentar la tensión, principalmente) que transforman energía química procedente de un combustible, en energía eléctrica en corriente continua y en calor, con una eficiencia elevada y prácticamente sin contaminantes. [2]

Las pilas de combustible permiten la oxidación de combustibles ricos en hidrógeno sin necesidad de quemarlos. El rendimiento es mayor que en las turbinas de gas de ciclo abierto (entre 32 % y 70 %), además si se utiliza hidrógeno puro en el proceso, se obtiene vapor de agua como resultado. [22]

La celda de combustible se conforma principalmente de una capa de electrolito (en estado líquido o sólido), que lleva los iones de las reacciones redox, en contacto con electrodos porosos (ánodo (-) y cátodo (+)) en una matriz que contiene al electrolito, y la placa bipolar (que hace la función de colector de corriente y distribuye los gases) como se muestra en la Figura 38. La celda se alimenta con el combustible por el ánodo y con un oxidante, como el oxígeno, por el cátodo. Después, las reacciones químicas en los electrodos producen la energía eléctrica en corriente continua, además de agua y calor. [2]

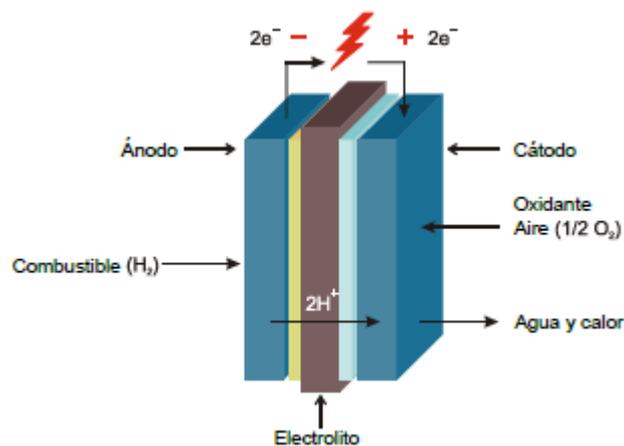


Figura 38. Esquema de una celda de combustible. [2]

La eficiencia de las pilas de combustible es mayor con cargas más bajas y disminuye con la potencia. Además, a mayor temperatura de operación, mayor es la eficiencia, por lo que las pilas de alta temperatura son las más idóneas para aplicaciones estacionarias. [22]

Las pilas de combustible se pueden clasificar según el tipo de membrana que usen: de membrana de intercambio de protones (PEMFC), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y de óxido sólido (SOFC). [22]

Algunas características de los distintos tipos de pilas de combustible se muestran en la Tabla 9.

Tipo de pila	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana polimérica	Disolución alcalina	Ácido fosfórico	Carbonato líquido	Óxido cerámico
Temperatura de Operación	50-100 °C	50-220 °C	150-220 °C	~650 °C	600-1000 °C
Transportador de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Aplicaciones	Aplicaciones móviles y dispositivos electrónicos portátiles	Aplicaciones estacionarias de generación eléctrica de baja potencia y aplicaciones móviles	Aplicaciones estacionarias de generación eléctrica de baja potencia	Aplicaciones estacionarias de generación eléctrica de baja potencia	Aplicaciones estacionarias de generación eléctrica de baja y alta potencia

Tabla 9. Características de los tipos de pilas de combustible. [2]

3.4.3.1 Pila de combustible de membrana de intercambio de protones.

Se han desarrollado en los últimos 20 años y se caracterizan por tener una densidad energética alta y ser más ligeras y pequeñas que otras pilas de combustible. Además, presentan una reactividad muy elevada y, debido a la baja temperatura de funcionamiento, es posible el arranque en frío. Por estos motivos, son las más adecuadas para utilizarse en vehículos eléctricos. En la Figura 39 se muestra un esquema de la PEMFC. [2, 22]

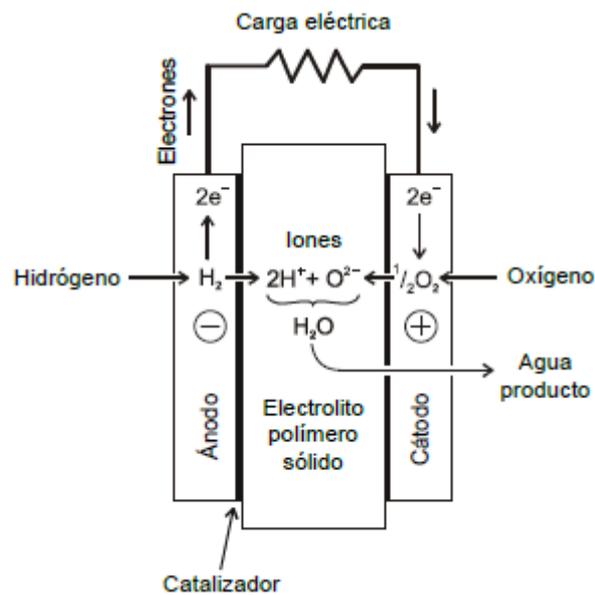


Figura 39. Pila de combustible de membrana de intercambio de protones. [2]

Los electrodos tienen un catalizador de platino, el cual hace que el coste de la PEMFC sea alto y limita el combustible usado debido al monóxido de carbono. Por este motivo, se necesita utilizar hidrógeno de gran pureza. [2]

Las PEMFC trabajan a temperaturas bajas (50-100 °C), por lo que, normalmente, no se puede aprovechar el calor residual, pueden entregar densidades de corriente altas (hasta 1 A/cm²) y los tiempos de respuesta son rápidos. El coste de estas pilas sigue siendo alto, entre 2.500-3.400 €/kW. El tiempo de vida útil es de alrededor de las 60.000 horas en aplicaciones estacionarias, pero en aplicaciones móviles (FCEV), solo alcanza las 5.000 h de vida con una mayor eficiencia (~60 %). [2, 22]

3.4.3.2 Pila de combustible alcalina.

Las pilas de combustible alcalinas (AFC) cuentan, al igual que los electrolizadores alcalinos, con un electrolito que es una solución de hidróxido de potasio (KOH). EL KOH puede ser concentrado (85 % en peso) a temperaturas elevadas (entre 200-250 °C), o KOH menos concentrado (30-50 %) para temperaturas más bajas (< 120 °C). Lo común es que la temperatura de operación esté entre los 65 y los 220 °C. Los iones hidroxilos cargados negativamente pasan del cátodo al ánodo como se muestra en la Figura 40. [2, 22]

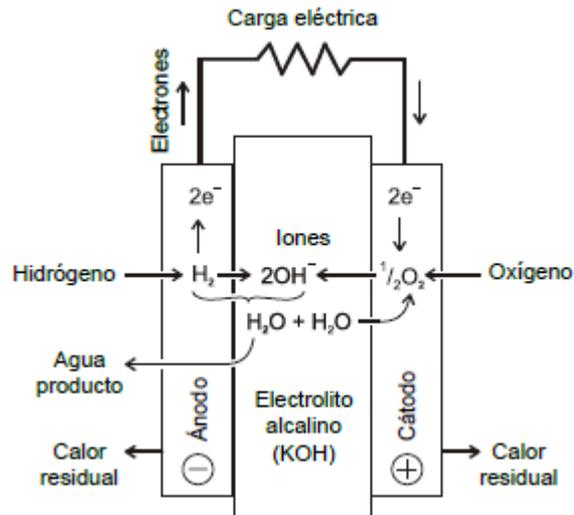


Figura 40. Pila de combustible alcalina. [2]

Trabajan muy bien con hidrógeno y oxígeno, comparándolas con otras pilas, pero son muy sensibles a la contaminación por CO_2 , lo que hace que se necesite que tanto el hidrógeno como el oxígeno sean puros, suponiendo un coste de operación mayor y un menor interés. [2, 22]

3.4.3.3 Pila de combustible de ácido fosfórico.

Las pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) son las más desarrolladas. Su temperatura de operación está entre los 150 y 220 °C, lo que las hace adecuadas para la cogeneración, el electrolito utilizado es ácido fosfórico (H_3PO_4) y el platino para los catalizadores, que aumentan el coste. [2, 22]

El hidrógeno se oxida, originando protones y electrones, en el ánodo. Estos protones se mueven por el electrolito líquido hasta el cátodo, donde reaccionan con el oxígeno para formar agua, como se muestra en la Figura 41. Como consecuencia de su mayor temperatura de funcionamiento, pueden alimentarse con hidrógeno menos puro. Por otro lado, la densidad de potencia es baja, lo que se traduce en tamaños grandes y pesos elevados. [2, 22]

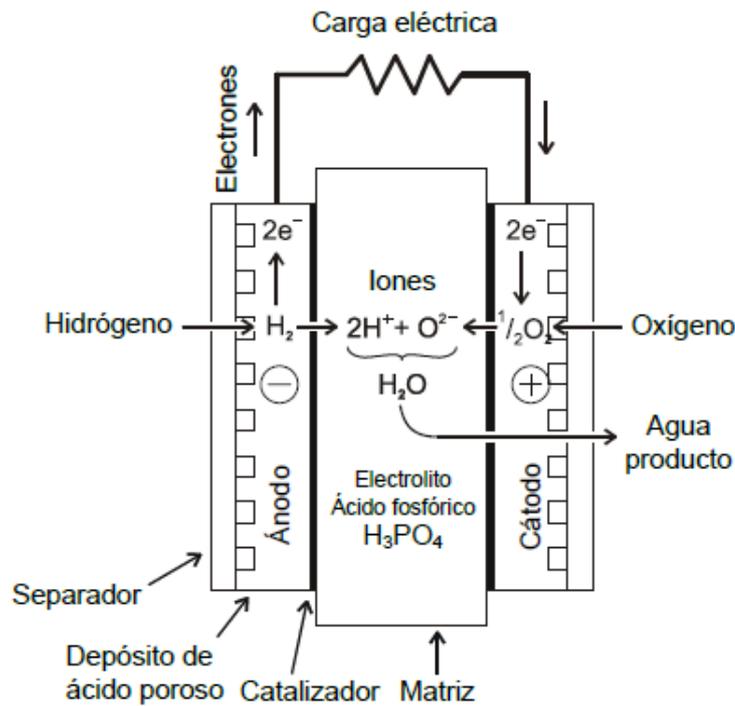


Figura 41. Pila de combustible de ácido fosfórico. [2]

Las PAFC tienen rendimientos eléctricos entre el 37 % y el 42 % y el uso de estas para cogeneración, gracias al calor residual, llega a unas eficiencias del 85 %. Se comercializan PAFC de gran potencia para aplicaciones estacionarias. La de mayor tamaño fue un sistema de PAFC de 11 MW construido por la Tokyo Electric Power Company. [2, 22]

3.4.3.4 Pila de combustible de carbonato fundido.

Las pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) combinan carbonatos alcalinos (sodio, litio y potasio) para el electrolito. Trabajan a temperaturas altas ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$) y presiones de 0,1 a 1 MPa, formándose una sal fundida que lleva los iones carbonato (CO_3^{2-}) del cátodo al ánodo, como se muestra en la Figura 42. Además, pueden trabajar con gas natural, biogás o syngas a base de carbono. [2, 22]

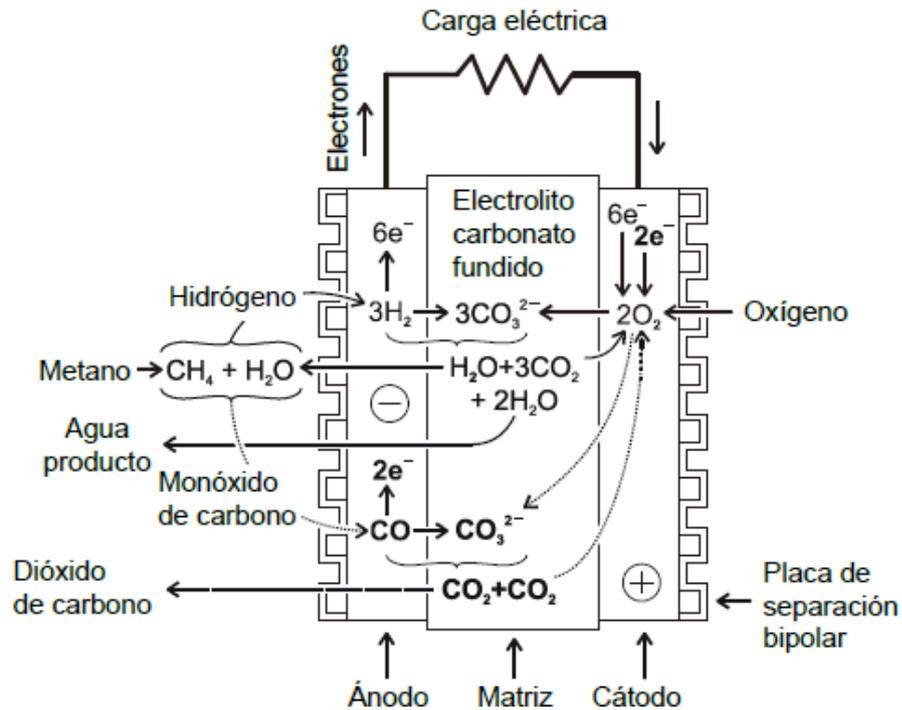


Figura 42. Pila de combustible de carbonatos fundidos. [2]

Las MCFC muestran eficiencias de más del 60%, y el uso del calor residual de alta temperatura resultante podría aumentar la eficiencia global a más del 85%. Resisten las impurezas del carbono, pero el azufre debe ser eliminado. [22]

3.4.3.5 Pila de combustible de óxido sólido.

Las pilas de combustible de óxido sólido usan un material cerámico duro y sólido para el electrolito (normalmente, óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con óxido de itrio (Y_2O_3)). Níquel y cobalto para los electrodos, reduciendo así los costes. El esquema se muestra en la Figura 43. Al tener electrolito sólido permiten configuraciones diversas, eliminan los problemas de corrosión y evita problemas de inundación del electrolito en los electrodos. Su inconveniente principal es la restricción en selección de materiales debido a que deben resistir a los ciclos térmicos en el encendido y apagado. [2]

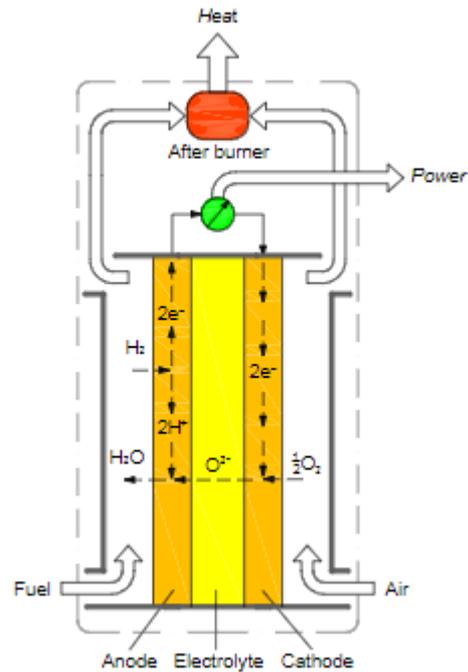


Figura 43. Pila de combustible de Óxido sólido. [24]

Al igual que las MCFC, estas son de alta temperatura (hasta los 1.000 °C). Esta elevada temperatura se consigue gracias a un proceso externo de calentamiento que requiere mucho tiempo y reduce la eficiencia energética de la pila, aunque también se puede aprovechar el calor residual de alta temperatura para impulsar una turbina externa, consiguiendo aumentar la eficiencia hasta una 90 %. [2, 22]

3.4.3.6 Resumen de los tipos de pilas de combustible.

La Tabla 10 muestra las características principales de los distintos tipos de pilas de combustible. [22]

Tecnología	Potencia	Eficiencia	Inversión	Vida útil	Estado
AFC	Hasta 250 kW	50-65 % (HHV*)	170-600 €/kW	5.000-8.000 h	Comercio temprano
PEMFC estacionaria	0,5-400 kW	40-55% (HHV*)	2.500-3.400 €/kW	~60.000 h	Comercio temprano
PEMFC móvil	~80 kW	Hasta 60 % (HHV*)	~500 €/kW	<5.000 h	Comercio temprano
SOFC	Hasta 200 kW	50-70 % (HHV*)	2.500-3.400 €/kW	Hasta 90.00 h	Investigación y Desarrollo
PAFC	Hasta 11 MW	30-40 % (HHV*)	3.400-4.200 €/kW	30.000-60.000 h	Madura
MCFC	Desde kW a varios MW	>60 % (HHV*)	3.400-5.000 €/kW	20.000-30.000 h	Comercio temprano

Tabla 10. Resumen de las distintas pilas de combustible. [22, 29]

*HHV – Valor de alta temperatura (del inglés, Higher Heating Value)

4 Amoniaco.

El amoníaco (NH_3) ha tenido un profundo impacto global desde el descubrimiento de su síntesis a partir de hidrógeno y nitrógeno por Haber y Bosch en Alemania a principios del siglo XX. Su principal aplicación, hoy en día, es ser la materia prima básica de los fertilizantes inorgánicos que sustentan la producción de alimentos para cerca de la mitad de la población mundial. Además, sirve de refrigerante, usado como tal desde 1930, en cámaras frigoríficas industriales, en la industria alimentaria y cada vez más en la climatización a gran escala, e incluso, se utiliza para la producción de AdBlue para controlar los NOx de los vehículos y en las industrias farmacéutica, textil y de explosivos. [26]

El amoníaco está siendo cada vez más reconocido por su uso como combustible sostenible. Las aplicaciones de este en el transporte y generación y almacenamiento de energía están siendo desarrolladas debido al gran interés en la descarbonización. Si se produce a gran

escala, el amoniaco podría reemplazar una gran parte de los combustibles líquidos que se consumen hoy en día. [25]

En la actualidad, la producción mundial de amoniaco es de unos 176 millones de toneladas al año, que se consiguen mediante el proceso de reformado con vapor de agua del metano, para conseguir hidrógeno, que a su vez se utilizará, combinándolos, en el proceso de Haber-Bosch (H-B) junto al nitrógeno separado previamente del aire mediante un proceso criogénico. La producción del amoniaco es un proceso muy intensivo en energía y es el proceso de la industria química que más dióxido de carbono emite a la atmósfera (500 mill. tn de CO₂ que corresponden con el 1,8 % de las emisiones mundiales de CO₂). [25, 26]

Además de los usos establecidos, puede aplicarse como portador de energía flexible a largo plazo y como combustible de carbono cero mediante electrólisis. Al igual que los combustibles fósiles, es un almacén de energía química que se libera mediante la ruptura y creación de los enlaces químicos. También puede utilizarse como portador y suministrador de hidrógeno. El interés puesto en el uso del amoniaco directamente como combustible ha dado como resultado que este se convierta en un sustituto de los combustibles fósiles en casi cualquier aplicación. Sus únicos productos serán N₂ puro y agua, que si, además, la energía utilizada en la producción del amoniaco viene de energías renovables, se podrá considerar este como amoniaco verde, formándose así, un ciclo circular y sostenible llamado “economía del amoniaco”, como se muestra en la Figura 44. [25, 26]

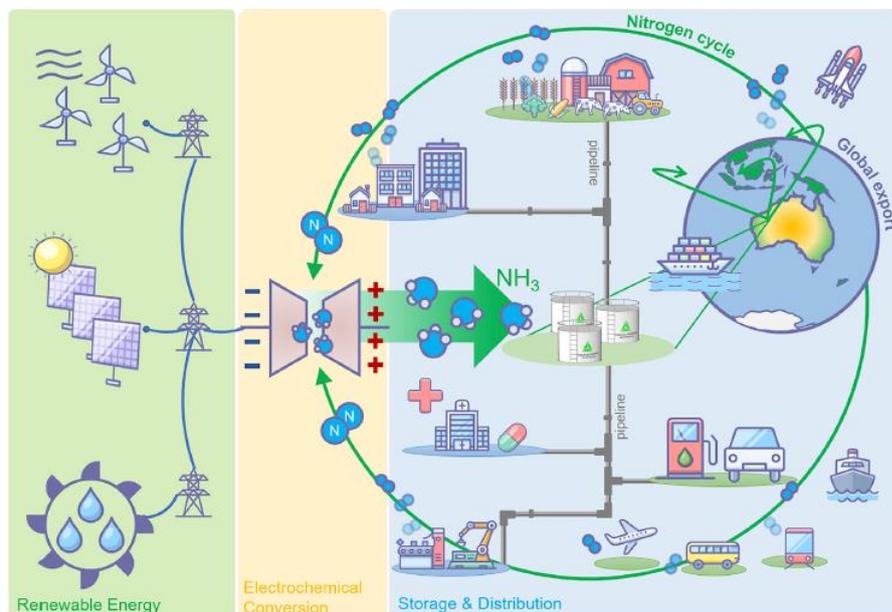


Figura 44. Economía circular del amoniaco. [25]

Las propiedades de almacenamiento de energía del amoníaco son similares a las del metano, este con cuatro enlaces carbono-hidrógeno y el amoníaco con tres enlaces nitrógeno-hidrógeno, como se muestra en la Figura 45, pudiendo romperse, en ambos, para liberar energía. La diferencia está en que del metano resulta CO_2 y del amoníaco, N_2 y agua. [26]



Figura 45. Estructura del metano y del amoníaco. [26]

Para almacenar el amoníaco es necesario licuarlo, ya sea por compresión a 10 veces la presión atmosférica, o por refrigeración a $-33\text{ }^\circ\text{C}$. En este estado, la densidad energética del amoníaco es de unos 3 kWh/l , algo menor que la de los combustibles fósiles, como se muestra en la Figura 46. En comparación con el hidrógeno, este necesita, para su almacenamiento a gran escala, comprimirse a una presión entre 35 y 70 MPa o ser enfriado criogénicamente a $-253\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual complica y encarece su almacenamiento, como ya se ha visto.

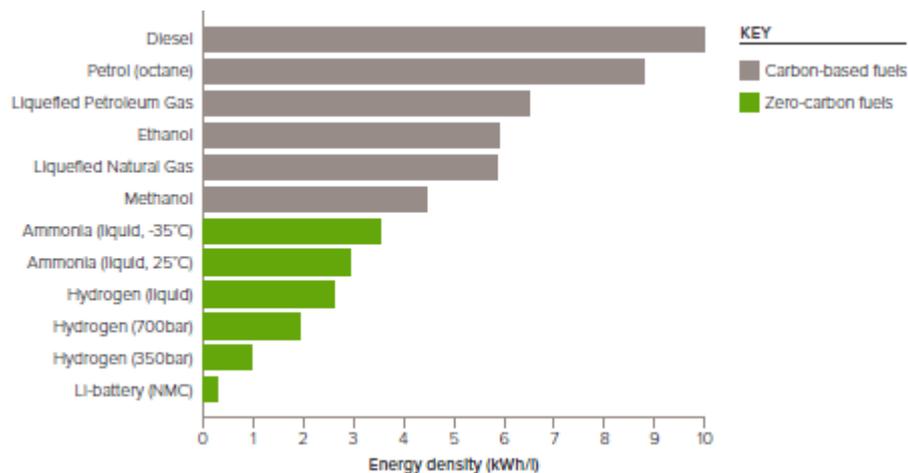


Figura 46. Comparación de densidades de energía volumétricas entre los distintos combustibles actuales. [26]

4.1 Producción del amoníaco.

Para la producción del amoníaco se necesitará esencialmente hidrógeno y nitrógeno. La producción del hidrógeno ya se ha comentado detalladamente en el apartado 3.1, y para la producción del nitrógeno se hará una breve descripción de las tecnologías existentes actualmente a continuación.

Se pueden emplear varias tecnologías para la producción de nitrógeno gaseoso purificado a partir del aire. Este se separa comercialmente del aire mediante una unidad de separación de aire (por destilación criogénica), por adsorción por oscilación de presión (PSA, del inglés Pressure Swing Adsorption), por permeabilización de membrana o por combustión de hidrógeno, este último no se considera para producción de amoníaco, así que no se volverá a tratar. La destilación criogénica es la tecnología predominante hoy para la producción de nitrógeno en la industria a gran escala. [29]

Tiene lógica que la producción de nitrógeno siga hasta cierto punto las pautas de producción del hidrógeno, lo que se puede lograr con una producción fluctuante de nitrógeno o mediante el almacenamiento en un tanque que controle la liberación de nitrógeno gaseoso purificado. Si se opta por una producción fluctuante de nitrógeno, la adsorción por oscilación de presión y la permeabilización por membrana ofrecen una mayor flexibilidad, aunque esta última tiene la desventaja de que el nitrógeno obtenido es de baja pureza, lo que convierte a esta posibilidad poco viable ante otras. Se necesita una gran pureza, ya que los compuestos que contienen oxígeno pueden envenenar los catalizadores de síntesis de amoníaco. [29]

Según los costes de producción del nitrógeno, se pueden considerar las siguientes suposiciones; para sistemas de pequeña escala (< 1 MW) la permeabilización por membrana es la alternativa recomendada, si son escalas intermedias (de 1 a 100 MW), la más recomendada es la PSA y, por último, la opción más recomendada para sistemas a gran escala (> 100 MW) es la de destilación criogénica. [29, 30]

En la Tabla 11, se muestra un resumen de las características, ventajas y desventajas de estas tres tecnologías para la producción de nitrógeno.

Tecnología	Características	Ventajas	Desventajas
Destilación criogénica	250-50.000 Nm ³ /h 0,11 kWh/kg N ₂ TRL 9	99,999 % pureza N ₂ Producto de Oxígeno puro	Requiere funcionamiento continuo (Carga entre 60-100 %) Respuesta dinámica lenta (horas) Condiciones criogénicas Compuestos para refrigeración
Adsorción por oscilación de presión (PSA)	25-800 Nm ³ /h 0,22-0,31 kWh/kg N ₂ TRL 9	Operación flexible (Carga entre 30-100 %) Temperatura ambiente Poco mantenimiento Funcionamiento automatizado Tiempos de arranque cortos Alto grado de seguridad frente a incendios	Pureza del N ₂ del 99,8 % Necesita una unidad de deoxo (para eliminar impurezas del oxígeno) Argón en N ₂ El producto no es oxígeno puro
Permeabilización de membrana	3-3.000 Nm ³ /h 0,22-0,63 kWh/kg N ₂ TRL 8-9	Operación flexible (Carga entre 30-100 %) Temperatura ambiente	Pureza del N ₂ de 95 % Argón en N ₂ Necesita una unidad de deoxo (para eliminar impurezas del oxígeno) El producto no es oxígeno puro

Tabla 11. Características, ventajas y desventajas de las tecnologías de producción de N₂. [29, 30]

Una vez explicadas las distintas tecnologías de producción de hidrógeno y de nitrógeno, se puede proceder a la explicación de la producción del amoniaco.

La producción del amoniaco se puede diferenciar en tres tipos de procesos con los que se puede llegar a conseguir tres “tipos” de amoniaco (el amoniaco que se consigue es igual en términos de composición química, lo que se diferencia es la forma y la fuente de obtención de este, que emiten mayores o menores cantidades de carbono), que se describen en las siguientes secciones:

4.1.1 Amoniaco marrón.

El amoniaco marrón (del inglés, Brown ammonia) se llama así debido a que es un amoniaco producido mediante un proceso de alto contenido en carbono con un combustible fósil como materia prima. [26]

La producción comercial actual del amoniaco se basa en el proceso de Haber-Bosch, el cual consiste en una reacción lenta que consume una gran cantidad de energía, haciendo que el nitrógeno se mantenga estable, como se muestra en la ecuación (16). Además, implica la reacción catalítica del hidrógeno y el nitrógeno en estado gaseoso a alta temperatura y presión, como se muestra en la Figura 47. El uso del catalizador se debe a que este hace que la reacción se más rápida. La producción de amoniaco marrón es intensiva en energía llegando a consumir 8 MWh por tonelada de amoniaco producido. La mayor parte del consumo de energía y el 90 % de las emisiones provienen de la producción del hidrógeno.



Donde ΔH representa la variación de energía (entalpía) $\Delta H (298 \text{ K}) = -92,4 \text{ kJ/mol}$. Adaptado de [28]

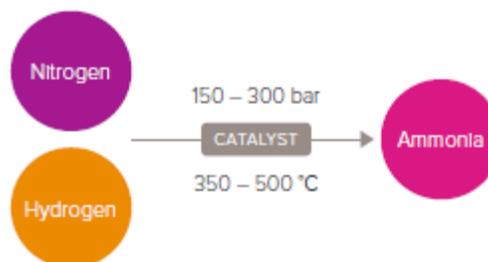


Figura 47. Esquema del proceso de Haber-Bosch. [26]

Actualmente, casi todo el hidrógeno que se produce es mediante el reformado con vapor de agua de combustibles fósiles, en su mayoría gas natural, y el nitrógeno se consigue de aire comprimido o de una unidad de separación de aire. [26]

Reducir la cantidad de CO₂ producido en el proceso, depende del proceso para producir el hidrógeno, como se ha visto, por tanto, si se consigue que este proceso sea de bajo contenido en carbono (amoniaco azul) se conseguirá un proceso más eficiente. También se puede producir mediante la electrólisis del agua consiguiendo un hidrógeno y, por consecuencia, un amoniaco renovable (verde). [25, 26]

4.1.2 Amoniaco azul.

El amoniaco azul (del inglés, Blue ammonia) se produce igual que el amoniaco marrón, pero este cuenta con tecnología de captura y almacenamiento de carbono aplicada a su proceso de producción, lo que hace que se denomine amoniaco de bajo contenido en carbono. [26]

Debido al proceso de extracción del gas natural u otros combustibles fósiles, la reducción de las emisiones de CO₂ se limita a un 60-85 %, siendo una reducción bastante significativa, pero el desarrollo de las nuevas tecnologías de producción de hidrógeno con cero emisiones de carbono sugiere que el amoniaco azul será una solución transitoria hacia el amoniaco verde. Además de que la incorporación de la tecnología de captura y almacenamiento de carbono encarece el proceso de reformado. [26]

4.1.3 Amoniaco verde.

El amoniaco verde (del inglés, Green ammonia) es amoniaco producido con cero emisiones de carbono y que se ha conseguido con energía procedente de fuentes renovables, aire y agua. [26]

El proceso consiste en la producción de hidrógeno mediante la electrólisis del agua, con aporte energético procedente de energías renovables y, el nitrógeno que se obtiene directamente del aire con una unidad de separación de aire que solo representa entre el 2 % y el 3 % de la energía total utilizada en el proceso. Después de la obtención del H₂ y del N₂, el amoniaco se consigue a través del proceso de Haber-Bosch con electricidad sostenible, como se muestra en la Figura 48. [26]

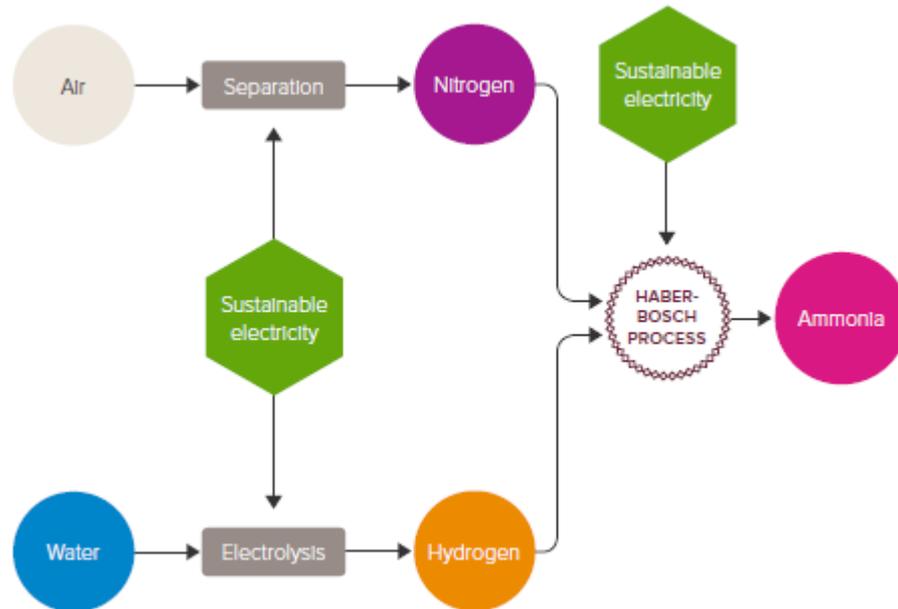


Figura 48. Esquema del proceso de producción de amoníaco verde. [26]

Los principales retos son los costes, de los que un 85 % pertenecen a la electricidad. La Agencia Internacional de la Energía estima que la electrólisis puede llegar a ser competitiva con el reformado de carbono con captura de CO₂ con costes de la electricidad entre 1,3 y 4 céntimos de euro/kWh, y sin captura de CO₂, entre 0,8 y 3 céntimos de euro/kWh. El coste actual del amoníaco verde, aunque sea competitivo con la producción del amoníaco azul, depende totalmente del coste de la electricidad, habiendo países y zonas en las que será más competitivo y en otras que no, como se muestra en la Figura 49.[26]

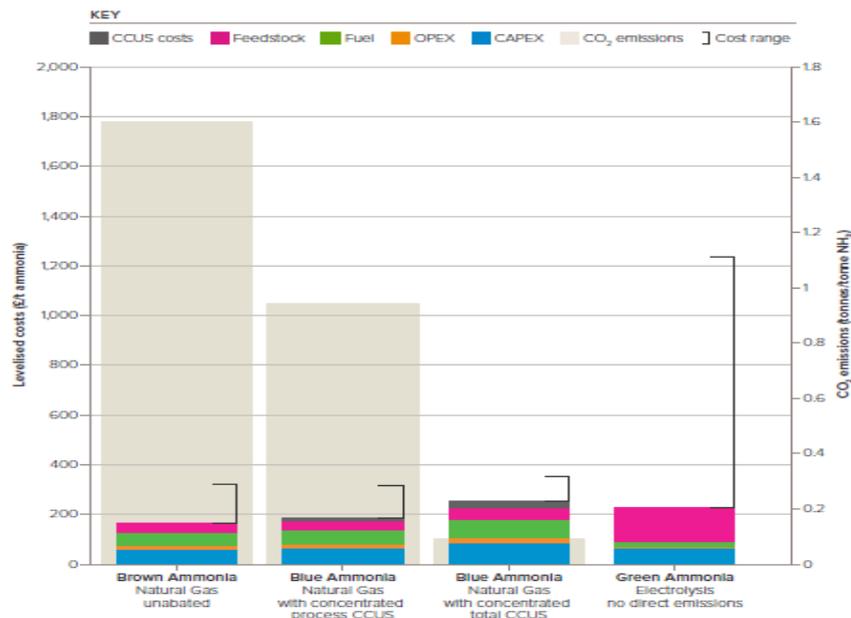


Figura 49. Comparativa de costes de producción de amoníaco. [26]

El sistema de producción de amoniaco verde mediante electrólisis está en niveles de madurez de tecnología de 5 a 9 (TRL, del inglés Technology Readiness Levels), lo que significa que ya hay sistemas probados con éxito en entornos reales. [26]

4.2 Almacenamiento del amoniaco.

Existe un alto nivel de madurez en cuanto al almacenamiento y, como se verá más adelante, al transporte, debido a su principal aplicación, hasta el momento, para fertilizantes inorgánicos. Ya existe una infraestructura a nivel mundial que cuenta con un importante comercio marítimo de amoniaco, con rutas marítimas bien establecidas y puertos de todo el mundo capaces de manipular amoniaco a gran escala. Todo esto podría acelerar la adopción del transporte a gran escala de amoniaco como vector energético y combustible, lo que, a su vez, hace que la infraestructura para el almacenamiento del amoniaco ya sea viable hoy en día. [26]

Las instalaciones de mayor capacidad de almacenamiento de amoniaco refrigerado suelen estar situadas en los puertos dónde este se produce y se envía a nivel internacional. Unos ejemplos de estas instalaciones son las de la Qatar Fertiliser Company, la cual cuenta con dos tanques de almacenamiento de amoniaco de 50.000 toneladas de amoniaco refrigerado, de 160x90 m o en el puerto de Los Ángeles con capacidad de almacenamiento de 150.000 toneladas. En EEUU, se pueden contar sobre unas 10.000 instalaciones de almacenamiento de amoniaco conectadas entre sí. [26]

Se diferencian tres formas de almacenamiento de amoniaco, las cuales son:

1. Almacenamiento refrigerado. La temperatura tiene que ser aproximadamente -33 °C y la presión cercana a la atmosférica. Es el tipo de almacenamiento más común para el amoniaco licuado. [27]
2. Almacenamiento semirrefrigerado. La temperatura es algo superior a -33 °C, pero inferior siempre a la temperatura ambiente y una presión mucho mayor que la atmosférica. [27]
3. Almacenamiento no refrigerado. La temperatura máxima que puede alcanzar el depósito es la ambiente y se necesita una presión mucho mayor a la atmosférica. [27]

Se espera que los costes de almacenamiento de amoniaco sean comparables a los del almacenamiento de hidrógeno en cavernas de sal, pero con ventajas como la flexibilidad

de escala, ubicación y transporte. El coste de los depósitos de amoniaco refrigerado varía en función del tamaño, el emplazamiento y las instalaciones disponibles. Se puede considerar que un tanque autónomo de 10.000 toneladas rondaría entre 23,5 y 47,2 mill. de €. [26]

4.3 Transporte y distribución del amoniaco.

El amoniaco, con su densidad energética relativamente alta y la infraestructura de transporte y almacenamiento existente en todo el mundo, podría ofrecer una nueva solución de almacenamiento y distribución de energía sostenible. Al ser relativamente sencillo almacenar el amoniaco líquido comprimido o refrigerado, sobre todo si se compara con el hidrógeno, hace que sea una opción más competitiva para almacenamiento y transporte de energía, ya sea por tubería, carretera, tren o barco, como se muestra en la Figura 50. [26]

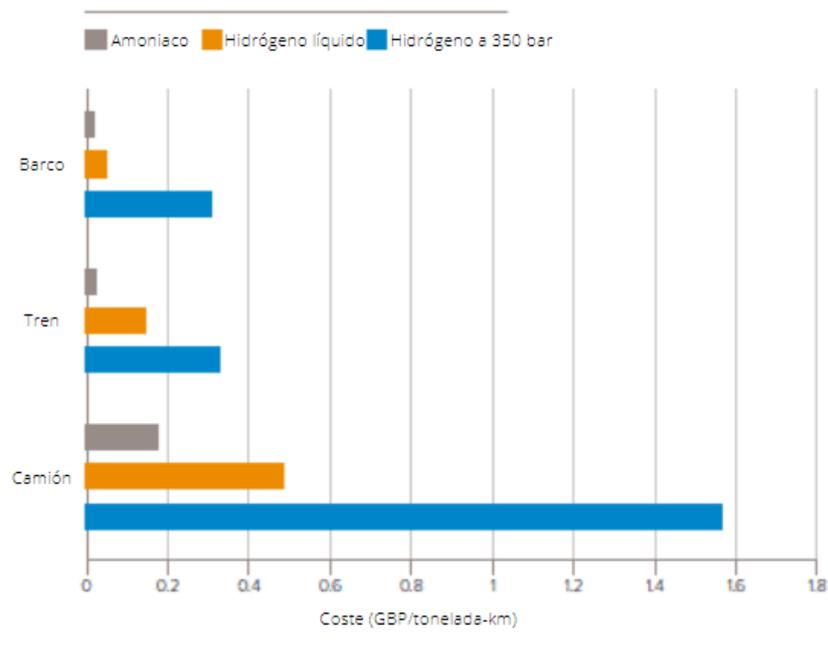


Figura 50. Comparativa de costes del transporte del amoniaco y el hidrógeno. Adaptado de [26]

Como se muestra en la Figura 51, el coste del transporte varía según la distancia y si se transporta hidrógeno o amoniaco. La Figura 51 deja ver que el transporte amoniaco es más

económico que el de hidrógeno en largas distancias y, sin embargo, para almacenar y utilizar de manera local, es más rentable el hidrógeno. [26]

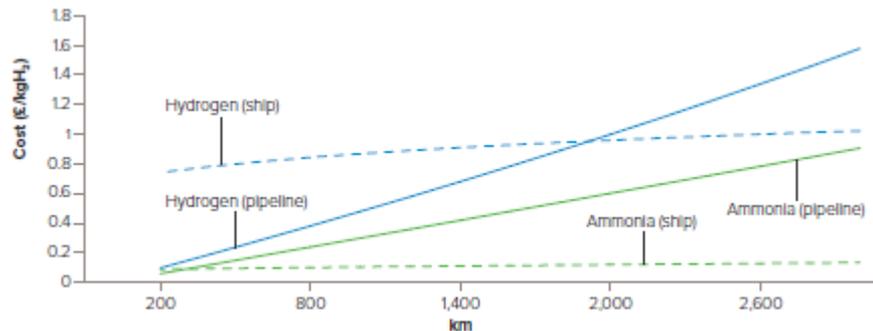


Figura 51. Comparativa costes de transporte del amoníaco y el hidrógeno según la distancia en km. [26]

EEUU cuenta con 4.830 km de longitud de tuberías para transporte de amoníaco y en Europa del Este, la línea de Odessa, se cuenta con 2.400 km para llevar amoníaco desde Rusia a plantas químicas y de fertilizantes, llegando hasta Ucrania. En cuanto al transporte en barco, el amoníaco es el que más desarrollado, de los portadores de hidrógeno, tiene la transmisión intercontinental, basándose en buques cisterna para productos químicos. Las rutas comerciales actuales incluyen el transporte desde el Golfo Árabe y Trinidad y Tobago a Europa y Norteamérica. [23]

4.4 Energía a partir del amoníaco.

La generación de energía a partir del amoníaco fue estudiada por Tanner en la década de 1940 por primera vez, aunque antes, en 1933, se había estudiado para generar energía en vehículos. La generación de energía a partir del amoníaco puede realizarse de forma directa o indirecta. Para este último caso, el amoníaco se descompone primero en nitrógeno e hidrógeno, esto provoca que se pierda un 14 % de energía en el proceso de descomposición en forma de calor aprovechable. Por este motivo es preferible el uso directo del amoníaco. En el caso de las pilas de combustible que usan amoníaco directamente, este se descompone primero en nitrógeno e hidrógeno, pero dentro de la propia pila (en el ánodo), para después usar el hidrógeno. [29]

El amoníaco, además de para su uso en los fertilizantes, tiene diferentes aplicaciones y formas de usarse como: [26]

- Amoníaco como medio de almacenaje y transporte de energía química, pudiendo liberarse la energía directamente de él (celdas de combustible, motores, etc.) o mediante una descomposición total o parcial para conseguir hidrógeno.
- Amoníaco como combustible para el transporte mediante combustión directa en un motor de combustión interna (MCI) o por reacción química con el oxígeno en una pila de combustible para producir la electricidad que alimentará a un motor eléctrico.
- Amoníaco como almacén de energía térmica mediante cambios de fase de líquido a gas, transformaciones de fase sólido a sólido y absorción con agua.

La Figura 52 muestra, brevemente, las distintas aplicaciones anteriormente comentadas.

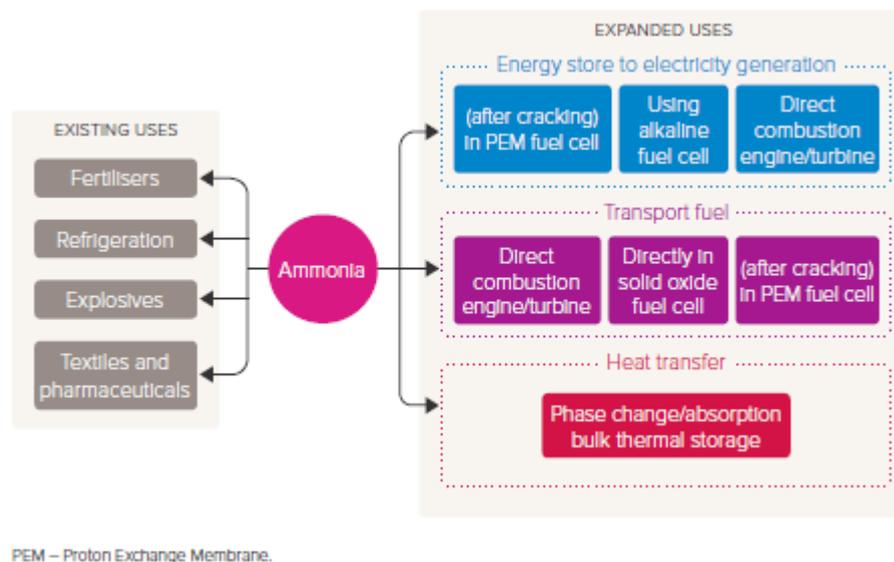


Figura 52. Esquema de los distintos usos del amoníaco. [26]

4.4.1 Amoníaco como portador de energía química.

Como se ha visto en los apartados anteriores, el amoníaco se puede almacenar y transportar de manera sencilla para obtener energía utilizándolo directamente o del hidrógeno obtenido con su descomposición. Algunas de las tecnologías para liberar esta energía están resumidas en la Tabla 12.

Tecnología (Eficiencia)	Pretratamiento requerido	Inversión (€/kW)	Ventajas	Retos
PEMFC (40-50 %)	Descomposición de amoniaco Eliminación de trazas de amoníaco	118 (móvil) 1500 (Estacionaria)	Madura Adecuada para aplicaciones móviles	Coste y uso del platino Sensible al amoníaco
AFC (50-60 %)	-	1500 (Estacionaria)	No usa platino (ni metales caros) Altamente tolerante al amoníaco	Baja densidad de energía Pocos proveedores comerciales Requiere depuración del CO ₂
SOFC (50-65 %)	-	900 (Estacionaria)	Madura Descomposición de amoniaco in- situ No usa platino	Altas temperaturas de operación Comercialización a gran escala Corrosión de los componentes
MCI (30-40 %)	Puede ser usada directamente, pero una descomposición parcial es beneficiosa	35-50 (Móvil) 1200 (Estacionaria)	Madura con otros combustibles Tecnología robusta Alta densidad de potencia	La combustión del amoníaco puro está bajo desarrollo Limitar NO _x Baja eficiencia

Calderas y Hornos (85-90 %)	-	180-415 (Estacionaria)	Madura con bajo contenido en amoniaco	Aumentar el contenido en amoniaco
			Muy robusta	Limitar NO _x
			Altas potencias de salida (>1 MW)	Corrosión por atmósfera agresiva
			Altas potencias de salida (>1 MW)	
CCGT* (55-60 %)	Puede ser usada directamente	900 (Estacionaria)	Ayuda en momento de demanda pico	La combustión completa del amoniaco está bajo desarrollo
	Descomposición parcial es beneficiosa		Desarrollo de ciclo completo (calor, energía, enfriamiento)	Limitar NO _x

Tabla 12. Características de las tecnologías que usan amoniaco o el hidrógeno de su descomposición para generar energía. Adaptado de [26]

*CCGT – Turbina de gas en ciclo combinado.

En todas las tecnologías mostradas en la Tabla 12 existe una gran posibilidad de mejora, distinta para cada una de ellas. En las PEMFC, se busca usar una menor cantidad de platino; en las AFC, aumentar la densidad de energía, mejorar las condiciones para aplicaciones estacionarias y la depuración del CO₂, así como mejorar el uso directo del amoniaco; en las SOFC, mejorar su adecuación para aplicaciones estacionarias con la combinación de calor y energía e intentar reducir los impactos de la oxidación; en los MCI, desarrollar más los sistemas de descomposición del amoniaco y mejorar los sistemas para realizar la combustión completa del amoniaco; en las calderas y hornos, se buscan nuevos materiales y mejorar la inyección del combustible; y en las CCGT, mejorar los quemadores para aumentar la eficiencia y usar el amoniaco para eliminar los NO_x. [26]

En la generación de energía a gran escala, una turbina de gas de ciclo combinado es el método más eficiente desde el punto de vista eléctrico. Para sistemas de menores

tamaños, las pérdidas por calor aumentan. Para sistemas de pequeña escala (1-10 MW), las pilas de combustible son la alternativa preferida. Tanto las turbinas de gas y las SOFC están siendo probadas alimentándolas con amoníaco. [29]

4.4.2 Amoníaco como combustible para el transporte.

Algunas de las tecnologías para trabajar con amoníaco, o hidrógeno de su descomposición, como combustible que se han mostrado en la Tabla 12, pueden llegar a ser usadas en aplicaciones móviles para transporte.

En la Figura 53, se muestra una comparativa de varios combustibles (incluyendo el almacenamiento y las eficiencias) en aplicaciones móviles usando distintas tecnologías y fuentes de energía.

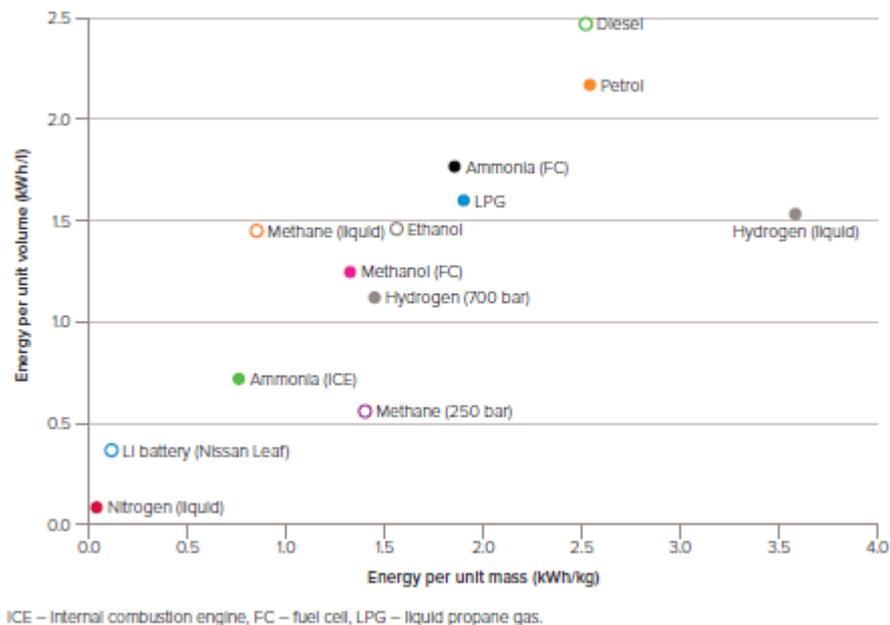


Figura 53. Comparativa entre distintos combustibles con distintas tecnologías. [26]

A pesar de que los hidrocarburos contienen más energía, la mayor eficiencia del amoníaco en celdas de combustible hace que estas, usando amoníaco directamente, tengan un rendimiento total similar al de un motor de combustión interna alimentado con gas propano líquido (GPL). [26]

El amoníaco es un combustible adecuado para los medios de transporte en los que se necesitan grandes cantidades de energía durante largos periodos de tiempo y en los que las baterías o la conexión eléctrica directa no son prácticas o rentables. Los vehículos

pesados como trenes, aviones y barcos serían los más adecuados para el uso del amoníaco. MAN Energy Solutions está desarrollando un programa para adaptar los motores marinos de gas natural líquido actuales para que funcionen con amoníaco, ofreciendo así una solución económica y descarbonizar el transporte marítimo a gran escala. Además, hay avances paralelos a estas investigaciones para los MCI y las turbinas de gas para su uso con amoníaco. [26]

Las pilas de combustible de óxido sólido usando amoníaco directamente ofrecen una vía de alta eficiencia tanto para el transporte como para la futura producción de electricidad. Los últimos avances han conseguido mejoras en la potencia específica (hasta 2,5 kW/kg) y en la densidad de potencia volumétrica (hasta 7,5 kW/l). [26]

4.4.3 Amoníaco como almacén de energía térmica.

Como se ha visto en apartados anteriores, la combustión del amoníaco puede utilizarse como fuente de calor, pero es que este también puede almacenar y liberar una cantidad importante de energía al cambiar de fase entre líquido y gas (1371,2 kJ/kg a presión atmosférica). Gracias a esto, el amoníaco tiene el potencial de descarbonizar la calefacción y refrigeración de espacios. Existen sistemas de bombas de calor, de la empresa Star Refrigeration, que usan amoníaco para aprovechar el calor residual de baja temperatura para calentar agua a 90 °C. Además, el amoníaco se puede utilizar en sistemas de almacenamiento de calor termoquímicos, donde la reacción reversible del amoníaco y una sal metálica pueden almacenar y liberar calor. En un futuro, se podrían utilizar estos sistemas para almacenamiento de calor a largo plazo en edificios. [26]

5 REQUISITOS DE DISEÑO.

5.1 Estudio de una planta de almacenamiento de energía basada en hidrógeno y amoníaco.

En este apartado se van a estudiar algunas de las posibilidades para almacenamiento de energía que se han comentado anteriormente. En los casos que se verán a continuación se combinará sistemas de almacenamiento en baterías con el almacenamiento de vectores energéticos como el hidrógeno y/o el amoníaco, para conseguir, posteriormente, una producción estable de electricidad.

5.1.1 Caso 1: Power-Green Hydrogen-Power.

El esquema de una planta Power-H₂-Power cuenta con una instalación de generación de energía renovable (solar fotovoltaica o eólica), con un banco de baterías y con producción, almacenamiento y pila de combustible para hidrógeno.

Tanto la energía eólica como la fotovoltaica tienen su mayor limitación en su carácter intermitente y aleatorio, la cual se puede salvar gracias al almacenamiento de energía. El esquema de la planta de la Figura 54, muestra una instalación fotovoltaica que cuenta con conexión a red y alimenta una carga. Como sistemas de apoyo y almacenamiento de energía se tiene un banco de baterías, el cual es alimentado tanto por los paneles fotovoltaicos como por la pila de combustible, para lograr estabilizar, a corto plazo, el flujo de electricidad y que este sea constante, sin depender tanto de la red. Los excedentes de electricidad se utilizan tanto para cargar estas baterías como para alimentar el electrolizador para la producción de hidrógeno verde, el cual tras su compresión y almacenaje en un depósito presurizado se lleva a una pila de combustible, cuando sea necesario, para generar electricidad, que se tendrá que llevar a un inversor para pasar la corriente continua generada en la pila de combustible y/o paneles fotovoltaicos a corriente alterna para verter a la red o alimentar la carga. Además, se cuenta con convertidores CC/CC para desacoplar el sistema fotovoltaico con el electrolizador, consiguiendo así maximizar la potencia de salida de la instalación fotovoltaica, con un seguidor PMP (seguidor de Punto de Máxima Potencia) se garantiza que esta trabaje en el punto de máxima potencia. Otro convertidor CC/CC se coloca a la salida de la pila de combustible para estabilizar la tensión de salida. [2]

Además, la planta cuenta con un sistema de control, el cual controla el regulador de carga que protege la carga y descarga de las baterías, controla el sistema de regulación que permite conectar el electrolizador en situaciones de exceso de producción de energía, controlando también el proceso de compresión y almacenamiento del hidrógeno. [2]

Esta planta permitiría suministrar energía eléctrica procedente de la instalación fotovoltaica, de las baterías o del hidrógeno almacenado a través de la pila de combustible.

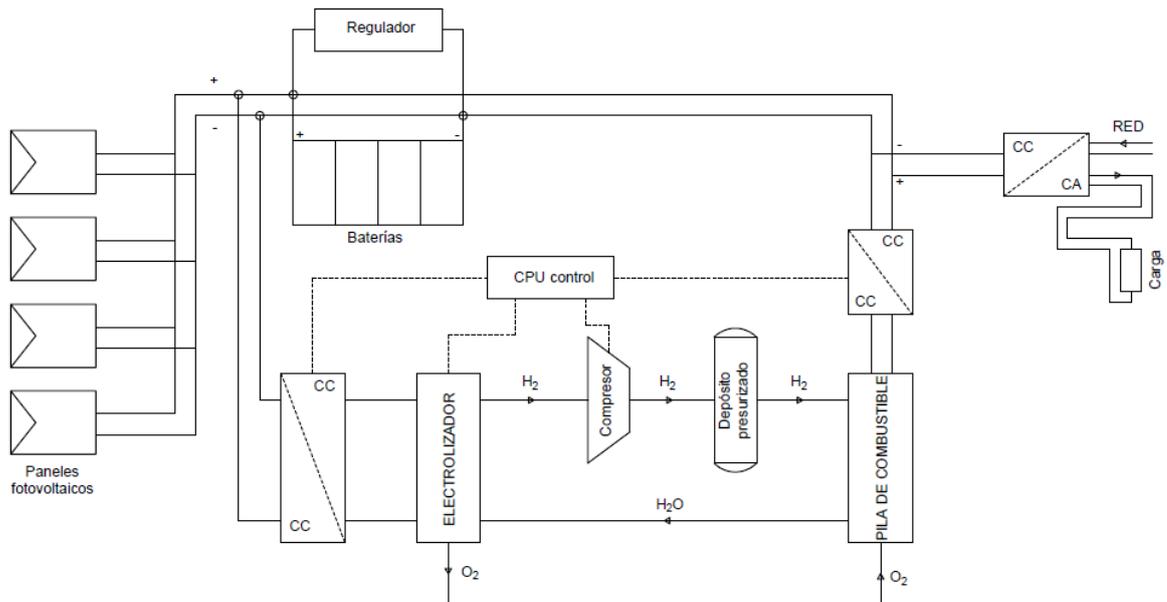


Figura 54. Esquema de planta de aprovechamiento energético con hidrógeno. Adaptado de [2]

A la hora de la elección de cada uno de los dispositivos que se van a utilizar en la planta, se contarán los rendimientos obtenidos en la bibliografía del trabajo.

Para los paneles fotovoltaicos, se estima un rendimiento de alrededor del 20 % en los más modernos. [2] Las baterías elegidas son las de flujo redox de Vanadio (VRFB), ya que permiten descargas profundas sin provocar daños, tienen prácticamente un número ilimitado de ciclos de carga y descarga (>10.000) que suponen alrededor de 20 años de vida útil, y por su característica de poder escalar los términos de potencia y energía por separado, además que sistemas con este tipo de baterías están siendo probados con resultados prometedores. Estas baterías cuentan con una eficiencia energética del 70 %. [32] Para los electrolizadores se han elegido los Proton Exchange Membrane (PEMEC), por rendimiento (~80 %) y por ser de los electrolizadores modernos con gran proyección, evitando altas temperaturas (SOEC). En cuanto a la compresión y al almacenamiento del hidrógeno, se estima que en conjunto el rendimiento de compresor y depósito presurizado tendrá un rendimiento del 91 %. Para la elección de la pila de combustible habrá que fijarse en el ciclo de vida más que en el rendimiento de la pila en sí, ya que la PEMFC estacionaria es la que mayor relación rendimiento/vida útil tiene, siendo del 55 % (pudiendo llegar a ser del 60 %) y alrededor de 60.000 h de vida útil, lo cual puede suponer unos 9 años de vida útil. Por tanto, tras conocer individualmente los rendimientos de todos los dispositivos de la planta, se puede determinar el rendimiento global que tendría esta hipotética planta de almacenamiento de energía, siendo, sin contar la instalación fotovoltaica de alrededor del

40 %, llegando incluso al 44 % [31], mientras que si se tiene en cuenta el rendimiento de la instalación fotovoltaica el rendimiento global descendería hasta el 8 %, aunque esto es común a todos los sistemas de almacenamiento de energía. [2, 22, 31, 32]

5.1.2 Caso 2: Power-Green ammonia-Power.

El esquema de una planta Power-NH₃-Power cuenta con una instalación de generación de energía renovable (solar fotovoltaica o eólica), con un banco de baterías y con producción y almacenamiento del amoniaco, y generación de energía eléctrica con amoniaco.

Al igual que en el caso 1, se elegirá para la producción de energía eléctrica una instalación fotovoltaica y como reserva un banco de baterías de flujo (VRFB), pero con la diferencia que ahora a mayores de la producción de hidrógeno, se necesita también nitrógeno para proceder a la síntesis de amoniaco, el cual se almacenará y se utilizará para la producción de energía eléctrica como se muestra en la Figura 55.

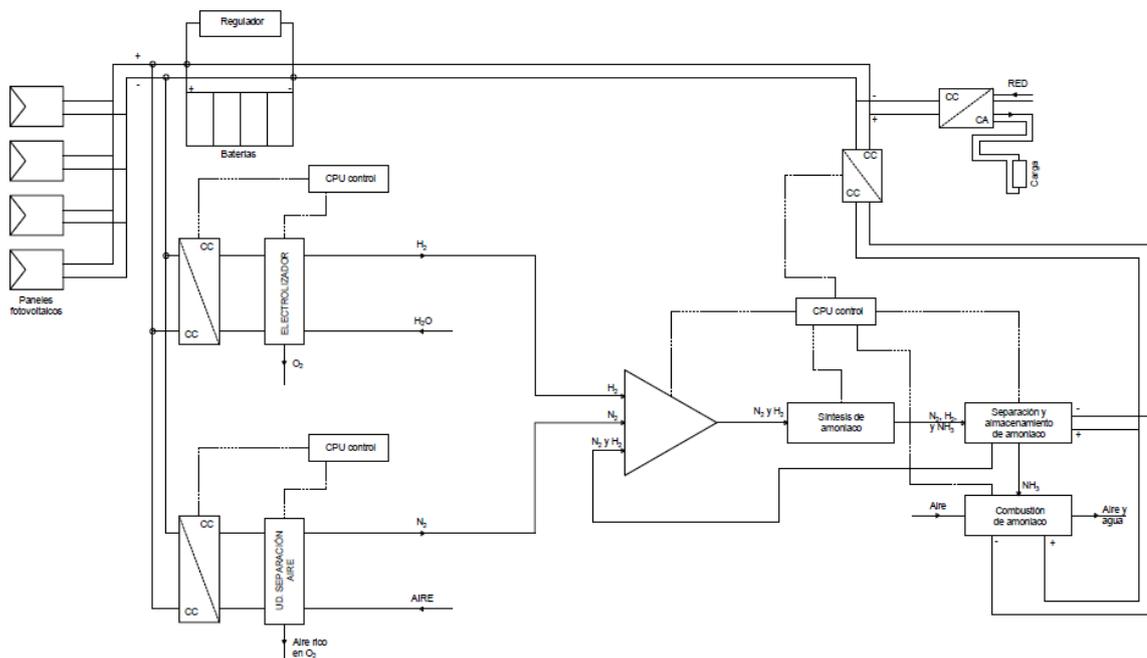


Figura 55. Esquema de planta de aprovechamiento energético con amoniaco. Elaboración propia.

Como se muestra en el esquema de la Figura 55, se añaden varias etapas a la planta del caso 1. Ahora además de la producción del hidrógeno verde mediante un electrolizador

(PEMEC), se necesita producir nitrógeno para combinar en la síntesis del amoníaco. Para la producción del nitrógeno se consideran dos opciones, destilación criogénica o PSA. Al hablar de un sistema a gran escala es preferible utilizar la destilación criogénica, ya que permite una mayor producción de nitrógeno, incluso aunque se tenga una menor flexibilidad. La producción de nitrógeno supone tan solo un 2-3 % de la energía utilizada para la producción de amoníaco, el resto lo consume el electrolizador en la producción de hidrógeno (entre un 90-96 % de la energía requerida) y de la síntesis del amoníaco. Una vez obtenidos el nitrógeno y el hidrógeno se realiza esta síntesis del amoníaco mediante el proceso de Haber-Bosch. El siguiente paso es la separación del nitrógeno e hidrógeno que no se ha transformado en amoníaco, los cuales se aprovechan y retornan de nuevo para poder utilizarlos de nuevo en la síntesis de amoníaco, y el almacenamiento del amoníaco en un depósito refrigerado a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$. El amoníaco se almacena licuado, lo que facilita el proceso. El último paso es aprovechar el amoníaco almacenado para alimentar una pila de combustible o una turbina de gas. La elección entre estos dos dispositivos se basará en el tamaño del sistema, como ya se ha visto, para gran escala, como es el caso, es preferible usar la turbina de gas en un ciclo combinado, mientras que para menor escala es mejor utilizar una SOFC. Añadiendo los procesos requeridos para la producción de amoníaco a los del caso 1, de producción de hidrógeno, el rendimiento total de la instalación será algo menor, pero muy similar, de entre el 35 % y el 39 %. Este rendimiento se refiere al global de la planta, ya que, con una turbina de gas, el rendimiento eléctrico sería menor, pero el rendimiento global aumenta gracias a la recuperación del calor generado. Con una SOFC, el rendimiento eléctrico sería el global, y rondaría los mismos rendimientos globales, para plantas de menor tamaño. [2, 26, 29]

A esta opción, se le puede añadir, si fuera necesario, almacenamiento tanto del nitrógeno como del hidrógeno producido para regular y estabilizar la producción del amoníaco, como se muestra en la Figura 56. Esto solo sería necesario si, además de generación de energía eléctrica, el amoníaco tuviera otros usos y se necesitase una demanda constante de este. Los rendimientos globales no variarían mucho, ya que los almacenamientos tienen rendimientos muy altos, pero sí variaría económicamente hablando.

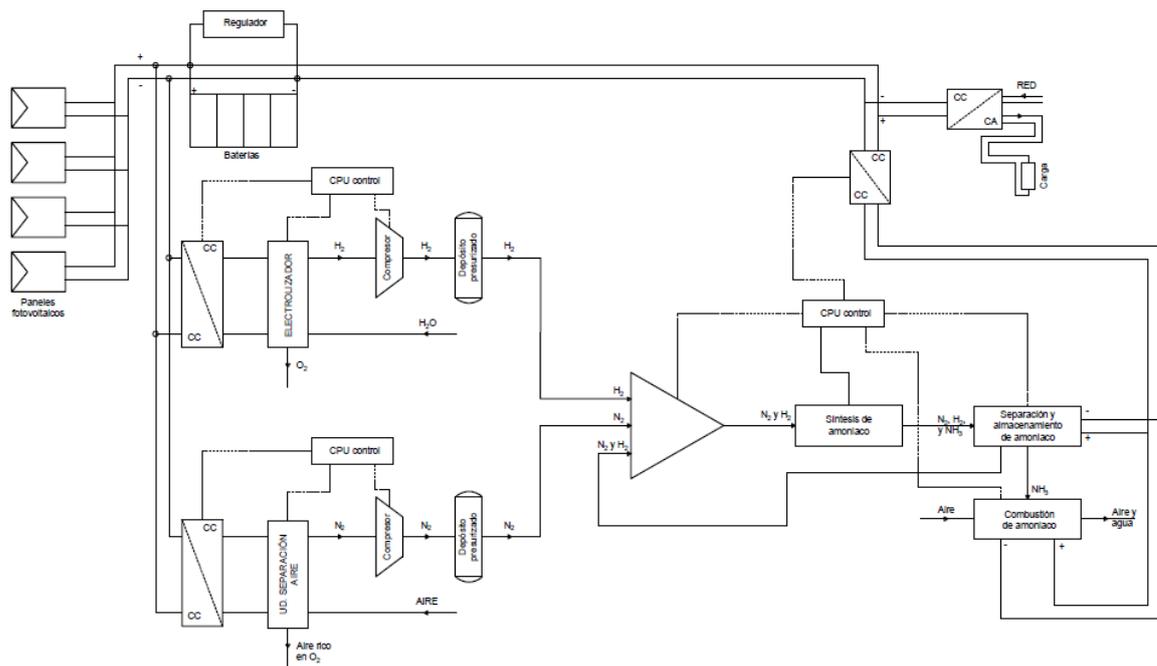


Figura 56. Esquema de planta de aprovechamiento energético con amoníaco y almacenamiento de H_2 y N_2 . Elaboración propia.

El almacenamiento de hidrógeno y nitrógeno se realiza en estado gaseoso en depósitos presurizados, mientras que el de amoníaco es en estado líquido. Por este motivo, almacenar amoníaco es menos costoso, técnica y económicamente hablando; [31] y hace que esta opción sea la menos viable de todas.

5.1.3 Caso 3: Power- Green hydrogen & Green ammonia-Power.

El esquema de una planta Power- H_2 & NH_3 -Power, es una combinación entre los dos casos anteriores (caso 1 y 2).

Otra opción viable sería, al igual que en la opción de almacenamiento de hidrógeno y nitrógeno del caso anterior, pero con la diferencia que en este parte del hidrógeno producido se utiliza para la generación eléctrica y parte para la producción de amoníaco, el cual, a su vez, se utiliza para generación eléctrica. El hidrógeno se utilizaría como almacenamiento de energía a corto plazo debido a su eficiencia y coste de almacenamiento más altos que el amoníaco, y el amoníaco para el almacenamiento estacional. Esto supondría un coste menor que usándolos por separado, en especial el hidrógeno. El esquema de la planta se muestra en la Figura 57. [31]

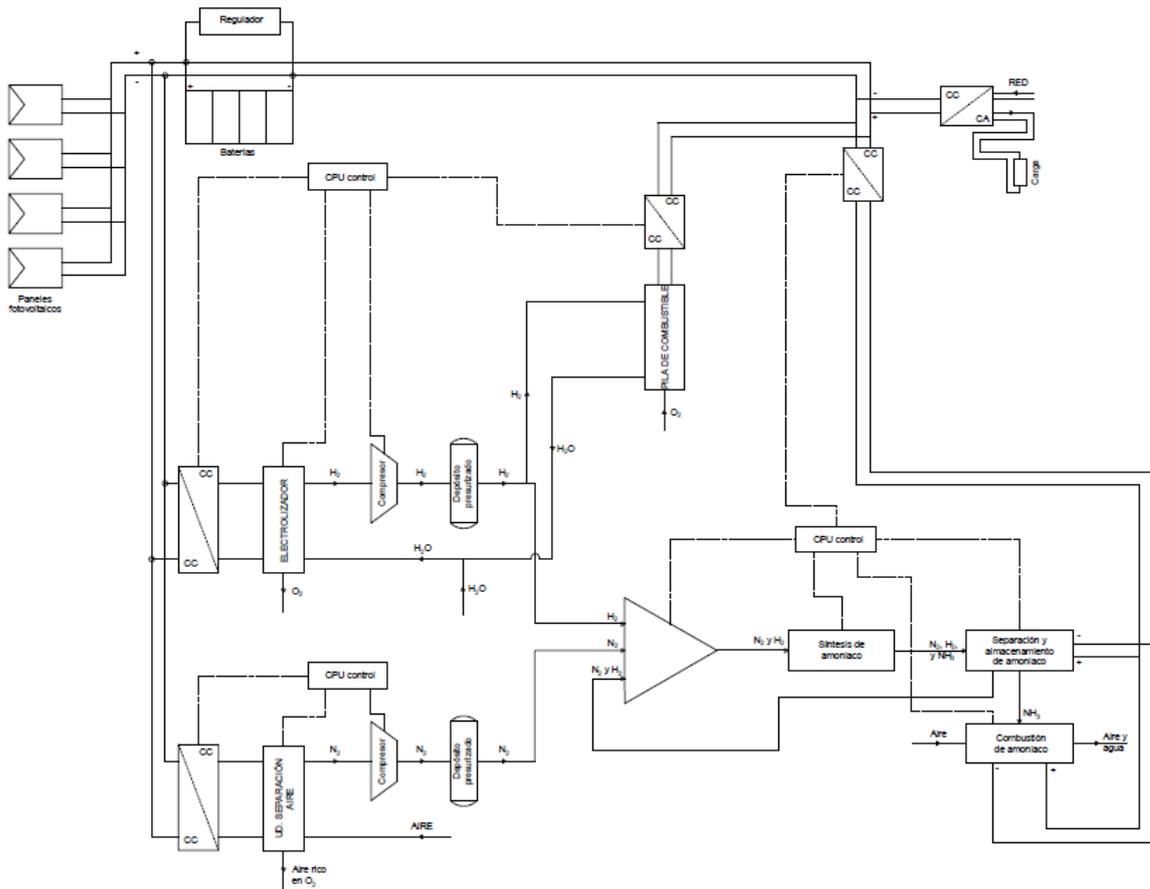


Figura 57. Esquema de planta de aprovechamiento energético con amoníaco e hidrógeno. Elaboración propia.

Este esquema de la planta sería el más flexible de todos, ya que permite distintos tipos de almacenamiento de energía, otorgando así, la flexibilidad de poder generar energía eléctrica con cualquiera de ellos y en cualquier momento determinado.

6 ANÁLISIS DE SOLUCIONES Y RESULTADOS FINALES.

A la hora de tomar una decisión sobre qué tipo de planta será más rentable dependerá de varios factores principales (localización, económico, técnico, tiempo de operación anual, etc.) que se verán a continuación.

El primer factor clave es la localización, dependiendo de dónde se quiera situar la planta puede ser más rentable la energía eólica o la fotovoltaica, lo que hará fluctuar las horas de operación de la planta de producción de hidrógeno y amoníaco. Esta influencia se reduce con el banco de baterías que permite mantener la producción, aunque no haya recurso

renovable en un determinado momento. El inconveniente vendrá en el dimensionamiento tanto del parque eólico o solar fotovoltaico y de las baterías, además del coste de estas últimas. [31]

Según estudios realizados en distintas zonas climáticas, el sistema basado en amoniaco solo (caso 2) suele ser más económico que el basado en hidrógeno solo (caso 1), pero con matices. En climas con mayor generación solar o que tengan un menor desajuste entre generación y demanda, el sistema basado en amoniaco es relativamente más caro que el de hidrógeno, basándonos en el LCOE (del inglés, Levelized Cost Of Energy), valor del coste total actualizado para construir y operar una planta de generación de energía durante su vida útil, el del sistema basado en amoniaco solo llegaría a ser 0,017 €/kWh mayor que el del hidrógeno. En cambio, en zonas con un alto potencial de generación eólica y/o mayores diferencias estacionales de generación-demanda, el sistema basado en amoniaco puede llegar a ser 0,10 €/kWh más barato que el sistema basado en hidrógeno. La opción más adecuada, para la mayoría de las zonas climáticas, sería la de combinar los dos sistemas (caso 3), lo que supondría una reducción del coste operativo en comparación a usar los dos sistemas por separado. El LCOE en este tipo de plantas, contando con el coste de la infraestructura de la generación renovable, estaría entre los 0,14 €/kWh y los 0,24 €/kWh, lo que la convierte en el tipo de planta más rentable económicamente de los comentados anteriormente. [31]

Por tanto, para la elección del tipo de planta de generación renovable que se quiere implantar en una zona determinada, se debe hacer un estudio individualizado para determinar cuál de las opciones será la más rentable, además dependerá del uso final del hidrógeno y amoniaco en cuestión, y del tiempo de operación de la planta. Por lo pronto, se puede suponer que la combinación de los sistemas basados en amoniaco e hidrógeno es la más eficiente, y rentable económicamente para cualquier zona climática, ya que el sistema basado en hidrógeno solo es más eficiente pero bastante más caro que el sistema basado en amoniaco solo. [31, 35]

6.1 Proyectos en desarrollo en España.

A continuación, se verán algunos de los proyectos que se están o van a realizar en España, enfocados en la producción de hidrógeno y amoniaco con distintos usos finales.

6.1.1 Planta de hidrógeno verde en Puertollano.

La planta de hidrógeno verde que se situará en Puertollano, Ciudad Real, de las empresas Iberdrola y Fertiberia, es un proyecto en desarrollo para la producción de hidrógeno verde que Fertiberia utilizará para la producción de amoníaco y ácido nítrico para fertilizantes. La planta, como se muestra en la Figura 58, contará con una instalación solar fotovoltaica de 100 MW, una subestación de 30 kV, un banco de baterías de Li-ion con una potencia de 5 MW y una capacidad de almacenamiento de 20 MWh (Puertollano II), y una planta de producción de hidrógeno verde (Puertollano I) mediante electrólisis (Electrolizadores Proton PEM® de la compañía europea Nel Hydrogen Electrolyser) de 20 MW, lo que la convierte en una de las más grandes del mundo. La planta costará unos 150 millones de euros, creará 700 puestos de trabajo y reducirá la emisión de 48.000 tn CO₂/año. Se espera que para este mismo año esté en funcionamiento. [3, 33, 34]

Como se muestra en la Figura 58, se producen 1.080 tn H₂/año y 10.000 tn O₂/año que se utilizarán en la producción de amoníaco y ácido nítrico para fertilizantes libres de emisiones. Esto supone una producción de 360 kg H₂/h y 2.800 kg O₂/h. [3, 33, 34]

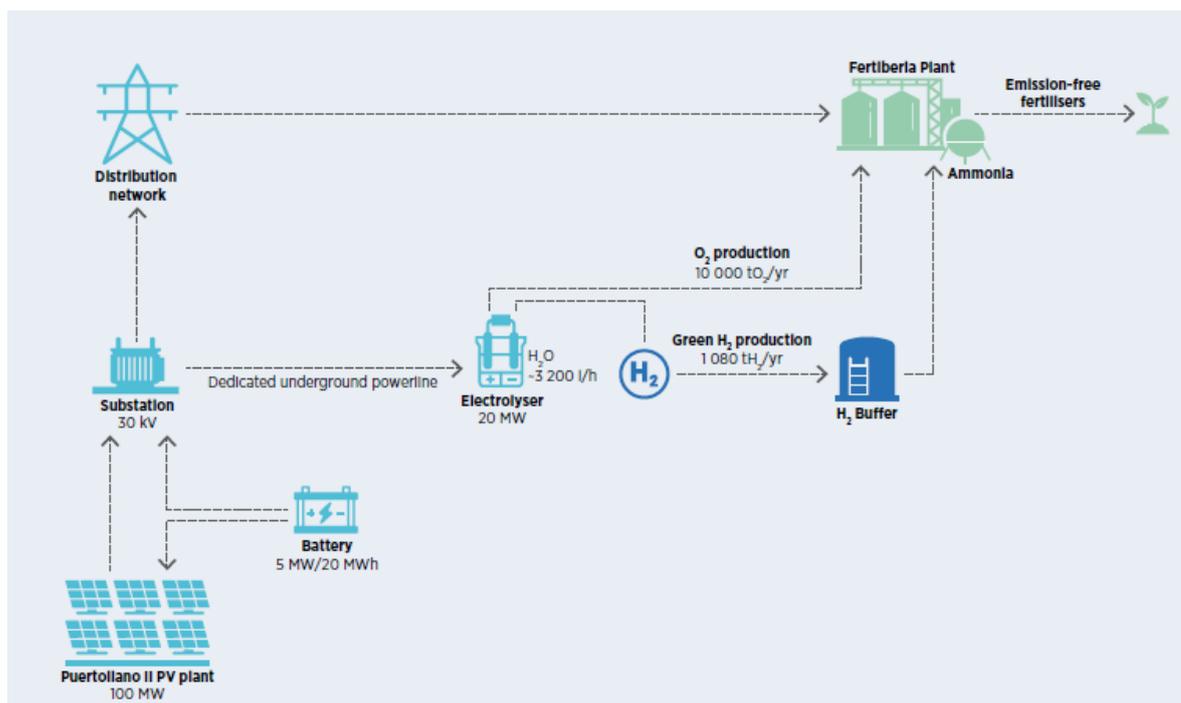


Figura 58. Planta de producción de hidrógeno verde en Puertollano. [33]

Además, la coalición entre Iberdrola y Fertiberia no acaba ahí, y ya han lanzado un proyecto integral de 830 MW de electrólisis para producción de hidrógeno verde para situar a España a la vanguardia del hidrógeno verde. [3, 33, 34]

6.1.2 Planta de hidrógeno verde en Mallorca.

Esta planta de hidrógeno verde es un proyecto de descarbonización y reconversión industrial de la isla de Mallorca. Una vez que esté completado, servirá para la revitalización del pueblo de Lloseta. Este proyecto consiste, como se muestra en la Figura 59, en dos instalaciones solares fotovoltaicas que combinadas cuentan con 16 MWp y un electrolizador PEM de 2,5 MW para la producción de 300 toneladas de hidrógeno verde cada año y reducirá las emisiones de CO₂ en 16.000 toneladas. El hidrógeno verde producido en esta planta tendrá múltiples usos finales (Figura 59), aunque principalmente se utiliza como combustible para la flota de transporte público de la isla. Además, un porcentaje del hidrógeno producido se inyectará en la red de gas y otro servirá de energía de reserva para edificios públicos, puertos, hoteles, etc. La rentabilidad económica y la eficiencia de la planta se verían incrementadas si el oxígeno generado tuviera algún uso a mayores. El coste del proyecto será de unos 50 millones de euros. [33]

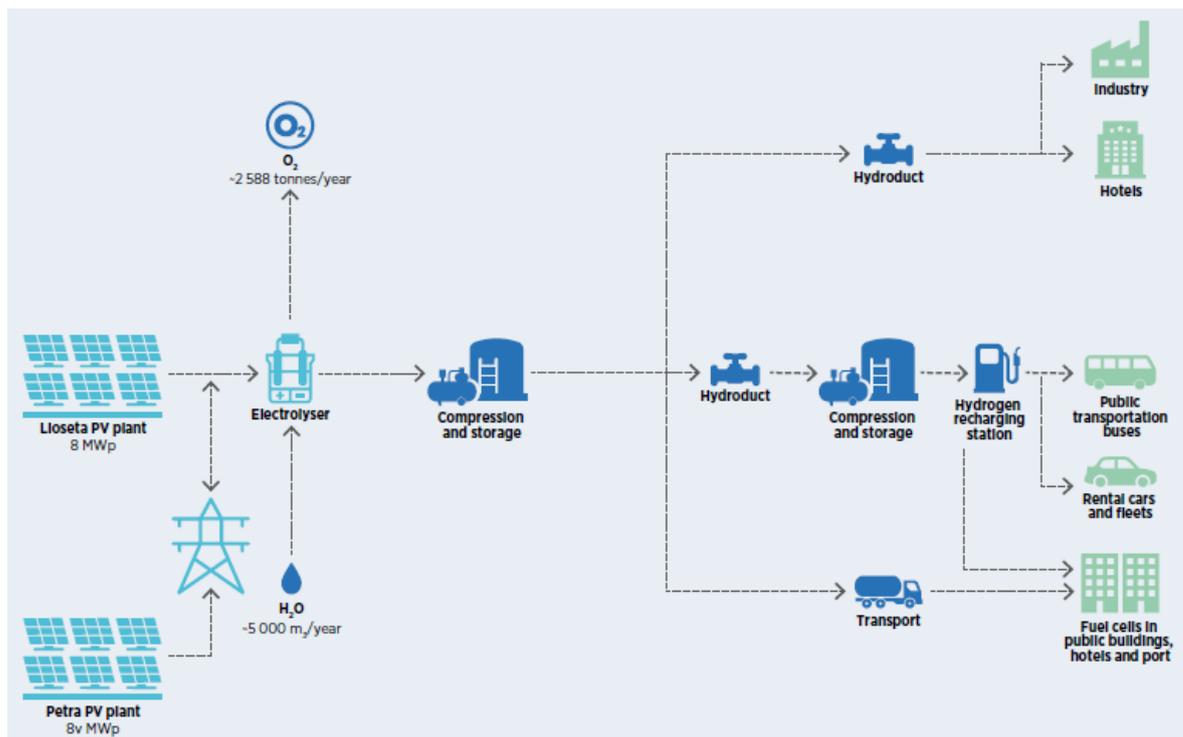


Figura 59. Planta de producción de hidrógeno verde en Mallorca. [33]

6.2 CONCLUSIONES.

Los sistemas de almacenamiento de energía a gran escala se están volviendo esenciales para conseguir la transición energética desde el uso de combustibles fósiles a una situación en la que la energía provenga, únicamente, de energías renovables, consiguiendo un modelo sostenible y lograr la descarbonización del sector de la energía definitivamente. A lo largo de este trabajo se ha hecho un repaso de las tecnologías disponibles y que están por venir para el almacenamiento de energía, comprobando que existen tecnologías muy maduras y con una gran capacidad instalada, como son las centrales hidroeléctricas reversibles, los volantes de inercia, los CAES, y algunos sistemas de baterías, como las de ion-litio, plomo-ácido, o incluso, las VRFB, y otras menos probadas pero que cuentan con un futuro prometedor, como los sistemas de baterías NaS, o almacenamiento químico de hidrógeno y amoníaco. En este trabajo se ha profundizado más en estos últimos sistemas de almacenamiento, llegando a valorar distintas plantas de almacenamiento de energía eléctrica basadas en hidrógeno y/o amoníaco. Los resultados se muestran en la Tabla 13, que además cuenta con otros procesos a mayores. Generalmente, y en esta tabla se aprecia, a mayor número de procesos intermedios menor es el rendimiento en la producción tanto de hidrógeno como de amoníaco, ya que todos los procesos llevan consigo un consumo de energía. Convertir el agua, mediante electrólisis, en hidrógeno y el aire, mediante separación de este, en nitrógeno para conseguir amoníaco mediante el proceso de H-B, conllevan un consumo de energía al que, incluso, se le podría sumar otro proceso más de descomposición del amoníaco en hidrógeno para utilizar este último como combustible para una pila de combustible, haciendo, todos estos procesos, que el rendimiento global decrezca considerablemente. [2, 26]

Proceso	*Eficiencia de la producción de NH ₃ o H ₂	Eficiencia global
H ₂ proveniente de electrólisis y usado en una PEMFC	65-70 %	40-44 %
NH ₃ proveniente de electrólisis y H-B*, usando una SOFC	55-60 %	35-39 %

para producción de electricidad		
NH₃ proveniente de electrólisis y H-B generando a través de una CCGT*	55-60 %	35-39 %
H₂ de electrólisis para generación eléctrica con PEMFC y para producción de NH₃ mediante H-B y uso del NH₃ para generación eléctrica con CCGT*	55-65 %	Rendimiento variable (35-44 % o mayor) Depende del combustible que se use en cada momento y del tiempo de operación de cada sistema
NH₃ proveniente de electrólisis y H-B quemándolo en un MCI	55-60 %	17-24 %
Descomposición en H₂ proveniente de NH₃ producido con electrólisis y H-B, y el H₂ utilizado para alimentar una PEMFC	40-50 %	15-25 %

Tabla 13. Eficiencias de las distintas tecnologías y formas de obtención y producción de energía con amoníaco e hidrógeno. Adaptado de [26]

* Eficiencia de la producción de NH₃ o H₂ (La energía utilizada proviene de energías renovables: Eólica y solar FV).

Atendiendo a los rendimientos globales de la Tabla 13, y como se comprobó en el anterior apartado 5.1, la planta en la que se combina el uso de H₂ y NH₃ para generación de energía

eléctrica es la que mayor rendimiento posee, además, de que, en general, suele ser también la más rentable económicamente. Además, añadiendo el sistema de baterías de flujo se logra que la producción se estabilice y que la alimentación no se detenga a corto plazo por falta de recurso renovable. La utilización de las baterías para almacenamiento a corto plazo (sobre 1 día) se debe a que son más eficientes que cualquier tipo de almacenamiento químico. [29, 32]

En los últimos años el almacenamiento de energía eléctrica está recibiendo un impulso político y empresarial en forma de inversiones de capital e investigación sin precedentes. En especial, el hidrógeno está recibiendo un mayor número de ayudas y se espera que gracias a estas, se logre una mejora en la eficiencia global, ya no sólo en la producción, almacenamiento y utilización final del hidrógeno, si no también, en la producción y utilización del amoníaco, el cual va ligado estrechamente al hidrógeno. El amoníaco, por separado o junto al hidrógeno, y gracias a su infraestructura de producción y almacenamiento ya existente, la cual reduce mucho los costes de proyectos basados en él, puede contribuir a la descarbonización del sector energético, además de favorecer a la penetración completa de las energías renovables en el mix energético de los países. [2, 29, 31, 32]

En España, se está apostando por el hidrógeno fuertemente, siguiendo los objetivos marcados por la Estrategia Europea del Hidrógeno (EU Hydrogen Strategy), la cual establece tres horizontes temporales con sus objetivos a cumplir. Del 2020 al 2024, se quiere que haya instalados 6 GW de electrolizadores en la UE y producción de hasta un millón de toneladas de hidrógeno verde; Del 2024 al 2030, la instalación de 40 GW y 10 mill. de tn de hidrógeno verde; Y, por último, la fase del 2030 al 2050, en la que las tecnologías del hidrógeno verde serán ya maduras y serán comercializadas a gran escala. Para lograr estos objetivos, España juega un papel importante y tiene una oportunidad de oro para ser puntera en tecnologías eficientes y sostenibles en Europa. Para ello, en España, se prevé la instalación de 4 GW de potencia instalada de electrolizadores, construir una infraestructura de transporte de 150 hidrogeneras públicas y vehículos, y una gran flota de autobuses y trenes alimentados con hidrógeno, así como, proyectos para el sector eléctrico/almacenamiento de energía operativos para 2030. [20, 33]

De momento, los proyectos, anteriormente comentados, en España de Puertollano y de Mallorca son innovadores y ofrecen muchas posibilidades al sector energético e industrial. Si bien tanto el hidrógeno como el amoníaco producido en la planta de Puertollano tendrán su uso final en la producción de fertilizantes por parte de Fertiberia, podría tener más usos finales como los que sí tendrá el hidrógeno en Mallorca, como combustible para la flota de transporte público de la isla, para inyectar en la red de gas reduciendo así el consumo de

gas natural o para dar electricidad a edificios, puertos, etc., y así, dar pasos hacia la descarbonización del sector energético nacional y europeo.

7 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). Electricity storage and renewables: Costs and markets to 2030, 2017. ISBN: 978-92-9260-038-9.
- [2] Aguado Molina, R., Casteleiro Roca, J.L., Jove Pérez, E., Zayas Gato, F., Quintián Pardo, H., Calvo Rolle, J.L. (2021). Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. A Coruña. Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións. ISBN: 978-84-9749-798-5. DOI: <https://doi.org/10.17979/spudc.9788497497985>
- [3] <https://www.iberdrola.com/> [último acceso: Agosto 2021]
- [4] Secretaría de Estado de Energía Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico. ESTRATEGIA DE ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO. Madrid 2021. ISBN: 978-84-18508-43-1
- [5] R. Peña-Alzola, R. Sebastián, J. Quesada and A. Colmenar, "Review of flywheel based energy storage systems," 2011 International Conference on Power Engineering, Energy and Electrical Drives, 2011, pp. 1-6, doi: 10.1109/PowerEng.2011.6036455.
- [6] Fundación de la energía de la comunidad de Madrid (FENER) y la consejería de Economía y Hacienda de la comunidad de Madrid. (2011) "Guía del almacenamiento de energía" (Comunidad de Madrid)
- [7] <https://elperiodicodelaenergia.com/> [último acceso: Marzo 2021]
- [8] A. Escobar Mejía y M. Holguín Londoño, Sistemas de almacenamiento de energía y su aplicación en energías renovables, ST, vol. 1, n.º 47, pp. 12 - 16, 1.
- [9] A.B. Gallo, J.R. Simões-Moreira, H.K.M. Costa, M.M. Santos, E. Moutinho dos Santos, Energy storage in the energy transition context: A technology review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 65, 2016, Pages 800-822, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.028>.
- [10] BORTOLOTTI, Michela. EASE/EERA. European Energy Storage Technology Development Roadmap 2017 Update. 2017.
- [11] A.B. Gallo, J.R. Simões-Moreira, H.K.M. Costa, M.M. Santos, E. Moutinho dos Santos, Energy storage in the energy transition context: A technology review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 65, 2016, Pages 800-822, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.028>.
- [12] BatteryUniversity.com [último acceso: Marzo 2021]
- [13] Guruprasad Alva, Yaxue Lin, Guiyin Fang, An overview of thermal energy storage systems, Energy, Volume 144, 2018, Pages 341-378, ISSN 0360-5442.

- [14] Thomas B. Reddy (edited) (2010) "Linden's Handbook of batteries" 4th edition McGraw-Hill.
- [15] ANEKE, Mathew; WANG, Meihong. Energy storage technologies and real life applications—A state of the art review. Applied Energy, 2016, vol. 179, p. 350-377.
- [16] <http://www.rongkepower.com/> [último acceso: Marzo 2021]
- [17] ASIAN DEVELOPMENT BANK (ADB). Handbook on battery energy storage system, 2018. ISBN 978-92-9261-471-3 (electronic).
- [18] United States Department of Energy Washington, DC 20585 Potential Benefits of High-Power, High-Capacity Batteries (January 2020)
- [19] revistadenergia.com [último acceso: Junio 2020]
<https://revistadenergia.com/innovador-proyecto-para-disenar-baterias-de-flujo-redox-menos-contaminantes/>
- [20] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD). HOJA DE RUTA DEL HIDRÓGENO: UNA APUESTA POR EL HIDRÓGENO RENOVABLE. Madrid 2020. NIPO: 665-20-094-9
- [21] ABDALLA, Abdalla M., et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. Energy conversion and management, 2018, vol. 165, p. 602-627.
- [22] KÖRNER, Alexander, et al. Technology roadmap-hydrogen and fuel cells. International Energy Agency (IEA): Paris, France, 2015.
- [23] IEA (2019), The Future of Hydrogen, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [24] Luzhi Tan, Xiaoming Dong, Changnian Chen, Zhiqiang Gong, Mingtao Wang, Diverse system layouts promising fine performance demonstration: A comprehensive review on present designs of SOFC-based energy systems for building applications, Energy Conversion and Management, Volume 245, 2021, 114539, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114539>.
- [25] MACFARLANE, Douglas R., et al. A roadmap to the ammonia economy. Joule, 2020, vol. 4, no 6, p. 1186-1205.
- [26] ROYAL SOCIETY. Ammonia: Zero-Carbon Fertiliser, Fuel and Energy Store. 2020.
- [27] Real Decreto 379/2001, de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de Almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas Complementarias MIE-APQ-1, MIE-APQ-2, MIE-APQ-3, **MIE-APQ-4**, MIE-APQ-5, MIE-APQ-6 y MIE-APQ-7. BOE núm. 112 de 10 de mayo de 2001.

- [28] Ramos Robles, M^a Dolores, Autora; García Pérez, Elena, editora; “Moleqla: Revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide.” Número 17, p. 22-24, 2015, ISSN 2173-0903, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España.
- [29] ROUWENHORST, Kevin HR, et al. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, vol. 114, p. 109339.
- [30] SÁNCHEZ, Antonio; MARTÍN, Mariano. Scale up and scale down issues of renewable ammonia plants: Towards modular design. *Sustainable Production and Consumption*, 2018, vol. 16, p. 176-192.
- [31] Matthew J. Palys, Prodromos Daoutidis, Using hydrogen and ammonia for renewable energy storage: A geographically comprehensive techno-economic study, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 136, 2020, 106785, ISSN 0098-1354, <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106785>.
- [32] WU, Chongjun, et al. Discussion on ammonia as one of the energy storage media of solar energy in China. *Energy Strategy Reviews*, 2021, vol. 38, p. 100697.
- [33] IRENA Coalition for Action (2021), Decarbonising end-use sectors: Practical insights on green hydrogen, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [34] WWW.Fertiberia.com [último acceso: Marzo 2021]
- [35] PALYS, Matthew J., et al. A novel system for ammonia-based sustainable energy and agriculture: Concept and design optimization. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019, vol. 140, p. 11-21.

TÍTULO: **SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA A GRAN ESCALA**

ANEXO

PETICIONARIO: **ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA**

AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N

15405 - FERROL

FECHA: SEPTIEMBRE DE 2021

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: JOSE LUIS GARCÍA SÁNCHEZ

ANEXO I: DOCUMENTO DE ASIGNACIÓN DEL TFM.



ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

ASIGNACIÓN DE TRABAJO FIN DE MÁSTER

En virtud de la solicitud efectuada por:
En virtud da solicitude efectuada por:

APELLIDOS, NOMBRE: *García Sánchez, Jose Luis*
APELIDOS E NOME:

Fecha de Solicitud: FEB2021
Fecha de Solicitude:

Alumno de esta escuela en la titulación de Máster en Eficiencia y Aprovechamiento Energético, se le comunica que la Comisión de Seguimiento del Máster ha decidido asignarle el siguiente Trabajo Fin de Máster:

O alumno de esta escola na titulación de Mestrado en Eficiencia y Aproveitamento Enerxético, comunícaselle que a Comisión de Seguemento do Mestrado decidiu asignarlle o seguinte Traballo Fin de Mestrado:

Título T.F.M: Estudio de los sistemas de almacenamiento de energía a gran escala

Número TFM: 4523M01A061

TUTOR: (Titor) *Casteleiro Roca, José Luis*

COTUTOR/CODIRECTOR: *Francisco Zayas Gato*

La descripción y objetivos del TFM son los que figuran en el reverso de este documento:

A descrición e obxectivos do TFM son os que figuran no reverso deste documento.

Ferrol a Jueves, 22 de Abril del 2021

Retirei o meu Trabajo Fin de Máster o día _____ de _____ do ano _____

Fdo: García Sánchez, Jose Luis

DESCRIPCIÓN Y OBJETIVO:OBJETO:

Conocer los diferentes sistemas de almacenamiento de energía (SAE) a gran escala, y estudiar la posibilidad de llegar a formar parte de la red de energía eléctrica del futuro. Además realizar un caso de estudio en el que coexistan distintos sistemas de almacenamiento, como por ejemplo baterías y producción de hidrógeno.

ALCANCE:

- Estudio de la necesidad de los SAE.
- Estudio general de los Sistemas de Almacenamiento de Energía.
- Selección de los SAE con mayor potencial para el almacenamiento a gran escala.
- Ejemplo de una planta (Solar o Eólica) con almacenamiento en baterías (Li-ion o Flujo) y producción de Hidrógeno verde. Planta similar a la que Iberdrola quiere poner en marcha en puerto llano.
- Exposición de conclusiones sobre los SAE.