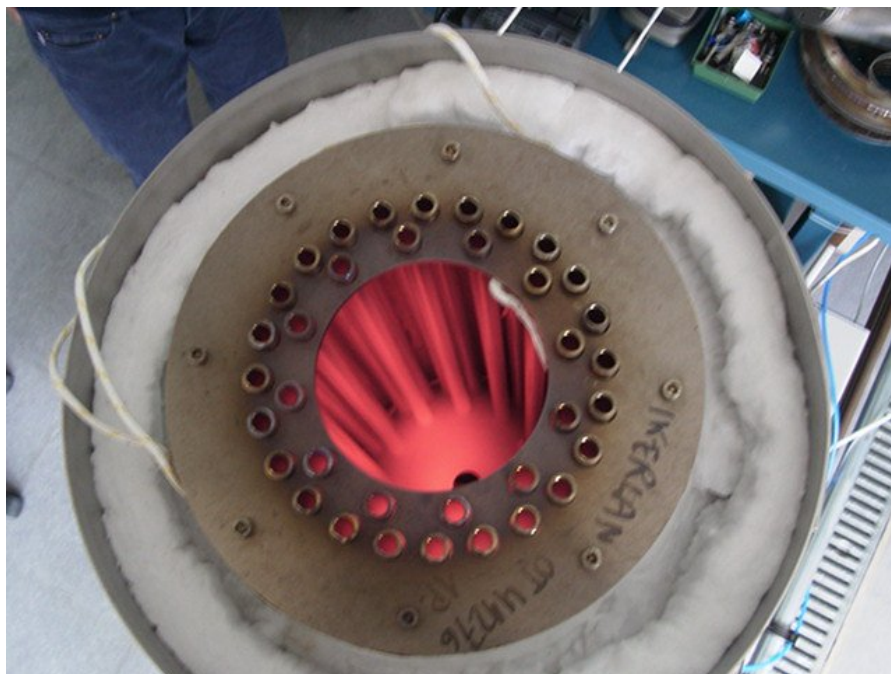
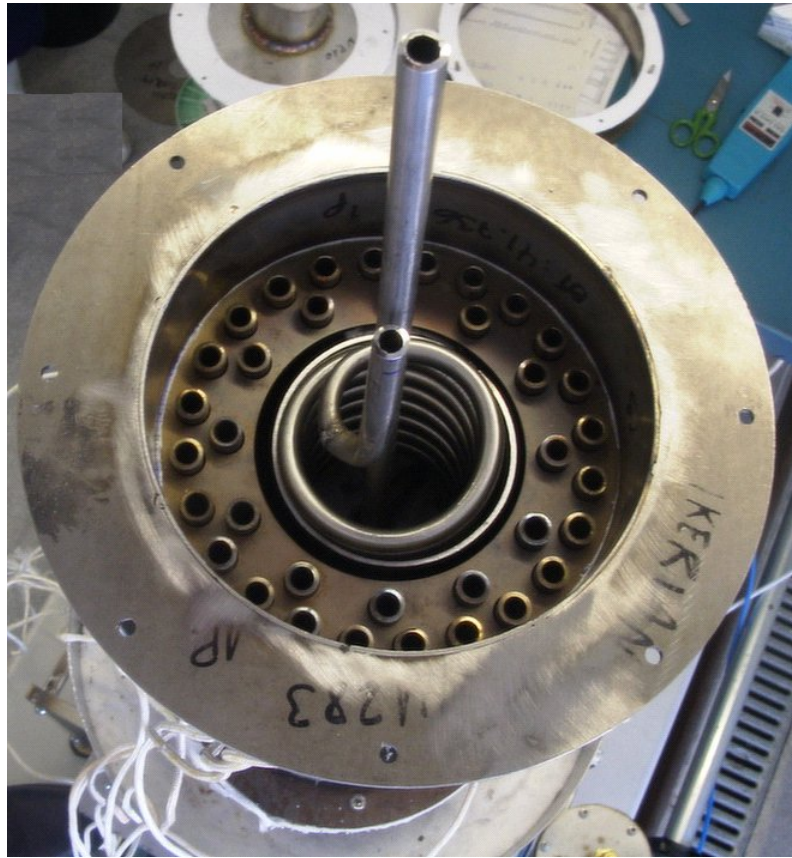


# LAS PILAS DE COMBUSTIBLE



<i>¿Qué es el rollo ese de las pilas de combustible?</i> .....	3
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	3
1.1 Combustibles fósiles, cambio climático y alternativas energéticas.....	3
2. <i>un poco de historia</i> .....	5
3. <b>CONCEPTOS BÁSICOS</b> .....	6
4. <i>Principio de funcionamiento de una celda de combustible</i> .....	7
5. <b>TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE</b> .....	8
5.1 INTRODUCCIÓN .....	8
5.2 PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (Proton Exchange Membrane Fuel Cell o PEMFC).....	10
5.3 PILAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS (Alkaline Fuel Cell o AFC).....	14
5.4 PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (Phosphoric Acid Fuel Cell o PAFC) 16	
5.5 PILAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATOS FUNDIDOS (Molten Carbonate Fuel Cell o MCFC) .....	18
5.6 PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS (Solid Oxide Fuel Cell o SOFC) .....	20
5.7 APLICACIONES ACTUALES DE LA PILA DE COMBUSTIBLE.....	23
5.8 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE .....	44
5.9 MEDIO AMBIENTE.....	47
6. <i>el hidrógeno combustible – métodos de OBTENCIÓN y APLICACIÓN a las pilas de combustible</i> .....	50
6.1 Introducción .....	50
6.2 Algunas características del hidrógeno.....	51
6.3 Métodos de producción.....	53
7. <i>A modo de conclusión</i> .....	60
8. <i>Referencias</i> .....	61
9. <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	61
10. <b>ANEXO I: Ecuación de NERNST</b> .....	63
10.1 Aplicación a pilas .....	63
10.2 Ejemplo de aplicación.....	63
10.3 Simplificación por temperatura estándar.....	63
10.4 Unidades.....	64

## ¿QUÉ ES EL ROLLO ESE DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE?

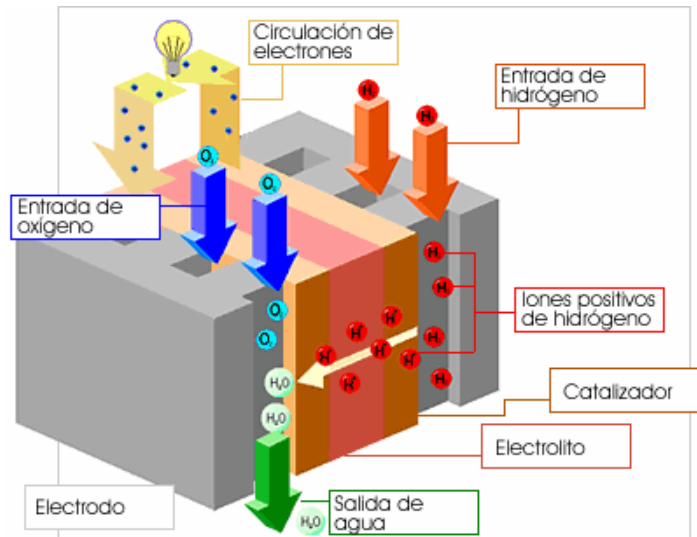
### 1. INTRODUCCIÓN

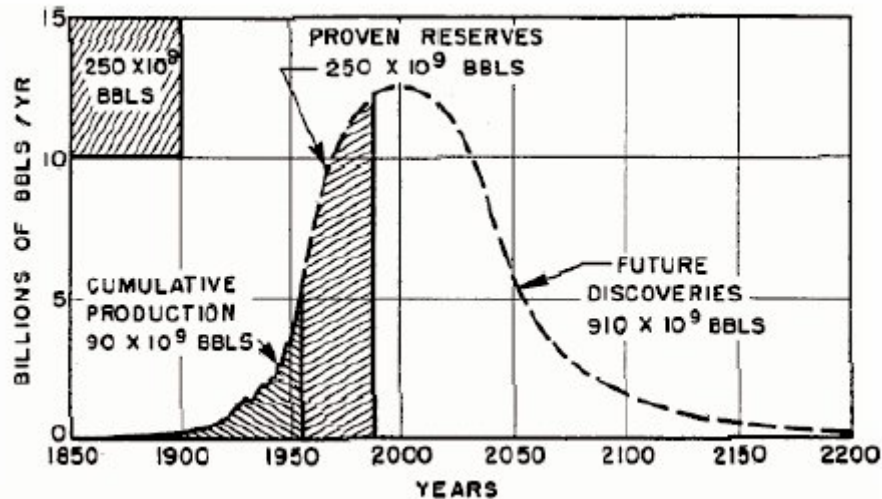
#### 1.1 Combustibles fósiles, cambio climático y alternativas energéticas.

Últimamente, el cambio climático y sus consecuencias sobre la vida en nuestro planeta han suscitado un creciente interés en el desarrollo de fuentes de energía alternativas a las tradicionales basadas en combustibles fósiles que actualmente dominan nuestro mapa energético. Asimismo, el principio del fin de las reservas mundiales de éstos se producirá más pronto que tarde al ritmo actual de crecimiento en su demanda. Llegados al punto de producción máxima de petróleo, la búsqueda de nuevas fuentes de energía

alternativas se deberá llevar a cabo al margen de ventajas e inconvenientes del modelo actual frente a sus posibles substitutos. Nos encontramos por tanto con dos importantes argumentos, el medioambiental y el económico, que a pesar de que generalmente son antagonistas, hacen "frente común" para impulsar un cambio en el modelo energético.

La preocupación de la comunidad internacional en lo que concierne al cambio climático quedó expuesta en el protocolo de Kyoto [1] (1997), aprobado por la mayoría de países industrializados a pesar de las sonoras negativas de países como EEUU. En éste se aboga por una reducción en las emisiones de los gases que contribuyen al efecto invernadero en plazos relativamente cortos de tiempo. De lo contrario, las consecuencias en forma de calentamiento global, subida del nivel de los mares, etc, serían aún más graves de lo que ya se ha venido observando en los últimos años del s. XX y principios del XXI, llegándose a poner en peligro nuestra forma de vida en el planeta. El agotamiento a corto-medio plazo de las reservas de combustibles fósiles es motivo de debate, aunque las estimaciones más optimistas hablan de solamente un par de décadas más de petróleo "barato", es decir de producción creciente. [2] Otras predicciones menos optimistas consideraban, ya en los años 40 que, probablemente, en los primeros años del nuevo milenio alcanzaríamos el pico de producción [3], ver Figura, confirmándose esta predicción en la actualidad.



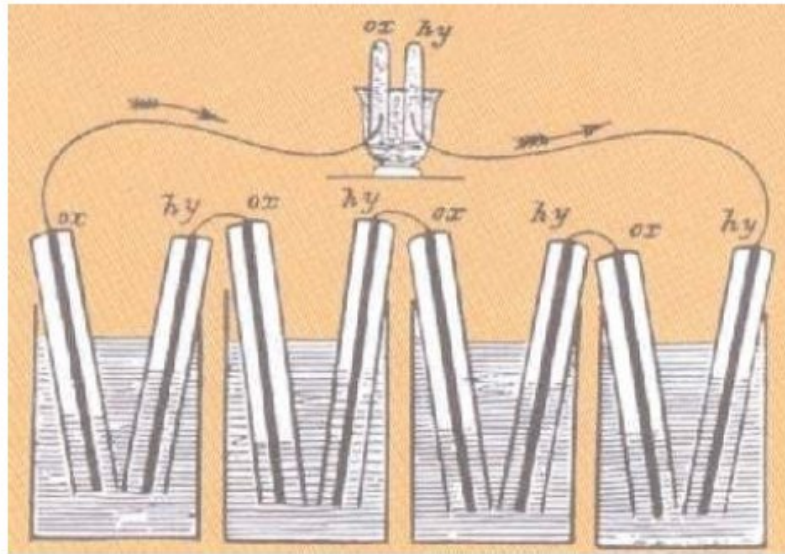


Gráfica original de Hubbert[3] mostrando la predicción del máximo de producción en torno al año 2000.

Sea de una manera o de otra, se necesita urgentemente de nuevas formas de obtener la energía de la que depende nuestra sociedad del bienestar, buscando en la medida de lo posible un mayor compromiso con el medio ambiente. Es precisamente aquí donde el desarrollo de las llamadas energías renovables, esto es solar, eólica, mareomotriz (mareas y olas), geotérmica, etc., puede encontrar la solución a nuestros problemas, ofreciendo una considerable cantidad de energía con bajo impacto medioambiental. En las últimas décadas está teniendo lugar una verdadera revolución en la investigación de los métodos de producción, almacenamiento y conversión de energía. En los últimos años se están desarrollando nuevas tecnologías para generar energía de forma limpia, eficiente y descentralizada. Una posible alternativa la constituyen las pilas de combustible. De hecho, las pilas de combustible parecen destinadas a ser campos de alta tecnología a principios del próximo siglo. Se prevé que la operación de estas instalaciones, así como la construcción de aplicaciones, sistemas y componentes, creará en un futuro próximo numerosos puestos de trabajo de alto contenido tecnológico.

Primeramente nos centraremos en las Pilas de Combustible, para al final hablar un poco del hidrógeno, que es su principal combustible.

## 2. UN POCO DE HISTORIA

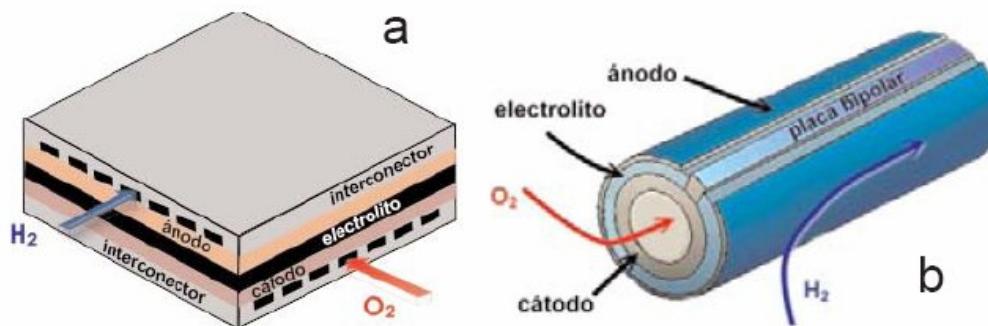


*Representación esquemática de la pila de Grove [6] (1842).*

La primera demostración práctica de una "batería de gas" –como él las llamaba– fue publicada en Febrero de 1839 por Sir William Grove, [4] a pesar de que fue Christian Friedrich Schönbein quien descubrió los efectos de la "electrolisis inversa" un año antes. Este publicó, [5] al igual que Grove, sus resultados en *Philosophical Magazine*, pero en Enero del mismo año. La pila de Grove usaba ácido sulfúrico como electrolito y trabajaba a temperatura ambiente, ver Figura. El término "pila de combustible" fue acuñado por vez primera en 1889 cuando L. Mond y C. Langer intentaron construir una unidad que utilizaba aire y gas de hulla industrial. Por aquella época, el fenómeno de la conducción eléctrica no estaba claro. Se sabía que los metales conducían de acuerdo con la ley de Ohm y que las disoluciones acuosas iónicas conducían grandes entidades llamadas iones. En 1893, Ostwald clarificó este panorama al determinar experimentalmente la función de los diferentes componentes de una pila de combustible como son electrodos, electrolito y, agentes reductores y oxidantes.

Las pilas de combustible cerámicas vendrían mucho más tarde y comenzarían con el descubrimiento de Nernst, en 1899 de los electrolitos de óxidos sólidos. Nernst observó que la zircona dopada con diferentes elementos presentaba diferentes tipos de conducción eléctrica. Así, era aislante a temperatura ambiente, de 600°C a 1000°C conducía iones y a 1500°C presentaba conductividad mixta. Entonces propuso utilizar sólidos de  $ZrO_2$  dopados con 15% de  $Y_2O_3$ , llamada "masa de Nernst" para reemplazar los filamentos de carbono de las lámparas eléctricas. Pero no fue hasta 1935 que se pudo aprovechar este electrolito. En dicha fecha, Schottky publicó un artículo sugiriendo que la "masa de Nernst" podría ser utilizada como un electrolito sólido en una pila de combustible. Sin embargo, la operación de la primera pila de combustible cerámica, a 1000°C, vendría de la mano de Baur y Preis en 1937. Ellos usaron conductores iónicos como electrolitos basados en  $ZrO_2$  dopado con Mg o Y, con forma de crisol tubular. Hierro o carbón como ánodo y  $Fe_3O_4$  como cátodo. Obtuvieron potenciales en circuito abierto (OCV) que oscilaban en torno a 1.1V a 1000°C, utilizando hidrógeno o CO como combustible y aire como oxidante. Sin embargo

las densidades de corriente obtenidas eran muy bajas debido en parte a la gran resistencia interna. En 1958, Francis Bacon sustituyó los electrolitos ácidos por electrolitos básicos, como el KOH, que no es tan corrosivo con los electrodos y supuso el desarrollo de las pilas alcalinas (AFCs). Estas pilas tenían un coste muy elevado, pero su fiabilidad las llevó a ser empleadas en el programa espacial Apolo (1968), proporcionando energía y agua para la nave. Otro momento importante llegó en 1970 cuando Du Pont desarrolló las membranas de Nafion™, lo que supuso la puesta en marcha de las pilas poliméricas (PEMFC). Durante la década de los 70 y primeros años de los 80 se produjeron numerosos avances en el desarrollo práctico de las pilas. Por ejemplo, en las pilas cerámicas se pasó de la clásica configuración plana, ver Figura a, con electrolitos muy gruesos a nuevas configuraciones como la tubular, Figura b, empleando el concepto de electrolito en capa delgada para mejorar el rendimiento de las pilas.



*Dos configuraciones básicas de una pila (a) planar y la (b) tubular.*

Así llegaron los grandes avances como el primer vehículo propulsado por pilas de combustible de la compañía canadiense Ballard (1993). En la actualidad las empresas automovilísticas más importantes del mundo están trabajando en la optimización de esta tecnología en busca de su comercialización. De hecho, se pueden encontrar automóviles o autobuses con sistemas de propulsión basados en pilas de combustible así como plantas que pueden generar hasta decenas de MW.

### 3. CONCEPTOS BÁSICOS

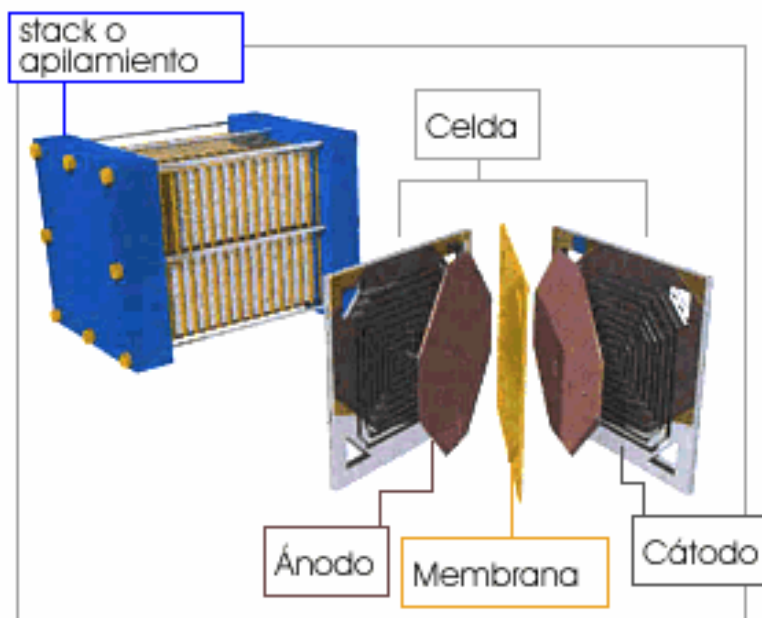
Las **Pilas de Combustible** son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción directamente en energía eléctrica. La diferencia principal con las baterías convencionales es que éstas son acumuladores de energía en las que la máxima energía depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas, dejando de producir energía cuando se consumen dichos reactivos, es decir, cuando se “gastan”. Las Pilas de Combustible, por el contrario, son dispositivos que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma indefinida mientras se suministra combustible y oxidante a los electrodos. Sólo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitan la vida de operación práctica de las Pilas de Combustible.

¿Quién no ha efectuado alguna vez el experimento de colocar dos trozos de conductor eléctrico, conectados a los bornes de una pila e introducidos en un vaso con agua salada? Se observa que de cada trozo de cable salen burbujitas, y si se coloca un tubo de ensayo invertido lleno de agua sobre cada cable se observa que en uno se desplaza el doble de volumen de agua que en el otro. Se está produciendo la electrólisis del agua, que da lugar a un volumen doble de hidrógeno que de oxígeno, ya que la molécula de agua es  $H_2O$ ; dos volúmenes de H por cada volumen de O.

Pues bien, el principio de funcionamiento en el que se basan las Pilas de Combustible es el inverso al de la reacción electrolítica; oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua con producción de energía eléctrica y calor. Se trata, por lo tanto, de una **reacción limpia**, en la que el único producto es el vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente. Si se colocasen juntos  $H_2$  y aire, no pasaría nada, se mezclarían y punto. Si se hace saltar una chispa en la mezcla, se produciría la reacción, pero tendríamos el motor de explosión más caro del mundo, puesto que el  $H_2$  es caro. Además, se elevaría tanto la temperatura que el  $N_2$  del aire daría lugar a  $NO_x$  que no son nada ecológicos.

Además del hidrógeno puro pueden emplearse como combustibles otras fuentes como gasolina, gases licuados del petróleo, metanol, etanol, etc., que tan solo precisarían de un tratamiento adecuado (reformado, purificación) para adaptarlos a los diferentes tipos de Pilas de Combustible.

#### 4. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE



La unidad básica de una Pila de Combustible se denomina "**monocelda**". Una celda está formada por un "sandwich" de dos electrodos porosos con una lámina de electrolito entre ambos.

El hidrógeno ( $H_2$ ) penetra por el electrodo negativo (ánodo) y se disocia, en presencia del catalizador, en iones positivos  $H^+$  y electrones. El oxígeno ( $O_2$ ) procedente del aire penetra por el electrodo opuesto (cátodo) y se disocia igualmente en presencia del catalizador en iones  $O_2^-$ . Los iones positivos del hidrógeno se escapan a través del electrolito en dirección al cátodo, dejando a los

electrones libres en el ánodo.

Si existe un camino eléctrico entre el ánodo y el cátodo los electrones lo recorrerán, produciendo corriente eléctrica. En el cátodo los iones hidrógeno, el oxígeno y los electrones se vuelven a combinar para formar moléculas de agua.

O sea, para entendernos, la unidad básica de una Pila de Combustible es como un sándwich de pan de molde con jamón. Por una de las rebanadas entra el  $H_2$  y por la otra el  $O_2$ . El jamón solo deja pasar iones  $H^+$  ó iones  $O_2^-$ , dependiendo del tipo de jamón (material), pero no los dos a la vez. Por ejemplo, en las Pilas de Membrana (PEM) los que pasan son los  $H^+$ . Si les dejaran, cada molécula de  $H_2$  cedería 2 electrones convirtiéndose en dos iones  $H^+$ , y cada molécula de  $O_2$  tomaría 2 electrones para pasar a iones  $O^-$ . Uniendo exteriormente las dos rebanadas de pan mediante un cable conductor se consigue este trasiego de electrones. Así pues, colocando los materiales adecuados y conectando exteriormente un cable eléctrico, unos de los iones pasan de una rebanada de pan a la otra atravesando el jamón mientras que los electrones lo hacen por el cable conductor. Dependiendo del jamón, en una u otra rebanada de pan se formará agua por la unión regulada catalíticamente de  $H_2$  y  $O_2$ , pero sin que haya explosión o combustión propiamente dicha, sino todo muy tranquilito y controlado.

¿Por qué una molécula de  $H_2$  y  $O_2$  se convierten en iones  $H^+$  y  $O^-$  cediendo o tomando electrones? Es por la conjunción del electrolito, el catalizador y las presiones parciales de ambos gases; todo ello plasmado en la ecuación de Nernst (Walther Hermann Nernst, Briesen, Prusia, 25 de junio de 1864 - Ober-Zibelle, Alemania, 18 de noviembre de 1941; físico y químico alemán, premio Nobel de Química en 1920). Ver anexo I.

Además de esta energía eléctrica se produce un importante desprendimiento de **energía térmica** en forma de calor, más en unos tipos de pila que en otros.

Una celda de combustible produce una diferencia de potencial algo mayor que un voltio en circuito abierto, por lo que, para producir tensiones más elevadas, se recurre a la disposición en serie de celdas formando un **"stack" o apilamiento**. A este apilamiento de celdas debidamente implementado en una estructura que permita disipar el calor, posibilite la circulación necesaria de los gases, y ofrezca los terminales positivo y negativo para la utilización de la energía eléctrica producida, se le denomina Pila de Combustible.

## 5. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

### 5.1 INTRODUCCIÓN

Hay varias formas de clasificar los tipos de Pilas de Combustible, pero la más corriente es por el tipo de electrolito que utilizan, que es la que ha dado lugar a su denominación. Según este criterio tendremos Pilas de Combustible que operan a diferentes temperaturas, que necesitan mayor o menor pureza del hidrógeno suministrado y que, en definitiva, son más o menos adecuadas para ciertas aplicaciones.



Tipo	Electrolito	Temperatura de operación °C	Usos	Ventajas	Desventajas
Membrana polimérica (PEMFC)	Polímero sólido	60-100	Generación estacionaria. Portátiles. Vehículos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento.</li> <li>▪ Baja temperatura.</li> <li>▪ Arranque rápido.</li> </ul>	Catalizadores costosos. Sensible a impurezas en H <sub>2</sub> u otro combustible.
Alcalina (AFC)	Solución acuosa de hidróxido de potasio	90-100	Espacio. Militar.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reacción catódica más rápida en electrolito alcalino.</li> <li>▪ Mayor eficiencia.</li> </ul>	Sensible a impurezas.
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico líquido	175-200	Generación estacionaria. Portátiles.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 85 % eficiencia en cogeneración de electricidad y calor.</li> <li>▪ Acepta H<sub>2</sub> impuro.</li> </ul>	Catalizador de Pt. Baja corriente y potencia. Gran peso y volumen.
Carbonatos fundidos (MFCF)	Solución líquida de litio, sodio y potasio	600-1000	Generación estacionaria.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ventajas por alta temperatura: mayor eficiencia, catalizadores más baratos.</li> </ul>	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil.
Óxidos sólidos (SOFC)	Óxido de Zr sólido con adiciones de Itrio	600-1000	Generación estacionaria.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ventajas por alta temperatura.</li> <li>▪ Ventajas electrolito sólido.</li> </ul>	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil.
Metanol directo (DMFC)	Similares a las PEM, pero con metanol como combustible	60-100	Generación estacionaria. Portátiles.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Usa un combustible líquido (más cómodo y mayor densidad energética)</li> <li>▪ Reformado in situ en la propia Pila</li> </ul>	<p>Problemas de cross-over (metanol atraviesa electrolito sin reaccionar)</p> <p>Baja densidad energética. Aprox. Triple tamaño que una PEM para misma potencia.</p>

No todas las Pilas de Combustible están en la misma fase de desarrollo; las pilas poliméricas y de ácido fosfórico se hallan en un estado más próximo a la comercialización que el resto de las alternativas tecnológicas. Ello no quiere decir que haya un claro ganador, ya que, como hemos visto, las distintas tecnologías están orientadas hacia diferentes sectores del mercado.

## **5.2 PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (Proton Exchange Membrane Fuel Cell o PEMFC)**

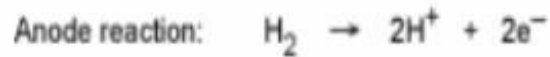
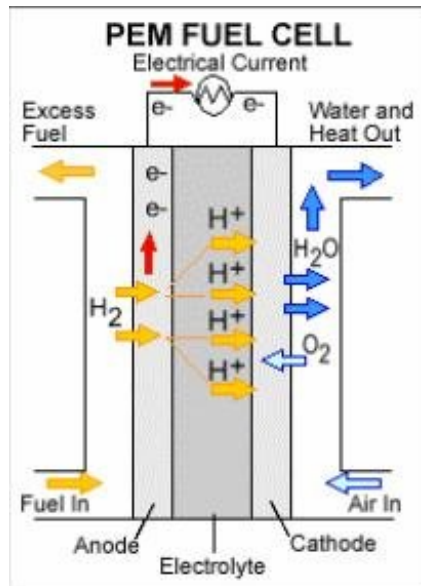
### *5.2.1 Introducción*

La Pila de Combustible de Membrana de Intercambio protónico o Pila de Combustible Polimérica (PEM, del inglés Proton Exchange Membrane) ofrece densidades de corriente mucho mayores que las de cualquier otro tipo de pilas de combustible, con la excepción a algunas pilas alcalinas desarrolladas para aplicaciones espaciales. Las Pilas PEM pueden ser alimentadas por combustibles reformados y con aire. La utilización de un polímero sólido como electrolito elimina la corrosión y los problemas de seguridad asociados a los electrolitos líquidos. Su temperatura de funcionamiento es baja, lo que permite arranques instantáneos y no requiere aislamientos térmicos. Los últimos avances apuntan hacia la posibilidad de una gran reducción de costes de esta tecnología.

### *5.2.2 Un poco de historia*

Las Pilas tipo PEM fueron desarrolladas en General Electric por Grubb y Niedrach en 1960 para suministrar energía eléctrica a la aeronave Gemini en su misión orbital alrededor de la tierra. Una nueva formulación de polímero desarrollada por Grot en 1972 mejoró las características y la durabilidad del electrolito, y más tarde en 1986, Raistrick realizó grandes mejoras en los procesos de fabricación. Unos años más tarde en 1990, Prater anunció la posibilidad de utilizar este tipo de Pilas de Combustible para vehículos terrestres. El gran reto era reducir el efecto nocivo del CO, un subproducto de la obtención de hidrógeno por reformado, ya que envenenaba fuertemente los catalizadores de platino. Una nueva técnica llamada “air bleed” descubierta por Gottesfeld y Pafford en 1988 fue desarrollada y permitió que este tipo de Pilas de Combustible operase con hidrógeno obtenido a partir de alcoholes o combustibles carbonados.

## 5.2.3 Reacciones químicas y diagrama



## 5.2.4 Información técnica adicional

Las Pilas tipo PEM utilizan un polímero sólido como electrolito. Esta membrana es un aislante electrónico, pero un excelente conductor de iones hidrógeno. Los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonados parecidos al teflón, al cual se le añaden “sulfonic acid groups”. Las moléculas ácidas se fijan en el polímero y no pueden separarse, pero los protones de estos grupos ácidos pueden migrar a través de la membrana. Al ser la membrana sólida, no hay problemas de pérdida de electrolito que pueda afectar a la vida de la Pila de Combustible.

La membrana que se utiliza parece una hoja de gelatina y puede ser manejada fácilmente y sin peligro alguno. El ánodo y el cátodo se preparan aplicando una muy pequeña cantidad de platino en una de las caras de una superficie porosa de grafito, que ha sido antes impermeabilizada con teflón. El electrolito se sitúa entre los dos electrodos, y los tres componentes se sellan a presión para producir una MEA (Membrane Electrode Assembly). Este conjunto, es el corazón de la Pila de Combustible y mide menos de un milímetro de ancho.

El ánodo y el cátodo se ponen en contacto por la parte de atrás por placas de grafito con canales. Los electrones circulan por el espacio entre canales lo que permiten la circulación de la corriente eléctrica por un circuito externo.

Las reacciones que tienen lugar en los electrodos en una pila tipo PEM son análogas a las de la PAFC. EL hidrógeno de entrada se consume en el ánodo, separándose en electrones que circulan por el circuito externo y protones hidrógeno que atraviesan entran en la membrana. En el cátodo, el oxígeno se combina con los electrones y los iones hidrógeno para producir

agua. El agua no se disuelve en el electrolito sino que se expulsa con el gas de alimentación del cátodo. Como las pilas tipo PEM operan a unos 60 °C, el agua se produce de forma líquida y se expulsa por el excedente de flujo de alimentación del cátodo.

Las prestaciones de las PEM han mejorado mucho en los últimos años. Se consiguen densidades de corriente cercanas a los 900 mA/cm<sup>2</sup> a una tensión de 0.7 V por celda con hidrógeno y oxígeno a unas 4 atm. de presión. Si el hidrógeno y el oxígeno se introducen a presión ambiente, se pueden alcanzar densidades de 530 mA/cm<sup>2</sup>

En 1987, la empresa Ballard Power Systems recibió una membrana polimérica de Dow Chemical. Cuando Ballard la puso con sus dispositivos para producir un stack, esta membrana entregó cerca de 4.2 A/cm<sup>2</sup> a una tensión de 0.5V por celda con hidrógeno y oxígeno a 4 atm. de presión. Esto representa una densidad de potencia de 2.1W/cm<sup>2</sup>. Este stack tiene prestaciones bastante superiores a las del Nafión.

Las densidades de corriente descritas anteriormente son diez veces mayores a las de otros sistemas de Pilas de Combustible. Esto hace pensar que el potencial de las PEM en cuanto a reducción de tamaño y coste es enorme. En un stack de 5 Kw., Ballard ha alcanzado a 0.7V, densidades de corriente cercanas a 680 mA/cm<sup>2</sup>. Las dimensiones del stack son 250\*250\*425 mm, por lo que se obtienen rendimientos de 190, 7 kW/m<sup>3</sup>, aunque se puede alcanzar seguramente en los próximos años cifras que se aproximen a los 500 kW/m<sup>3</sup>.

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

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

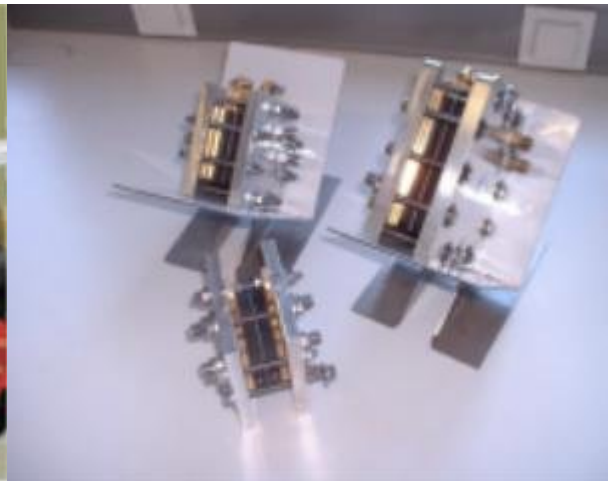
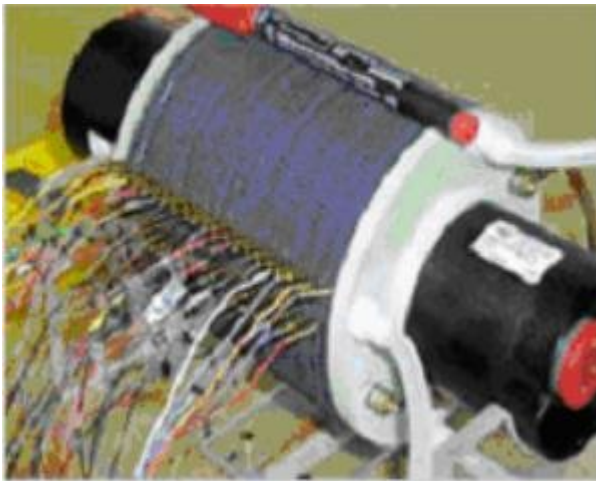
Cuando una PEM opera con hidrocarburos reformados, el CO producido en el proceso debe ser eliminado y convertido en CO<sub>2</sub> por un proceso de oxidación. Este proceso es simple desde el punto de vista de la catálisis y se puede integrar fácilmente en el sistema completo.

Una PEM puede operar con aire. Como ocurre con el resto de las Pilas de Combustible, si se aumenta la presión de los flujos de entrada, las prestaciones mejoran. Para las distintas aplicaciones hay que barajar si merece la pena el gasto en presurizar los flujos de entrada con el aumento de la eficiencia. Sin embargo presiones superiores a los 5 atm. empiezan a ser dañinas para los sistemas. Otra posibilidad ya que la membrana es sólida y es capaz de soportar diferenciales de presión entre los dos flujos del ánodo y cátodo, se puede optimizar la pila para presiones diferentes de combustible y aire.

Otro de los gastos más significativos en las PEM son los catalizadores de platino, por lo que en los últimos años se ha tratado de reducir la cantidad de platino necesaria para la reacción. En principio se están utilizando cantidades cercanas a los  $0.00032 \text{ g/cm}^2$ , aunque algunos desarrollos de los Alamos Laboratory han demostrado técnicas para reducir esta cantidad hasta los  $0.00000023 \text{ g/cm}^2$  manteniendo las prestaciones. Se espera que en los próximos años se sigan reduciendo estas cantidades para poder reducir el coste de las Pilas de Combustible.

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

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



### 5.3 PILAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS (Alkaline Fuel Cell o AFC)

#### 5.3.1 Introducción

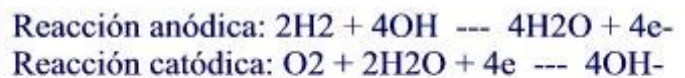
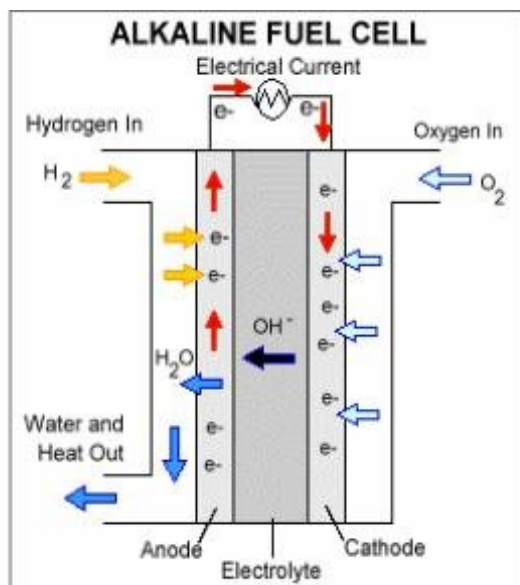
Las Pilas de Combustible Alcalinas (AFC, del inglés Alkaline Fuel Cells) fueron una de las tecnologías embrionarias. Sus primeros usos estaban orientados a suministrar energía eléctrica y agua en las naves espaciales norteamericanas de los años 60. El electrolito utilizado es una solución de hidróxido de potasio diluido y utilizan una gran variedad de metales no preciosos como catalizadores.

#### 5.3.2 Un poco de historia

En 1946, Davtayan desarrolló una Pila de Combustible de baja temperatura con un electrolito alcalino que operaba a presión atmosférica. El electrolito era una solución acuosa de hidróxido de potasio (concentración 35%), y el catalizador principal era plata. Los electrodos se forraron con una parafina para impermeabilizarlos y se alcanzaron densidades cercanas a los 25A/cm<sup>2</sup>.

Años más tarde Bacon, (1954, 1969 y 1979) utilizó un electrolito de KOH con electrodos no metálicos y la alimentó con hidrógeno y oxígeno puros para construir la primera Pila de Combustible alcalina en operación. Tras varios trabajos de mejora de las prestaciones de esta Pila, en 1954 consiguió alcanzar eficiencias cercanas a los 1076A/cm<sup>2</sup> con una tensión de 0.6V y a una temperatura de 240 °C. Finalmente Bacon, entre los años 1962 y 1979 comenzó a trabajar en un programa para la NASA y su desarrollo de sistema auxiliar de energía se embarcó en la nave Apollo en 1965.

#### 5.3.3 Reacciones químicas y diagrama



#### 5.3.4 Información técnica adicional

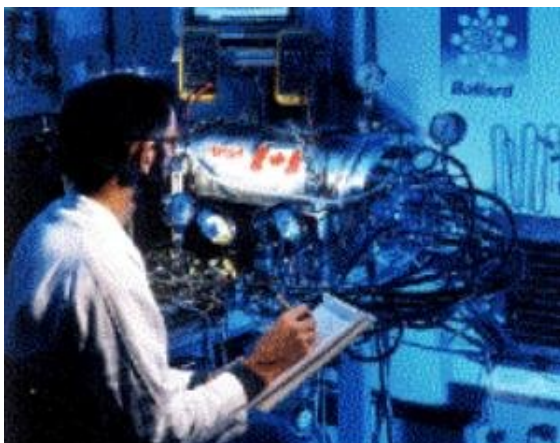
La temperatura de funcionamiento de las AFC ronda los 70-120 °C, y suelen operar a presión atmosférica. La tensión de las celdas suele ser 0.8V y la densidad de corriente está en torno a los 1500A/m<sup>2</sup>. El combustible debe ser hidrógeno puro y su eficiencia ronda el 55%. La vida útil ronda el año de operación. Los electrodos suelen ser de Níquel y óxido de Níquel, o de carbono dopado con platino.

Uno de los mayores problemas que surgen es que el combustible debe ser hidrógeno de gran pureza con nula concentración de CO o CO<sub>2</sub>. Si existen restos de CO<sub>2</sub>, este es absorbido por el KOH y se forma carbonato potásico, lo que reduce enormemente la eficiencia de la Pila de Combustible. Otra opción es utilizar amoníaco como portador de hidrógeno.

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

La principal prestación que ofrecen las AFC es su funcionamiento a baja temperatura, la cual permite alcanzar eficiencias del 55 al 60%, mucho mayor que cualquier proceso térmico sometido al principio de Carnot. Esta baja temperatura también permite que la duración de los componentes sea mayor.

En estos últimos años, algunos fabricantes de Pilas de Combustible Alcalinas han utilizado catalizadores no metálicos. La empresa ZeTek Power PLC ha desarrollado un barco de pasajeros para viajes turísticos en Bonn con una potencia de 7.5 Kw. La empresa Electric Auto Corporation ha desarrollado también un coche, el “Silver Volt Electric Car”, que utiliza amoníaco como combustible.



## 5.4 PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (Phosphoric Acid Fuel Cell o PAFC)

### 5.4.1 Introducción

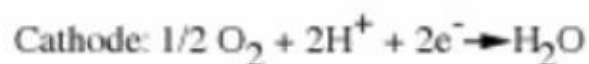
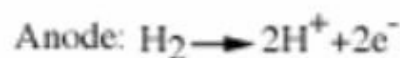
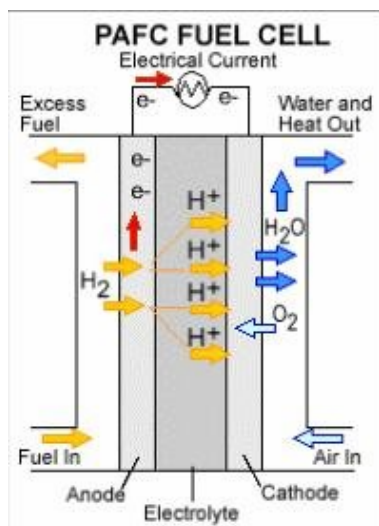
La Pila de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC, del inglés Phosphoric Acid Fuel Cell) es la tecnología más madura en cuanto a desarrollo y comercialización se refiere. Lleva más de 20 años en desarrollo y ha recibido una inversión mundial total cercana a los 500 millones de dólares. La Pila de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC) tuvo un crecimiento considerable hace unos años ya que se creía que de todas las tecnologías de baja temperatura, era la única tecnología que podía proporcionar una tolerancia relativa a combustibles provenientes de hidrocarburos reformados, por lo que su implantación sería más fácil a corto plazo.

### 5.4.2 Un poco de historia

El desarrollo de las Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico tuvo lugar durante el programa "TARGET" (Pratt y Whitney, 1967-1975), alcanzando sus objetivos en 1975 al demostrar un sistema de generación de energía para el sector residencial alimentado por gas natural. Unos años más tarde en el proyecto "Moonlight" (1981-1992), compañías japonesas desarrollaron sistemas con una eficiencia mucho mayor que la alcanzada años atrás.

En 1984, Appleby hizo que este tipo de Pila de Combustible fuese viable económicamente cuando descubrió que el carbón era estable en las condiciones de trabajo del sistema, por lo que utilizó este componente para desarrollar los colectores, los electrodos y los soportes de los catalizadores.

### 5.4.3 Reacciones químicas y diagrama





#### 5.4.4 Información técnica adicional

La Pila de Combustible de Ácido Fosfórico utiliza ácido fosfórico como electrolito. Este está contenido en una matriz de “carbide silicone bonded with Teflon”. La estructura porosa de esta matriz evita las fugas de electrolito por efecto capilar. Sin embargo algo de ácido si puede perderse en los flujos de combustible y oxidante, por lo que tras unas horas de operación debe añadirse algo de ácido. Los catalizadores son de platino y los electrodos de carbono poroso.

El subproducto del proceso es agua, la cuál se elimina con el oxidante en el cátodo (aire u oxígeno). El procedimiento de eliminación de este agua requiere que el sistema opere a temperaturas cercanas a los 190 °C. A temperaturas menores, el agua se disolvería en el electrolito y no se podría eliminar. A temperaturas mayores, el ácido fosfórico se descompondría.

El exceso de calor se recoge con intercambiadores situados en las placas de carbón para cada celda. El refrigerante puede ser líquido o gaseoso aunque normalmente se utiliza agua.

En el ánodo, el hidrógeno se separa en dos protones (H<sup>+</sup>), los cuales atraviesan el electrolito hasta el cátodo. Los dos electrones pasan por un circuito externo hasta el cátodo. Como pasa en las PEM, en el cátodo se unen los electrones, con los protones y los átomos de oxígeno para producir agua.

Las plantas de generación basadas en esta tecnología ofrecen eficiencias entre el 36% y el 42%. Eficiencias mayores se pueden alcanzar con flujos de combustible y oxidante presurizados, lo que por otra parte conlleva un mayor gasto en los elementos del sistema. La energía térmica que se puede obtener de este tipo de Pilas de Combustible es muy similar a la energía eléctrica, su eficiencia también ronda entre el 37 y el 41%. La densidad de potencia de este tipo de Pilas de Combustible está en torno a los 0,18 W/cm<sup>2</sup>.



## 5.5 PILAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATOS FUNDIDOS (Molten Carbonate Fuel Cell o MCFC)

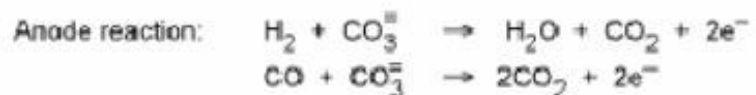
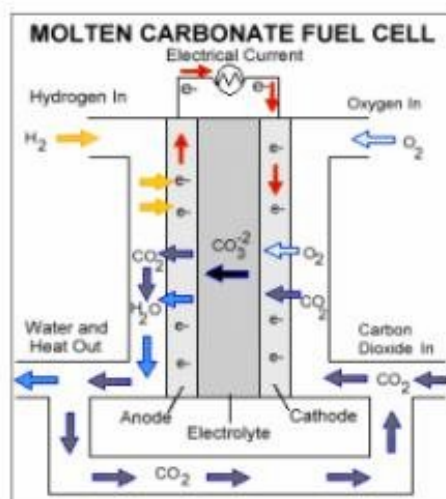
### 5.5.1 Introducción

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

### 5.5.2 Un poco de historia

La utilización de los carbonatos alcalinos como elementos básicos para el desarrollo de una Pila de Combustible que utilizase “carbón directo” fue probada por Baur and Preis (1937) en Suiza, pero poco a poco estos materiales fueron evolucionando hacia otro tipo de sales por su compatibilidad con el combustible oxidado. Algo más tarde, en 1946, el científico ruso Davtyan desarrolló una celda que operaba a 700 °C con un conductor sólido iónico como electrolito. Unos años más tarde, Broers y Katelaar (1969) realizando ensayos con el electrolito desarrollado años atrás por Davtyan descubrieron que se constituía de dos fases diferentes, una de ellas fundida con carbonatos, fosfatos, tungstatos y silicatos y otra fase sólida con óxidos relativamente raros en la tierra. Fue en esa misma década cuando el “Institute of Gas technology” empezó su estudio en las Pilas de Combustible de carbonatos fundidos, demostrando su capacidad de generar energía eléctrica a alta temperatura.

### 5.5.3 Reacciones químicas y diagrama



#### *5.5.4 Información técnica adicional*

La Pila de Combustible de carbonatos fundidos utiliza una sal de carbonato fundido como electrolito. Normalmente se utiliza carbonato de litio o carbonato de potasio. Su temperatura de operación está en torno a los 650 °C, a la cual esta sal es líquida y se comporta como un buen conductor iónico. Este electrolito está contenido en una matriz cerámica porosa e inerte, normalmente  $\text{LiAlO}_2$ .

La reacción anódica ocurre entre el hidrógeno y los iones carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ) del electrolito, lo que da como productos  $\text{CO}_2$  y agua, además de liberar electrones. La reacción catódica combina el oxígeno, el  $\text{CO}_2$  y los electrones que han circulado por el circuito externo, produciendo otra vez iones carbonato que se unen al electrolito. Existe pues una necesidad de  $\text{CO}_2$  en el oxidante, por lo que hay que dotar estas pilas con un sistema de captación de  $\text{CO}_2$  para su funcionamiento.

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

La Pila de Combustible de Carbonatos Fundidos produce también energía térmica en el proceso, pudiendo ser esta aprovechada en una turbina de gas para cogenerar. En un ciclo combinado de ambas tecnologías, se ha estimado que la MCFC puede alcanzar eficiencias del 60%.

La temperatura de operación se fija entre 600 y 650 °C, a la cual se alcanza la conductividad iónica suficiente del electrolito. Para mantener esta temperatura, se necesita un gran volumen de aire que circula para evacuar el calor del cátodo. Esta temperatura sirve también para poder operar directamente con gases carbonatados como el gas natural, ya que posibilitan el reformado interno.

La necesidad de  $\text{CO}_2$  en el flujo oxidante, requiere que el  $\text{CO}_2$  se recolecte en el ánodo y se mezcle con la entrada de aire. Antes de esto, cualquier hidrógeno residual no consumido del combustible de entrada debe ser quemado. En sistemas futuros se podrá intentar incorporar membranas selectivas para eliminar el hidrógeno del flujo de aire recirculado.

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

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



## 5.6 PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS (Solid Oxide Fuel Cell o SOFC)

### 5.6.1 Introducción

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

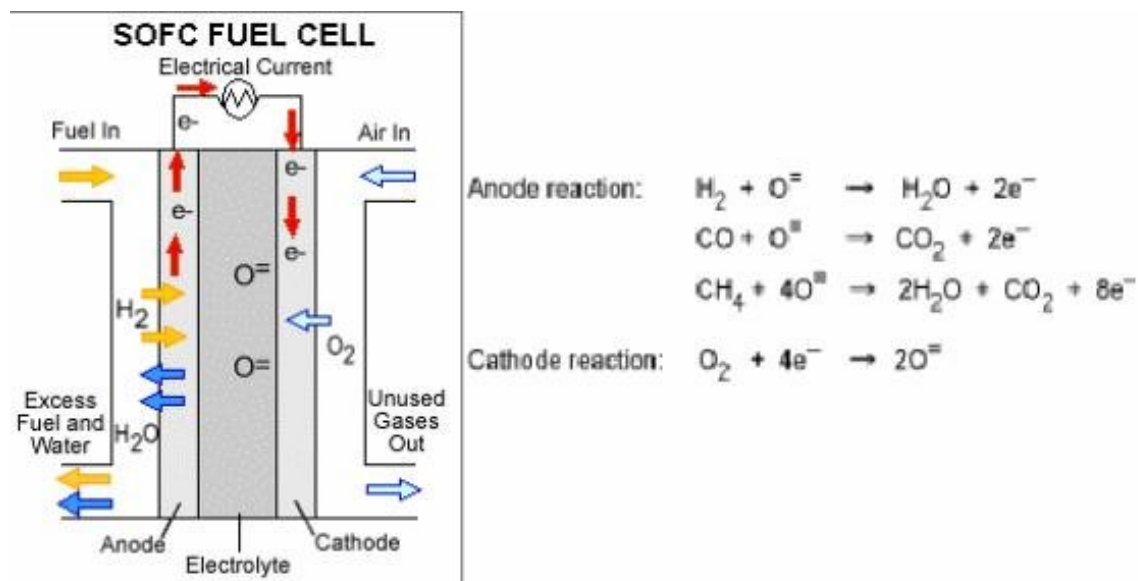
### 5.6.2 Un poco de historia

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

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

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

### 5.6.3 Reacciones químicas y diagrama



### 5.6.4 Información técnica adicional

La Pila de Combustible de óxidos sólidos utiliza un electrolito cerámico sólido. El material preferido hoy en día es la zirconia estabilizada con ytrio, un conductor excelente de iones de oxígeno cargados negativamente a altas temperaturas. Las SOFC son dispositivos completamente sólidos que tienen técnicas de fabricación parecidas a las de los semiconductores. El ánodo es de zirconia/níquel poroso mientras que el cátodo es un

manganato de lantano dopado con magnesio. El diseño de la Pila de Westinghouse se construye en un soporte tubular de circonia en el cual el suministro de aire al cátodo se encuentra fuera del tubo. A continuación se deposita una capa de electrolito en la parte externa del cátodo y finalmente se sitúa el ánodo encima del electrolito. Se conectan un gran número de celdas con contactos semiconductores de alta temperatura.

En operación, el hidrógeno o el monóxido de carbono (CO) del combustible reacciona con los iones oxígeno ( $O^{\ominus}$ ) del electrolito para producir agua o  $CO_2$  y depositar electrones en el ánodo. Los electrones pasan por un circuito externo y vuelven al cátodo donde reaccionan con el oxígeno del aire y forman de nuevo los iones ( $O^{\ominus}$ ) que se incorporan al electrolito. Es importante destacar que las SOFC pueden utilizar CO o hidrógeno como combustible.

En el desarrollo de pequeños stacks, la SOFC ha demostrado alcanzar tensiones de 0.6V/celda y densidades cercanas a los 0.25A/cm<sup>2</sup>. Su vida útil está cercana a las 30.000 horas y pueden soportar un número bastante considerable de ciclos de calentamiento/enfriamiento. Hoy en día, SOFC con gases a presión ambiente han demostrado eficiencias cercanas al 45%, aunque hay laboratorios que publican eficiencias cercanas al 60% con los gases de entrada presurizados. Si además el calor se aprovecha para cogeneración, esta eficiencia sube considerablemente, ya que el calor residual es de alta calidad.

Como se ha mencionado anteriormente, las SOFC permiten el reformado interno, y como ocurre con las MCFC, el CO no actúa como veneno, sino que puede utilizarse como combustible. Estas Pilas también tienen la ventaja de ser resistentes al azufre contenido en la mayoría de los combustibles.

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

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



## 5.7 APLICACIONES ACTUALES DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

### 5.7.1 GENERACIÓN ELÉCTRICA

#### 5.7.1.1 Aplicaciones portátiles



#### **AIRGEN**

Potencia: 1 Kw.

Pila de combustible: Ballard Nexa TM Power Module

Voltaje 120 V



#### **GM**

Pila de combustible doméstica.



**BALLARD**

Cogenerador

Potencia: 1 kW

Combustible: Gas natural

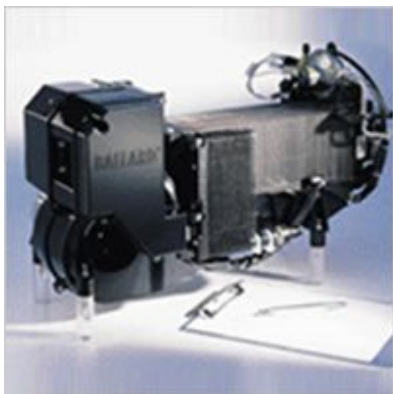


**PLUG POWER**

Potencia: 7 kW

Tipo de pila: PEM.

Proporciona la energía necesaria para una vivienda.



**BALLARD**

Potencia: 1200 W

Voltaje: 26 V

Intensidad: 46 A

Tipo de pila: PEM

Diseñado para su integración en distintas aplicaciones portátiles y estacionarias de generación de energía.



**HYDROGENICS**

Potencia: 100 W - 1 Kw.

Eficiencia combinada (eléctrica y térmica): 80 %



5.7.1.2 Aplicaciones estacionarias



**ONSICORP**

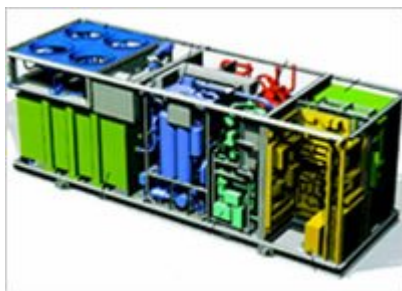
Tipo de pila: Ácido fosfórico

Potencia: 200 Kw. eléctricos 220 Kw. térmicos

Voltaje: 400 V/ 50 hz. 480 V/ 60 hz.

Combustible: Gas natural

Capaz de abastecer 200 hogares de calor y electricidad.

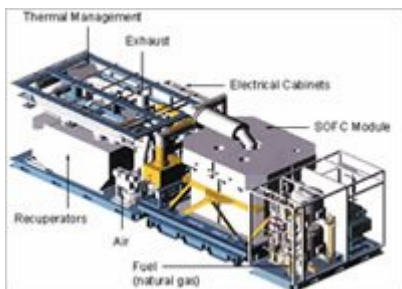


**BALLARD**

Potencia: 250 Kw.

Tipo de pila: PEM

Abastece de electricidad a 50/60 viviendas.



**SIEMENS WESTINGHOUSE**

Potencia: 109 Kw. eléctricos 64 Kw. térmicos

Eficiencia eléctrica: 46 %

Tipo de pila: Oxido sólido



**SIEMENS WESTINGHOUSE**

Ciclo combinado turbina de gas/ pila de óxido sólido.

Potencia: 220 Kw.

200 Kw. pila de combustible

20 Kw. turbina de gas

Eficiencia eléctrica: 55%

## 5.7.2 TRANSPORTE

### 5.7.2.1 Transporte terrestre



Las pilas de combustible para aplicaciones móviles deben de tener un tamaño y peso reducidos.

#### 5.7.2.1.1 Automóviles:



#### **TOYOTA FCHV**

Prestaciones:

Peso 1850 Kg.

Velocidad máx. 150 km/h

Autonomía 290 Km.

Motor eléctrico:

Potencia máxima 80 Kw.

Par máximo 260 Nm

Pila de combustible:

Potencia máx. 90 kW





### **HONDA FCX**

Prestaciones:

Velocidad máx. 150 km/h

Autonomía 355 Km.



Motor eléctrico:

Potencia máxima 60 Kw.

Par máximo 272 Nm

Pila de combustible:

Potencia máx. 60 kW



### **GM HydroGen 3000**

Prestaciones:

Peso 1590 Kg.

Velocidad máx. 150 km/h

Autonomía 400 Km.



Motor eléctrico:

Potencia máxima 60 Kw.

Par máximo 215 Nm

Pila de combustible:

Potencia máx. 94/129 kW



### **FORD FOCUS**

Prestaciones:

Peso 1600 Kg.

Velocidad máx. 128 km/h

Autonomía 260 - 320 Km.

Motor eléctrico:

Potencia máxima 65 Kw.

Par máximo 230 Nm

Pila de combustible:

Tipo PEM (Ballard)



### **CHRYSLER NATRIUM**

Prestaciones:

Velocidad máx. 129 km/h

Autonomía 480 Km.

Motor eléctrico:

Potencia máxima 35 Kw.

Pila de combustible:

Tipo PEM (Ballard)



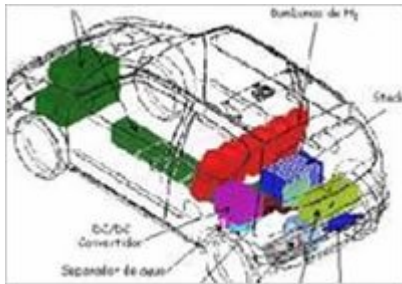


### FIAT ELETTRA H2

Prestaciones:

Peso: 1220kg

Velocidad máx. 100 km/h



Autonomía 120 Km.

Motor eléctrico:

Potencia máxima 15/30 Kw.

Pila de combustible:

Potencia 7 Kw.



### MAZDA DEMIO FCEV

Pila de combustible:

Potencia 20kW



**NECAR 5 (DaimlerChrysler)**

Prestaciones:

Peso: 1430kg

Velocidad máx. 150 km/h



Autonomía 480 Km.

Motor eléctrico:

Potencia máxima 55kW

Pila de combustible:

Tipo PEM (Ballard Mark 900)



**JEEP COMMANDER 2 (DaimlerChrysler)**

Prestaciones:

Peso: 2590 Kg.

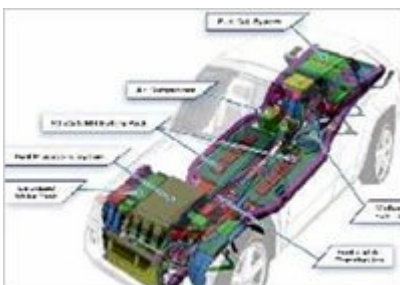
Motor eléctrico:

Potencia máxima 83/35 Kw.

Par Máximo: 239 Nm

Pila de combustible:

Pot. nom/máx 38/50 Kw.





### **GM Hy-wire**

Prestaciones:

Peso: 1900 Kg.

Velocidad máx.: 160 Km/h



Pila de combustible:

Pot. nom/máx 94 Kw.



### **CHEVROLET SEQUEL**

Prototipo de todoterreno que usa hidrógeno como combustible y que Chevrolet tiene previsto sacar al mercado en 2015

Tiene un funcionamiento similar al del Toyota Prius en el sentido de que cuenta con una batería que se recarga en las frenadas, sin embargo la energía principal para moverlo cuando la de las baterías no llega es la que le proporciona su pila de hidrógeno.

Consigue una potencia de 147 caballos y, según cuentan, la respuesta del motor al acelerar es inmediata. Además no hace ruido y, lo más importante, el resultado de la combustión del hidrógeno y oxígeno es vapor de agua, con lo que su contaminación es nula.



### PEUGEOT 207 EPURE

Cada bombona tiene una capacidad de 3 litros, y si se llenan todas ellas a una presión de 700 bares, puede almacenar hasta 3 kg de hidrógeno, dándole una autonomía de 350 km, pero limitado a 130 km/h. Como apoyo a esta pila de combustible, cuenta con una batería de ion-litio que se recarga con la energía generada en la frenada. Juntando ambas potencias, dispone de 95 CV, muy por encima de los 54 CV que da la pila de combustible. Peugeot no espera que este tipo de pila pueda estar en el mercado como sistema de propulsión para un coche antes de 2020.



#### 5.7.2.1.2 Ciclomotores:



### POWERZINC

Prestaciones:

Autonomía 250 Km.

Velocidad Máx.: 70 Km/h

Máx. Pendiente: 15%

Características de la pila:

Voltaje: 48 V

6540 W / h y 120 Ah

PESO: 32'8 Kg.

**Dimensiones de la pila:**



34'5 x 21 x 42 cm



**MANHATTAN SCIENTIFICS**

Prestaciones:

AUTONOMÍA: 180 Km.

VEL. MÁX: 55 Km / h

3 Kw. FUEL CELL

PESO FUEL CELL: 6 Kg

Depósito H<sub>2</sub>: 4'3 Kg





**APFCT**

Prestaciones:

AUTONOMÍA:  
120 Km. a 20 Km / h



80 Km. en Ciclo Urbano

VEL. MÁX: 58 Km / h

PENDIENTE MÁX: 8 Grados a 20 Km / h

CONSUMO A 20 Km / h: 1'6 gr H<sub>2</sub> / Km



RECARGA: 3 MIN

NIVEL DE RUIDO: 78 dB

5.7.2.1.3 Bicicletas:



**POWERZINC**

Prestaciones:

AUTONOMÍA: 250 Km

VOLTAJE: 24 V

1800 W / h y 76 Ah

Peso pila: 10'7 Kg.

Dimensiones de la pila: 30x18x15 cm



**MANHATTAN SCIENTIFICS**

Prestaciones:

670 W FUEL CELL

780 gr.



Depósito de 2 L H<sub>2</sub>

Material: Fibra de carbono.

AUTONOMÍA: 70-100 Km.

VEL. MÁX: 30 Km / h



5.7.2.1.4 Autobuses:



**NEBUS - 205 Kw. DAIMLER CHRYSLER**



**P3 BUS - 205 Kw.**  
CHICAGO & VANCOUVER



**ZEBUS - 205 Kw.**  
ORLANDO & CALIFORNIA



**CITARO - 205 Kw.**  
UNIÓN EUROPEA

5.7.2.1.5 Vehículos movilidad personal:



La pila sustituye a dos baterías (plomo-ácido)

1000 L de H<sub>2</sub> + TANQUE = 17 Kg.

PROTOTIPO  
ÚTIL EN LUGARES CON DISPONIBILIDAD DE H<sub>2</sub>  
(HOSPITALES)



5.7.2.1.6 Carretillas elevadoras:



**SIEMENS / KWU**  
10 Kw. PEM FUEL CELL  
23 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> GASEOSO  
8 HORAS AUTONOMÍA



5.7.2.1.7 Plataformas elevadoras:



**JLG INDUSTRIES**  
PEM FUEL CELL  
ALTURA MÁX: 14 m  
VEL. MÁX: 4'2 Km / h  
PREMIO INNOVA NOV / DIC 1999



5.7.2.1.8 Camión Híbrido:



**COVAL H2 PARTNERS**

FUEL CELL + BATERÍAS

5 kW FUEL CELL (ALC)

28 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>

MOTOR ELÉCTRICO: 63 Kw.

Peso: 1'5 TONELADAS

AUTONOMÍA: 200 Km.

VEL. MÁX: 100 Km / h

5.7.2.1.9 Carritos de golf:



**ASTRIS ENERGI**

2 kW FUEL CELL (ALC)

BATERÍA ARRANQUE

8 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> GASEOSO

3 DÍAS USO NORMAL

VEL. MÁX: 40 Km / h



5.7.2.1.10 Locomotoras de minas:

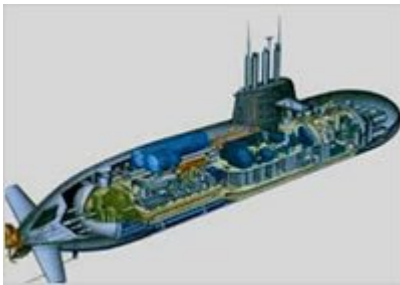


**FCPI**

Reduce los gastos en ventilación dentro de las minas y mejora la salud de los mineros ya que no expulsa gases tóxicos (diesel)

5.7.2.2 Transporte marítimo

5.7.2.2.1 Submarinos:



**SIEMENS / HDW 212A**

300 Kw. PEM fuel cell

(8 + 1) módulos x 34 Kw.

15 días funcionando sin necesidad de aire

Bajo nivel acústico y térmico

Mantenimiento reducido



5.7.2.2.2 Taxis acuáticos:

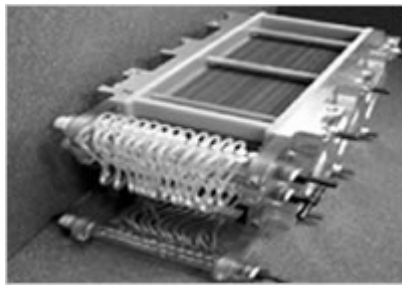


**DCH (PROTOTIPO)**

12w / 12v fuel cell para accesorios eléctricos (gps, radio...)

fuel cell + batería para propulsión

facilidad para recarga de H<sub>2</sub>



5.7.2.2.3 Hidrodesslizadores:



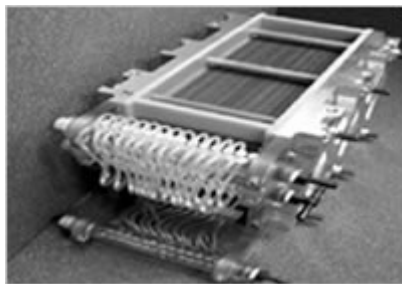
**HYDROXY 100**

100 w PEFC fuel cell

peso: 40 Kg.

vel. máx.: 5'5 km / h

1 pasajero



5.7.2.3 Transporte aéreo

5.7.2.3.1 Avionetas:



**E - PLANE (FASTEC)**

1ª fase:

baterías ion - litio

autonomía: 100 millas



2ª fase:

baterías ion - litio + 10-15 Kw. PEM fuel cell

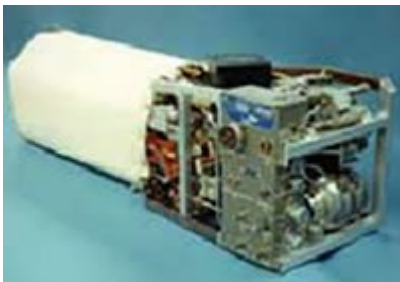
autonomía: 250 millas

3ª fase:

PEM fuel cell + batería de emergencia

autonomía: 500 millas

5.7.2.3.2 Naves espaciales:



**UTC**

Alimentadas por  $H_2 + O_2$  criogenizados

3 pilas de 12 Kw. para los aparatos a bordo

el  $H_2O$  producido se usa como base de las bebidas de los astronautas

### 5.7.3 APLICACIONES PORTÁTILES

#### 5.7.3.1 Electrónica portátil



Motorola ha creado una pila (DMFC) muy compacta que funciona con metanol

se cree que el móvil podría funcionar 1 mes con cada cartucho de metanol



Usa como electrodos nanotubos de carbono

10 veces más energía que las baterías de litio



Es de gran utilidad para usar el ordenador en zonas que no posean infraestructura eléctrica

## 5.8 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

### 5.8.1 Beneficios de las pilas de combustible

#### 5.8.1.1 Eficiencia eléctrica

La pila de combustible convierte directamente la energía química en eléctrica de manera silenciosa y sin una sola parte móvil. Además, al no tratarse de un ciclo termodinámico no se ve afectada por las limitaciones del ciclo de Carnot.

#### 5.8.1.2 Independencia de la red

Sobra la explicación de las ventajas de producción de energía in situ. Además de las conocidas, las pilas de combustible ofrecen varias otras ventajas. **Primero**, localizar la generación de energía en el punto de consumo permite la recuperación de cualquier calor generado; calor que puede ser utilizado para aumentar la eficacia de sistema total. Esta

cogeneración tarde o temprano debería permitir a las pilas de combustible producir electricidad a unos costes por debajo de los ratios de las redes corrientes.

**Segundo**, las pérdidas típicas del siete a ocho por ciento en transmisiones de línea de conducción eléctrica son eliminadas. Finalmente, las pilas de combustible ofrecen libertad respecto a la fiabilidad de la red eléctrica. Los países del Tercer Mundo, sin la existencia de infraestructura de distribución eléctrica, han mostrado un interés especial en sistemas residenciales de pila de combustible. En muchos de estos países, las pérdidas de distribución se acercan al cincuenta por ciento, en gran parte debido al robo.

#### 5.8.1.3 Conexión a red

Curiosamente, las pilas de combustible también ofrecen muchas ventajas cuando se conectan a la red. Tantas ventajas, de hecho, que las empresas de servicios públicos son los principales inversores en el desarrollo de pilas de combustible. La conexión de pilas de combustible a la red permite a las empresas aumentar la capacidad sin el capital necesario para la construcción de nuevas centrales. A diferencia de la energía fotovoltaica o eólica, las pilas de combustible están disponibles para complementar la demanda de energía de red: independientemente de las condiciones meteorológicas y la hora del día.

#### 5.8.1.4 Ventajas medioambientales

El funcionamiento de la pila de combustible combina hidrógeno y aire, con agua como único subproducto. Por otra parte, las unidades de procesamiento de combustible, también llamadas reformadores, son capaces de convertir diversos combustibles en hidrógeno; produciendo CO<sub>2</sub> como único subproducto de este proceso de reformado.

Además, su casi doble eficiencia eléctrica significa que produce sólo alrededor de la mitad de gases de efecto de invernadero que otros sistemas no renovables de generación de energía eléctrica. La utilización del calor residual para la calefacción de agua o espacios reduce aún más la cantidad relativa de emisiones de CO<sub>2</sub>. Un nivel bajo de ruido ambiental es otra ventaja. Un sistema de pilas de combustible emite, por lo general menos de una cuarta parte de ruido que un generador diesel o gas análogo, teniendo un impacto mínimo en la tranquilidad de un entorno rural.

#### 5.8.1.5 Compatibilidad con renovables

Cuando la producción fiable de energía distribuida esté disponible, será mucho más fácil para los usuarios crear sistemas híbridos que utilicen energía fotovoltaica, eólica, o mini hidráulica. Las pilas de combustible producen corriente directa, al igual que estas fuentes renovables; las baterías y un inversor son parte de ambos tipos de sistemas. Si los sistemas renovables son añadidos a un sistema existente de pilas de combustible, o una pila de combustible se añade a un sistema existente de renovables, la combinación es natural y fácil.

#### 5.8.1.6 Flexibilidad de combustible

Los sistemas de energía basados en pilas de combustible ofrecen una gran flexibilidad para el propietario. Pueden ser usados múltiples combustibles, incluyendo el propano, el gas natural, el metanol, el etanol, el gasoil, y la gasolina. Más o menos cualquier combustible hidrocarburo líquido o gas puede ser usado como fuente de átomos de hidrógeno en la pila. Otros combustibles renovables que pueden ser usados con un sistema residencial de pila de combustible incluyen el gas natural obtenido a partir de biomasa. El hidrógeno producido a partir de energía solar también podría impulsar una unidad de pila de combustible sin necesidad de un tratamiento complejo del combustible, y sería totalmente de emisión cero.

#### 5.8.1.7 Facilidad de uso y mantenimiento

Los sistemas de pila de combustible trabajan de manera continua. Comparados con un generador, funcionan a temperaturas bajas y tienen muy pocas partes móviles. Estos sistemas deberían requerir solo un mantenimiento periódico.

### 5.8.2 Desventajas de las pilas de combustible.

#### 5.8.2.1 Necesidad de que el combustible sea H<sub>2</sub>.

Si bien es cierto que las Pilas no siguen el ciclo de Carnot como limitación del rendimiento y pueden utilizar como combustible un gran número de hidrocarburos, estos han de ser convertidos en hidrógeno mediante un proceso llamado “reformado por vapor de agua”. Si se hace así, hay que añadir el rendimiento del reformado al de la Pila para obtener un rendimiento global.

Por otra parte, si su utilización va a ser móvil entonces no podrá aprovecharse el calor generado (es conveniente utilizar en estas aplicaciones pilas de baja temperatura). En cambio, si su uso va a ser residencial podrá aprovecharse este calor en algunas ocasiones, por lo que habrá que especificar el rendimiento global, con reformado o sin reformado y con aprovechamiento del calor o sin él.

En caso de que se utilice H<sub>2</sub> como combustible hay que tener en cuenta que hoy en día es un producto muy caro y no es algo que pueda comprarse en las droguerías precisamente.

El oxígeno necesario para el funcionamiento de la Pila se toma del aire que si bien es gratuito aparece como una cuarta parte del mismo, con lo que disminuye la densidad energética de la Pila por estar diluido.

#### 5.8.2.2 Desventajas medioambientales.

Si se usa un Reformador para convertir un hidrocarburo (p.e Gas Natural) en H<sub>2</sub>, entonces sí se produce CO<sub>2</sub>. Además, aunque los “humos” contengan casi exclusivamente agua, en la

fabricación de la Pila y sus componentes, así como en el Reformador, se utilizan productos altamente contaminantes y/o perniciosos.

### 5.8.2.3 Problemas de uso y mantenimiento

Las Pilas de alta temperatura, como son las de Óxido Sólido someten a sus componentes a un alto grado de estrés térmico, redundando en una disminución de su vida útil. Las altas temperaturas generadas por la reacción pueden hacer que el nitrógeno del aire pase a NOx.

En el reformador puede formarse carbonilla, la cual disminuye su rendimiento pudiendo llegar a obturarlo. Para impedir esto último suele introducirse un exceso de agua en la reacción de reformado lo que disminuye el rendimiento.

Aunque los precios para las pilas de combustible continúan bajando a un ritmo rápido, todavía hay un gran camino por recorrer antes de que sean ampliamente asequibles. Los materiales (oro, platino, nafion, ytrio, circonio, ...) y componentes (caudalímetros másicos, termopares, compresores, electroválvulas, ...) utilizados en las Pilas de Combustible son excesivamente caros. En la actualidad, el costo estimado de un sistema de pila de combustible es de unos 6000 euros por kW de potencia.

Tecnología no probada: aunque se realizan gran cantidad de pruebas a los nuevos productos, se sabe que sólo después de su utilización a gran escala resaltan muchos fallos.

Lentitud para empezar a funcionar: a diferencia de un motor impulsado por generador, que puede empezar a producir energía casi de inmediato, las pilas de combustible funcionan mejor trabajando continuamente.

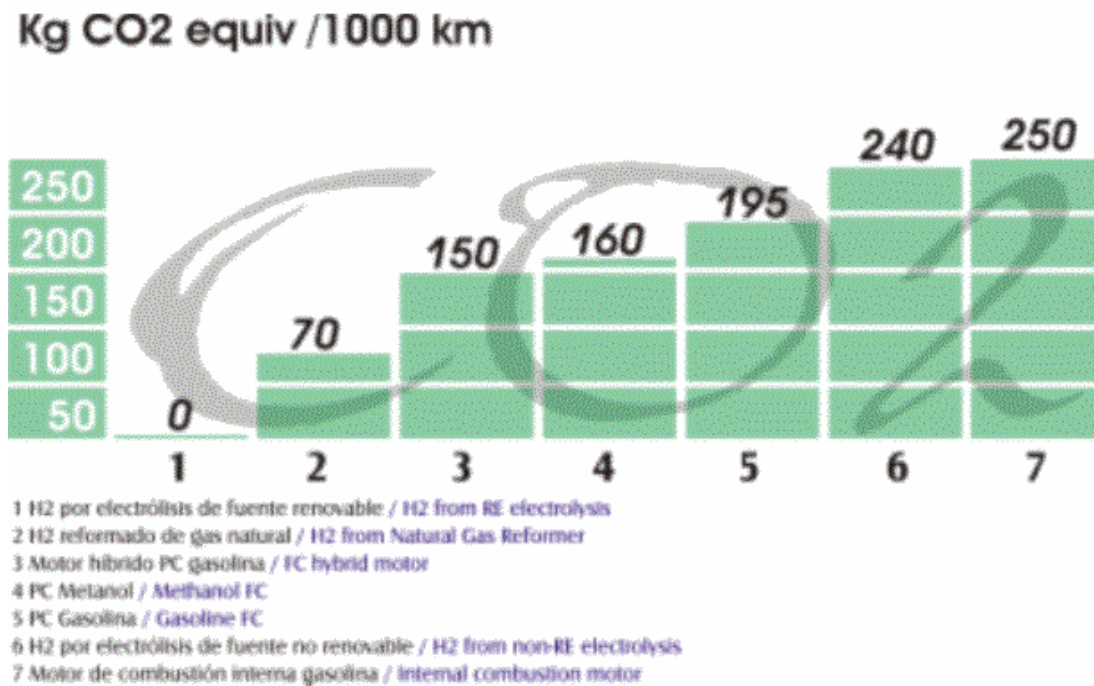
## **5.9 MEDIO AMBIENTE**

Las ventajas medioambientales de las Pilas de Combustible son uno de los principales factores que han contribuido en la fuerte apuesta que están haciendo instituciones públicas y privadas por esta tecnología.. Las Pilas de Combustible tienen un enorme potencial en cuanto a la reducción de emisiones contaminantes, contribuyendo de esta forma al desarrollo sostenible de los países.

### *5.9.1 Contaminación atmosférica*

Los gases de efecto invernadero que todos los países se comprometieron a reducir en el protocolo de Kiotto, se evitan en gran medida con las Pilas de Combustible. Las emisiones de SOx o NOx se eliminan casi por completo, mientras que la producción de COx depende del método utilizado para la producción de hidrógeno. Si este hidrógeno se obtiene de la electrólisis del agua mediante energías renovables, si que podemos hablar de una tecnología completamente limpia, sin ninguna emisión contaminante.

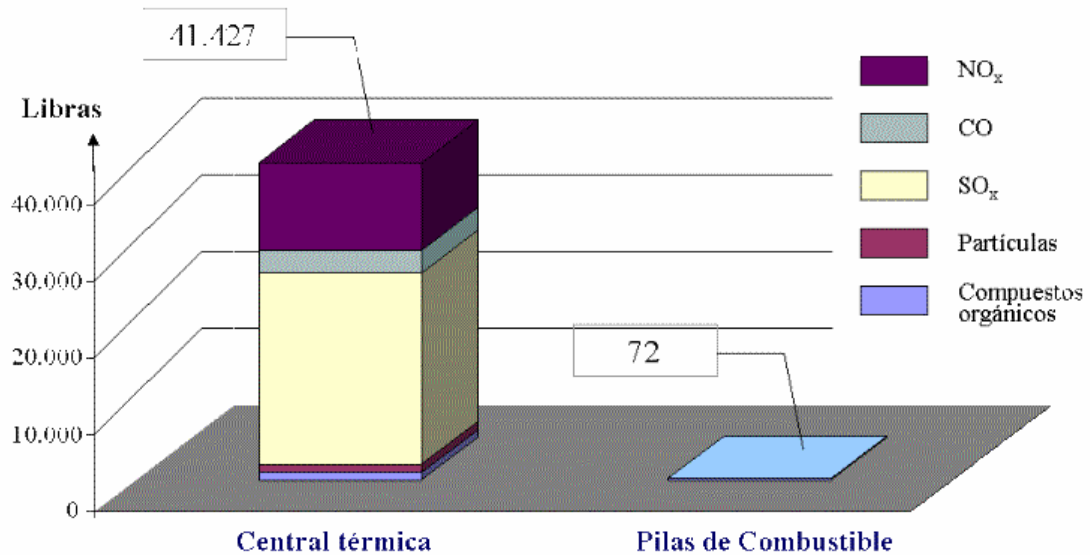
A continuación se presenta un estudio comparativo realizado por el “Methanol Research Institute”, que analiza las distintas emisiones de CO<sub>2</sub> en función de la tecnología utilizada.



Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> no es la más relevante cuando se utiliza la tecnología de las Pilas de Combustible, otros gases de efecto invernadero se ven reducidos de una manera drástica. En la siguiente tabla elaborada por el Instituto Nacional de Engenharia e Tecnología Industrial – INETI, se recoge las emisiones contaminantes, distintas al dióxido de carbono, de una central térmica comparada con una Pila de Combustible de óxidos sólidos de la misma potencia.



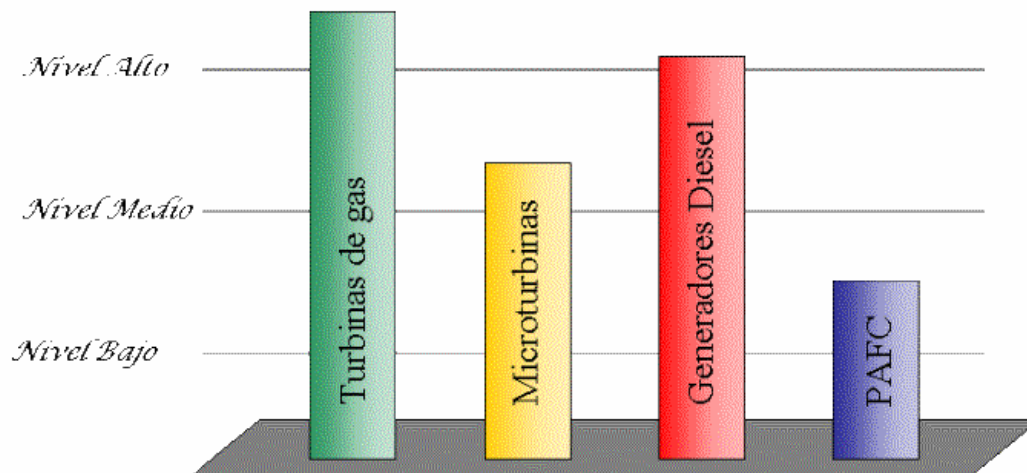
**Emisiones atmosféricas de Centrales térmicas convencionales vs Pilas de Combustible relativas a un año de operación (1650 MW)**



### 5.9.2 Contaminación acústica

El funcionamiento silencioso de las Pilas de Combustible constituye otro de sus grandes atractivos en cuanto a su utilización como convertidor energético. La contaminación acústica de las ciudades es cada vez más preocupante y una reducción de ruidos en coches, generadores u otros dispositivos mejoraría la calidad de vida de los habitantes. A continuación se comparan los niveles sonoros de las distintas fuentes energéticas.

### Comparación del nivel de ruido de las Pilas de Combustible frente a las centrales convencionales



## 6. EL HIDRÓGENO COMBUSTIBLE – MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y APLICACIÓN A LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Tras una descripción de las características del hidrógeno, aspectos favorables y desfavorables ante su utilización, el artículo se centra en los métodos de producción de este elemento y en sus potenciales aplicaciones principalmente en las Pilas de Combustible para generación de energía eléctrica y calor.

Dentro de los métodos de producción, se consideran procedimientos tanto actuales como con futuro, ya lo sean partiendo de tecnologías conocidas o emergentes como la pila de combustible inversa y la producción biológica.

### 6.1 Introducción

En la actualidad, la mayor preocupación, tanto en materia energética como medioambiental, está centrada en encontrar opciones viables al vigente sistema de transporte. En efecto, el transporte, y más concretamente el urbano, es el sector que más energía consume, en su

práctica totalidad derivados petrolíferos, y, a pesar de los enormes avances logrados en este terreno<sup>1</sup>, es el principal causante de la contaminación atmosférica en las grandes ciudades.

Por este motivo, encontrar algún accionamiento que pueda sustituir eficazmente a los existentes motores de combustión interna concita un gran número de líneas de investigación, cuyos resultados se encuentran en el umbral de la competitividad. Aunque no pueden descartarse otras tecnologías (acumuladores, turbinas de gas, motores duales, etc.), el motor eléctrico alimentado por pilas de combustible es, probablemente, la alternativa que en estos momentos parece más próxima a ser implantada comercialmente.

La elección del combustible (o combustibles) que consumirán los vehículos del futuro ocupa un lugar preferente entre los problemas a solventar; no puede olvidarse que, aun en el caso de los acumuladores, habría que resolver la manera de suplir el nuevo, y masivo, incremento de consumo. El hidrógeno, cuya combustión apenas tiene consecuencias sobre la atmósfera, sería sin duda el carburante idóneo y sobre el que hay depositadas más esperanzas, entre otras razones porque la mayoría de las pilas de combustible de baja temperatura únicamente pueden oxidar este elemento<sup>2</sup> (2). Pero no sólo es importante la adecuación tecnológica, los aspectos de la logística de distribución pueden llegar a ser decisivos en la selección. Así, frente al suministro directo de hidrógeno -licuado o gas comprimido- la solución de cargar el vehículo con un combustible líquido (derivados petrolíferos o metanol son los principales candidatos) o gas natural comprimido, y reformarlo in situ produciendo hidrógeno, tiene numerosos partidarios.

Siguiendo al transporte, generar energía eléctrica ocupa el lugar preferente en la preocupación energética y medioambiental. De igual manera que para los vehículos, están en estudio numerosas opciones a los sistemas tradicionales.

Posiblemente, la condición estacionaria de las centrales térmicas permite considerar un número de variantes relativamente elevado, lo que, si bien puede facilitar encontrar diversas soluciones, también dificulta en cierta manera seleccionar la más apropiada a cada situación.

## **6.2 Algunas características del hidrógeno**

Las favorables propiedades del hidrógeno para ser utilizado como combustible son bien conocidas desde antiguo:

---

1 Un moderno automóvil, explosión o diesel, emite por el tubo de escape entre el 10 y el 20% de los contaminantes que se escapaban a la atmósfera tan sólo 20 años atrás. Aunque menos espectacular, las emisiones específicas de CO<sub>2</sub>, íntimamente asociadas a la eficiencia energética, también han disminuido en el entorno del 20%, pero el incremento del parque, con vehículos de mayor potencia, y la tendencia a recorrer cada vez mayores distancias, ha eclipsado este efecto.

2 Por el momento, la única y notable excepción la constituyen las pilas de metanol directo, pero su viabilidad comercial parece retrasada con respecto a las de hidrógeno.

- Reservas prácticamente ilimitadas.
- Facilidad de combustión completa.
- Bajo nivel de contaminantes atmosféricos. En estos momentos, con especial atención a la ausencia de CO<sub>2</sub> entre los productos de combustión.

Simultáneamente, algunos aspectos desfavorables han impedido la difusión del uso:

- No existe libre en la naturaleza.
- Los esquemas tradicionales de obtención arrojan un balance energético negativo a lo largo del ciclo de vida.
- En gran medida consecuencia del punto anterior, elevado coste de producción.
- Escasa densidad energética por unidad de volumen, que dificulta y encarece su manipulación; la Tabla I, donde se compara con el metano, principal componente del gas natural, muestra con claridad esta propiedad.

<b>Tabla I. Densidad y P.C.I. del H<sub>2</sub></b>					
P (bar)	T (°C)	H <sub>2</sub> (P.C.I. = 120,0 MJ/kg)		CH <sub>4</sub> ( P.C.I. = 50,0 MJ/kg)	
		Densidad kg/ m <sup>3</sup>	P.C.I. MJ/m <sup>3</sup>	Densidad kg/ m <sup>3</sup>	P.C.I. MJ/m <sup>3</sup>
1	25	0,081	9,76	0,648	32,40
200 (*)	25	14,380	1725,60	145,160	7258,00
1 (**)	(**)	79,500	9540,00	420,700	21035,00

(\*) : El trabajo de compresión teórico expresado en kWh por kWh de P.C.I.: H<sub>2</sub> = 0,087 ;  
CH<sub>4</sub> = 0,023 (En cuatro etapas con refrigeración intermedia)

(\*\*) : La diferencia de entalpía entre gas y líquido en kWh por kWh de P.C.I.: H<sub>2</sub> = 0,036 a -252,6 °C;  
CH<sub>4</sub> = 0,018 a -161,6 °C

Hasta el momento, y probablemente durante al menos la presente década, los inconvenientes han sido claramente superiores a sus ventajas, por lo que la utilización en forma de combustible es prácticamente nula. No obstante, en todos los ejercicios de prospectiva energética siempre ha estado presente como potencial alternativa a los combustibles fósiles, confiando en que la investigación conseguiría superar las barreras que impiden el uso generalizado.

La existencia de una gran experiencia en la producción, manejo y aplicaciones del hidrógeno se debe a sus propiedades como reactivo: la fabricación de NH<sub>3</sub>, fundamento de los fertilizantes nitrogenados y la posterior síntesis de NO<sub>3</sub>H y sus numerosos derivados, junto a la creciente utilización en el refino del petróleo, son los destinos más importantes.

### 6.3 Métodos de producción

En el ciclo del hidrógeno, éste jugará el papel de intermediario entre las energías renovables (solar, eólica, biomasa, etc.) y la central térmica; la posibilidad de almacenar hidrógeno de manera relativamente fácil vendría a suplir una de las principales limitaciones de la energía solar y eólica (o de la energía eléctrica).

La utilización masiva de hidrógeno ha de ir necesariamente asociada a una drástica reducción en los costes de producción. Por otra parte, para garantizar un prolongado desarrollo sostenible, en su obtención, no pueden consumirse combustibles fósiles. La eficiencia energética del ciclo de vida pasaría a un segundo término, siempre que se respetasen las dos condiciones anteriores.

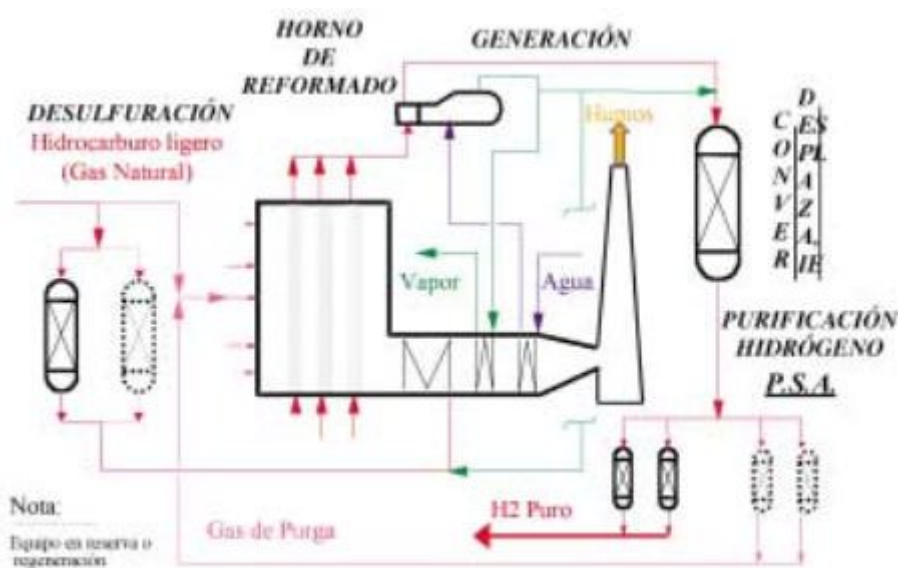


Figura 1. Diagrama del proceso de obtención de hidrógeno por reformado de hidrocarburos ligeros con vapor

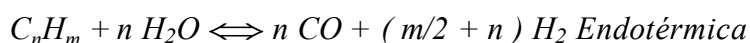
#### 6.3.1 Procedimientos actuales

La generación previa de “gas de síntesis”, seguida de la eliminación del CO formado, que a su vez proporciona más hidrógeno en la denominada “reacción de desplazamiento”, es el fundamento de todos los procesos de obtención.

El “gas de síntesis” puede obtenerse por medio de dos procedimientos principales, que se comentan a continuación.

##### 6.3.1.1 REFORMADO CON VAPOR DE AGUA

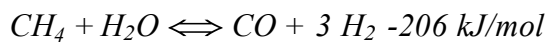
La materia prima, a elevada temperatura y presión moderada, se mezcla con vapor de agua y se hace pasar a través de un lecho de catalizador (Fig. 1):



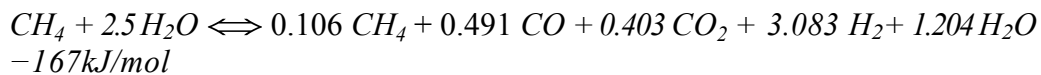
El hidrocarburo ha de estar en forma gaseosa y exento de impurezas que pudiesen desactivar los catalizadores (azufre entre otros). Estas restricciones sobre calidad y estado físico limitan el número de corrientes que pueden ser utilizadas como alimentación: gas natural, GLP y naftas, y en raras ocasiones queroseno ligero, todas ellas de relativo alto precio, son las opciones disponibles. A causa de la elevada absorción de calor en la reacción endotérmica, la preparación industrial se realiza en hornos tubulares; el catalizador, habitualmente a base de Ni, está contenido en el interior de los tubos calentados exteriormente. Las condiciones típicas de operación son: temperatura entre 700 y 900°C y presión poco superior a la atmosférica (lo necesario para vencer las pérdidas de carga).

El proceso ha sido objeto de muchas mejoras, pero aun así, el elevado consumo de combustibles, aproximadamente 25% de la materia prima, constituye el componente más importante de los costes de operación.

En el caso del metano, la reacción es:



Esta ecuación es teórica. En la realidad, la ecuación más probable es:



Obsérvese que se utiliza exceso de agua. Esto se hace así para evitar la producción de hollín, que ocluiría el espacio del catalizador, anulando la reacción. Si la pila que se va a utilizar es del tipo PEM, entonces hay que eliminar el CO ya que es un veneno; en cambio para las SOFC, actúa como combustible al igual que el hidrógeno ya que se reforma dentro de la propia pila.

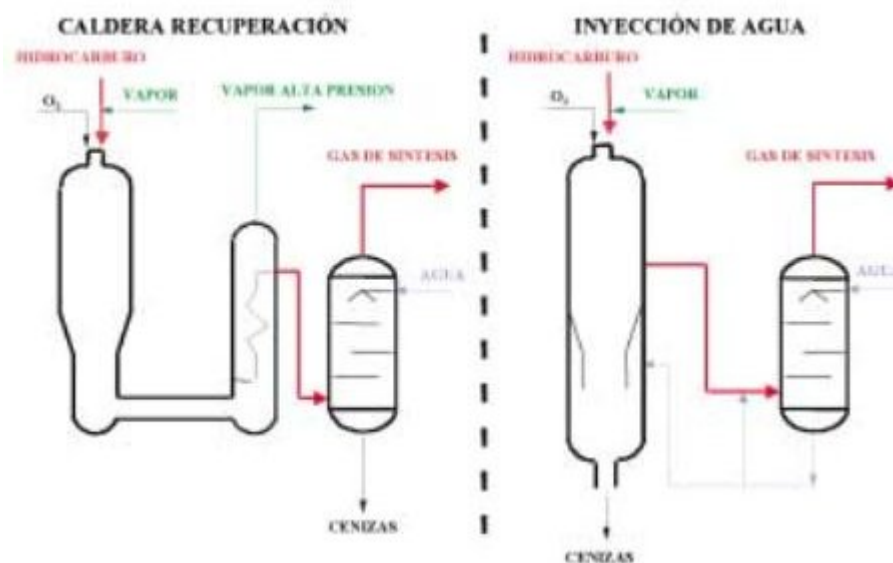
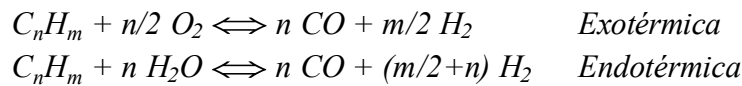


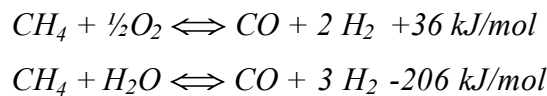
Figura 2. Diagramas de obtención de hidrógeno por oxidación parcial de residuos orgánicos, basados en dos métodos distintos de enfriamiento y limpieza del gas de síntesis

### 6.3.1.2 OXIDACIÓN PARCIAL

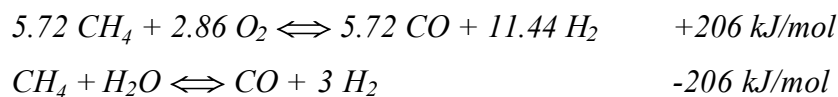
La reacción principal consiste en la combustión incompleta, en presencia de vapor de agua, de cualquier sustancia que contenga carbono orgánico. El vapor de agua también reacciona con la alimentación (reacción de reformado) y actúa de moderador de la combustión parcial, de forma que, controlando su dosificación, se estabiliza la temperatura en el reactor:



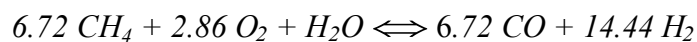
En el caso del metano:



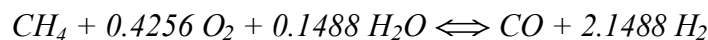
O sea que para igualar ambas energías, la relación debe ser  $206/36 = 5.72$  veces la primera respecto de la segunda, es decir:



O sea:



Simplificando:



No se ha utilizado con hidrocarburos de baja contaminación (aunque en los últimos tiempos algunos autores propugnan su implantación)[8]; en cambio, para la gasificación de compuestos pesados es la única variante operativa.

En el mercado compiten dos diseños, diferenciados principalmente por la forma en que se realiza el enfriamiento y limpieza del “gas de síntesis” bruto. El esquema de ambas puede contemplarse en la figura 2.

### 6.3.2 Procedimientos futuros

En este apartado deberá distinguirse entre aquellos procesos perfectamente conocidos, pero que no se aplican por la falta de competitividad económica frente a los tradicionales, y los que se encuentran en cualquier fase de experimentación o desarrollo. Se puede establecer la siguiente clasificación:

#### a) Tecnología conocida.

- Descomposición electrolítica del agua.

- Gasificación de la biomasa.

*b) En fase de investigación o desarrollo.*

- Fotoelectrólisis.
- Producción biológica.
- Pila de combustible inversa.
  - Baja temperatura (electrolito membrana polímero).
  - Alta temperatura (electrolito de óxido sólido).
- Descomposición térmica del agua, 3000°C.
- Ciclos termoquímicos.

### 6.3.2.1 TECNOLOGÍA CONOCIDA

Solamente el 5% del hidrógeno que se produce hoy día es obtenido por métodos distintos al reformado de hidrocarburos o, en menor medida, oxidación parcial. De ellos, es la electrólisis del agua el único con cierta implantación en zonas geográficas excedentarias en recursos hidráulicos (Noruega, Islandia, etc.).

Recientemente se ha inaugurado en Reykiavik (Islandia) la primera estación para repostar hidrógeno con destino a los automóviles equipados con pilas de combustible. El hidrógeno se produce por electrólisis del agua utilizando la energía eléctrica, que en este caso fue previamente generada a partir de geotérmica e hidráulica de las que Islandia está bien provista [3]

#### 6.3.2.1.1 Descomposición electrolítica del agua

En la actualidad, la electrólisis del agua es una tecnología bien conocida. En la figura 3 se ha realizado un esquema de los dos modelos de celda utilizados. En ambos casos, el electrolito está formado por una disolución de KOH a concentración próxima a 40%, trabajando a temperatura del orden de 80°C.



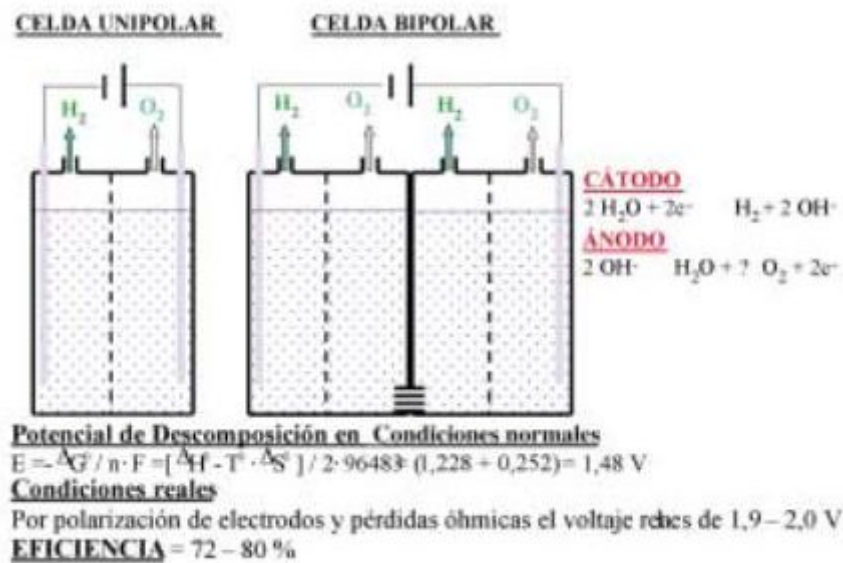


Figura 3. Esquemas de la obtención de hidrógeno por electrolisis alcalina, con los dos modelos de celda utilizados

Las celdas se construyen en acero al carbono, estando refrigeradas por agua que disipa el calor generado. Los electrodos están situados en dos reglones separados por un diafragma fabricado en material cerámico, el material del ánodo es níquel, mientras que el cátodo suele ser de acero inoxidable.

En las celdas bipolares se conectan dos de ellas en serie a través de un separador de níquel, el cual hace en una celda de ánodo y en la contigua de cátodo, con lo que se consigue una importante reducción en el volumen del aparato.

Si la electricidad consumida es de origen renovable, no se producen emisiones a la atmósfera, pero, como ya ha quedado dicho, en la mayor parte de las situaciones el procedimiento electrolítico no resulta competitivo económicamente frente al reformado.

#### 6.3.2.1.2 Gasificación de la biomasa

La producción total de biomasa en la biosfera es del orden de  $140 \times 10^9$  t/año, lo que equivale a  $2,425 \cdot 10^{18}$  kJ/a [7]. Teniendo en cuenta que el consumo mundial de energía se encuentra en el entorno de  $40 \times 10^{16}$  kJ/a, puede deducirse la importancia potencial de este recurso. Naturalmente, sólo una pequeña fracción de la biomasa podría ser utilizada en los procesos industriales, a pesar de lo cual sigue constituyendo un recurso a tener en cuenta.

Anteriormente, al comentar la oxidación parcial de los hidrocarburos se aseguraba que cualquier compuesto que contenga carbono orgánico en la molécula, en condiciones apropiadas, puede reaccionar con vapor de agua para producir un gas de composición parecida al "gas de síntesis" tradicional.

Aunque en extensión limitada, funcionan instalaciones industriales que a partir de las más variadas fuentes obtienen el gas, que en estos momentos se aplica principalmente a la generación de energía eléctrica.

La gasificación de biomasa comenzó a realizarse en reactores de lecho fijo, pero la tendencia es hacia la sustitución por lechos fluidos (Fig. 4). Dentro de esta última Tecnología, se aprecia un progreso hacia los sistemas de lechos circulantes frente a los primeros modelos burbujeantes estacionarios.

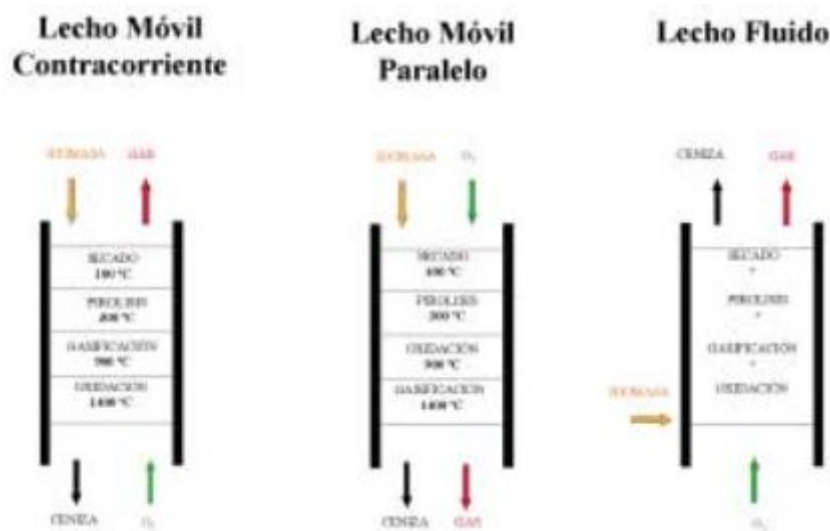


Figura 4. Esquemas de producción de hidrógeno por gasificación de biomasa. Tipos de reactores

Un problema de la mayor importancia en todo proceso de aprovechamiento de la biomasa es la limpieza y purificación de los gases emergentes.

### 6.3.2.2 TECNOLOGÍA EMERGENTE

En este apartado solamente se mencionan aquellos procedimientos que aparentan estar situados en posición próxima al lanzamiento tecnológico, con independencia de que por el momento no resulten económicamente justificados frente a la alternativa tradicional.

#### 6.3.2.2.1 Pila de combustible inversa

La reacción de electrólisis es reversible, por lo que es posible utilizar pilas de combustible con el propósito de descomponer el agua con sólo aplicar a los electrodos un potencial de sentido inverso y voltaje superior al de la reacción de formación del agua.

Con este principio, todas las pilas de combustible podrían funcionar como electrolizadores, aunque consideraciones prácticas han limitado el interés a las de membrana de polímero, para trabajar a temperaturas relativamente bajas (limitada por la resistencia de la membrana a aproximadamente 100°C), o las de óxido sólido, con

temperatura próxima a  $1.000^{\circ}\text{C}$ , de las que se confía en obtener mayor eficiencia. Como ejemplo, en la figura 5 se ha incluido un esquema de las de la primera clase.

Las ventajas de las pilas de combustible sobre la electrólisis convencional se centran fundamentalmente en utilizar mayores densidades de corriente (referida a la superficie de los electrodos) que, junto al reducido espesor de la membrana (0,25 mm), permite una sustancial disminución en el volumen del equipo, con la consiguiente rebaja en los costes de inversión.

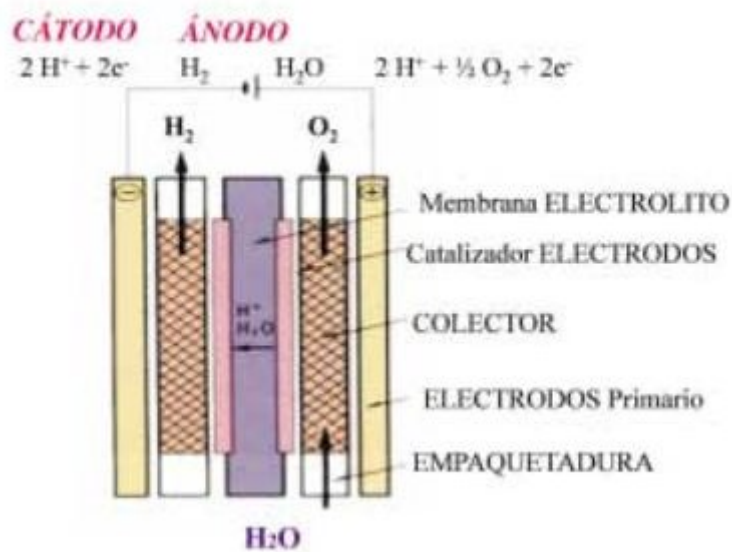


Figura 5. Esquema de producción de hidrógeno con pila de combustible de membrana de polímero

#### 6.3.2.2.2 Producción biológica

Se conocen tres mecanismos por los que se puede obtener hidrógeno por medio de biotecnología, agrupadas en dos categorías, de acuerdo a la participación de la radiación luminosa en el proceso. A continuación veremos aquellos en los que hay participación de la luz

##### – Fotólisis directa del agua.

Algunos microorganismos son capaces de fijar directamente electrones a los protones del agua produciendo hidrógeno. La energía del proceso es obtenida a partir de la radiación luminosa.

##### – Fotodescomposición microbiana de la materia orgánica.

En síntesis se trata de conseguir un grado más avanzado de descomposición que el alcanzado con la mayor parte de las fermentaciones habituales. Ciertos microorganismos, en presencia de radiación solar, convierten los hidratos de carbono en  $\text{CO}_2$  más  $\text{H}_2$ . No precisan luminosidad.

##### – Fermentación.

Los productos finales de la fermentación anaeróbica contienen fundamentalmente metano en equilibrio con hidrógeno. Se está estudiando la manera de desplazar este equilibrio hacia la formación de hidrógeno.

### 6.3.2.2.3 Ciclos termoquímicos

Son ciclos termodinámicos de hidrólisis, en dos pasos, para producir hidrógeno mediante energía solar. El primer paso, endotérmico, consiste en la disociación térmica del  $ZnO(s)$  en  $Zn(g)$  y  $O_2(g)$  a 2300 K, utilizando energía solar concentrada como fuente de calor. El segundo paso, sin ayuda del sol y exotérmico, es la hidrólisis por  $Zn(l)$  a 700 K para producir  $H_2$  y  $ZnO(s)$ . Este último se separa de forma natural y se recicla hacia el paso primero. El hidrógeno y el oxígeno se producen en pasos diferentes, con lo que no es necesario separarlos.

## 7. A MODO DE CONCLUSIÓN

Al finalizar el presente trabajo de divulgación sobre una de las más prometedoras vías para sustituir los actuales suministros energéticos, no hemos podido resistir la tentación de incluir la figura 9, donde la prestigiosa Universidad de Delf (Holanda), situada en uno de los países más preocupados por la contaminación en general, y en particular (con razón) por los efectos de los gases de efecto invernadero [9], realiza un ejercicio de prospectiva sobre esta materia.

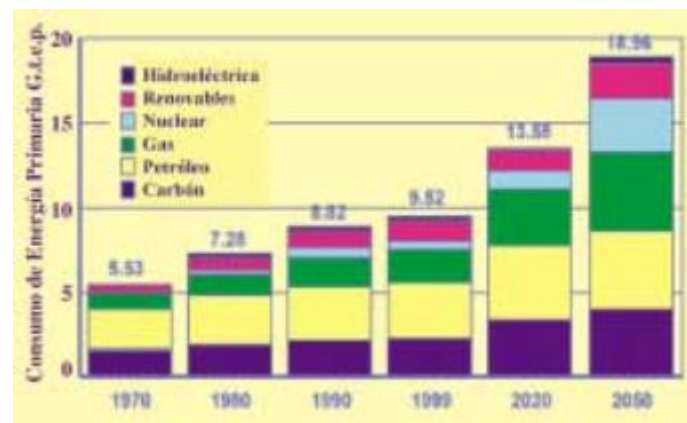


Figura 9. Evolución y perspectivas de las distintas fuentes energéticas

Previsiblemente, todas las personas que hayan leído este trabajo estarán jubiladas en el año 2050, momento en que, según este estudio, las energías renovables suministrarán aproximadamente el 15% de la demanda. Con esta perspectiva, parece prudente que, aun intensificando las investigaciones para sustituir las fuentes de suministro tradicionales - que no debe olvidarse, objetivamente presentan muchas propiedades favorables, quizá

clave en su desarrollo -, la sociedad tenga presente que “el ahorro energético continuará siendo, por mucho tiempo, la mejor energía alternativa”.

## 8. REFERENCIAS

- [1] Foro de Naciones Unidas para el cambio climático, [www.unfccc.int](http://www.unfccc.int)
- [2] R. A. Kerr, Science 1998, 281, 1128–1131.
- [3] M. K. Hubbert, Science, 1949, 109, 103–109.
- [4] W.R. Grove, Philos. Mag. Ser. 3, 1839, 14, 127–130.
- [5] C.F. Schönbein, Philos. Mag. Ser. 3, 1839, 14, 43–45.
- [6] W.R. Grove, Philos. Mag. Ser. 3, 1842, 21, 417–420.
- [7] Mercedes Ballesteros. <http://www.fisicaysociedad.es/pdfs/biomasa.pdf>
- [8] A study of thermodynamic cycle and system configurations of hydrogen combustion turbines. H. Sugisita y H. Mori
- [9] [http://www.ocp.tudelft.nl/ev/prof/fac\\_pres.pdf](http://www.ocp.tudelft.nl/ev/prof/fac_pres.pdf)

## 9. BIBLIOGRAFIA

- “El gas natural y el hidrógeno en automoción”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 11 de marzo (2003).
- Proyecto europeo "CUTE" del quinto programa marco europeo (FP5). [www.fuel-cell-bus-club.com](http://www.fuel-cell-bus-club.com)
- S. C. Singhal and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, Oxford, 2004.
- Colegio Oficial de Ingenieros Industriales de Baleares. Jornada sobre energía, Abril (2003).
- A new combined gas steam cycle promising up to 60% thermal efficiency. H. Jericha. Paper 10.1, Cimac, Paris (1983).
- CO<sub>2</sub> – Retention capability of CH<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> – fired Graz cycle. 2<sup>nd</sup> International Congress on combustion engines. Interlaken (1995).
- <http://www.ena.or.jp/WE-NET>

- Andrés, J. y Andrés, P. “Carburantes Sintéticos”, INGENIERIA QUIMICA, Mayo (1999).
- <http://es.wikipedia.org/>

## 10. ANEXO I: ECUACIÓN DE NERNST

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log(Q)$$

Donde  $E$  es el potencial corregido del electrodo,  $E^0$  el potencial en condiciones estándar (los potenciales se encuentran tabulados para diferentes reacciones de reducción),  $R$  la famosa constante de los gases ( $R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 62.4 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 1.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.32 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta (escala Kelvin),  $n$  la cantidad de moles de electrones que participan en la reacción,  $F$  la constante de Faraday (aproximadamente 96500 Coulomb/mol), y  $Q$  la siguiente expresión:

$$Q = \frac{C^c D^d}{A^a B^b}$$

Donde "C" y "D" son las presiones parciales y/o concentraciones molares en caso de gases o de iones disueltos, respectivamente, de los productos de la reacción; "A" y "B" ídem para los reactivos. Los exponentes son la cantidad de moles de cada sustancia implicada en la reacción (coeficientes estequiométricos). A las **sustancias en estado sólido** se les asigna concentración unitaria, por lo que **no aparecen en Q**.

### 10.1 Aplicación a pilas

La fuerza electromotriz de una pila se calcula con la siguiente expresión:

$$\Delta E = E_{RedCatodo} - E_{RedAnodo}$$

Ambos potenciales de reducción se calculan con la ecuación de Nernst, por lo tanto sacando factor común y operando con los logaritmos se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log(Q)$$

Donde " $\Delta E$ " es la diferencia de potencial corregida de la pila y " $\Delta E^0$ " la diferencia de potencial de la pila en condiciones estándar, es decir calculada con las reacciones tabuladas, sin corregir con la ecuación de Nernst para electrodos.

### 10.2 Ejemplo de aplicación

En la pila de reacción  $2Al_{(s)} + 3Zn^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + 3Zn_{(s)}$  se intercambian 6 electrones, por lo tanto  $n = 6$  y  $Q = \frac{[Al^{3+}]^2}{[Zn^{2+}]^3}$  donde [ ] denota concentración.

Si sólo se busca el potencial corregido del cátodo (reducción) entonces  $Q = \frac{1}{[Zn^{2+}]^3}$

### 10.3 Simplificación por temperatura estándar

Para  $T = 298K$  la ecuación se reduce a:

$$E = E_0 - \frac{0,05916}{n} \log(Q)$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,05916}{n} \log(Q)$$

Estas versiones simplificadas son las más utilizadas para electrodos y pilas a temperatura ambiente puesto que el error que se produce por diferencias entre la temperatura real y la expresada en la ecuación es desestimable.

#### **10.4 Unidades**

Las unidades del potencial de reducción se expresan en voltios (V). Las concentraciones no incluyen las unidades por lo que el resultado del logaritmo es adimensional.