

Estudio sobre la aplicación de hidrógeno como combustible alternativo a bordo de buques

Proyecto Final de Carrera



Facultat de Nàutica de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya

Trabajo realizado por:

Xabier Ricón Ruiz

Dirigido por:

Ramón Grau Mur

Ingeniería Técnica Naval en Propulsión y Servicios del Buque

Barcelona, 4 de septiembre de 2014

CURSO 2014/2015

RESUMEN

Como bien sabemos, los combustibles fósiles, que ha día de hoy utilizamos para generar energía, tienen los días contados. Ya que, hay un aumento de la población año tras año y por consiguiente, un mayor consumo de energía.

También, a raíz de esto, hay y habrá, si seguimos así, un aumento importante de la contaminación (efecto invernadero entre otros), que pueden ocasionar desde problemas respiratorios, a lluvias ácidas, por ejemplo, por quemar hidrocarburos y no haberlos tratado como es debido.

Por eso, en este proyecto lo que pretendemos es ofrecer una alternativa a los combustibles fósiles que cubran las necesidades de las personas el día de mañana, ya que, a día de hoy, las energías renovables no tienen la suficiente potencia para abastecer las ciudades futuras.

El hidrógeno no puede ser una fuente de energía porque este se encuentra en muy pocas partes aislado. Donde si lo encontraremos es combinado con otros elementos (el más común es el agua) a lo largo y ancho del planeta.

Por lo que aquí se analizaremos es el hidrógeno como vector energético para un futuro próximo. Analizaremos tanto su potencial como combustible, como la producción del mismo de las diferentes maneras de extracción. Su almacenaje y las diferentes maneras de transportarlo.

Para acabar poniendo unos ejemplos prácticos donde podríamos utilizar ya hidrógeno, con nuestro ahorro de combustible y nuestra cooperación con el medio ambiente, ya que inyectando hidrógeno dejamos de producir monóxidos y dióxidos de carbono, humos e incluso NOx.

Índice

1. Introducción	9
2. El hidrógeno	10
2.1. Características del hidrógeno	10
2.2. Relación entre la presión y el volumen	11
2.3. Contenido energético	13
3. Procesos de obtención del hidrógeno	16
3.1. Electrólisis	16
3.1.1. Electrólisis alcalina	18
3.1.2. Electrólisis PEM	19
3.2. Termólisis	21
3.3. Reformado mediante vapor (steam reforming)	22
3.4. Gasificación del carbón	24
3.5. Ciclos termoquímicos	25
3.6. Reformadores por descomposición química	26
3.7. Producción biológica	27
3.7.1. Producción por hidrogenasa	28
3.7.2. Producción por nitrogenasa	28
3.7.3. Generación fermentativa	29
3.7.4. Sistemas mixtos	30
3.8. Procesos industriales	30
3.9. Esquema	31
4. Almacenamiento del hidrógeno	32
4.1. Gas a alta presión (CGH ₂)	33
4.2. Tecnología de cilindros	36
4.2.1. Hidrógeno líquido (LH ₂)	37
4.3. Hidrocarburos metálicos	39
4.3.1. Complicaciones técnicas de almacenamiento	40
4.4. Absorción de carbón	41
4.5. Microesferas de cristal	41
4.6. Oxidación del hierro	42
5. Transporte del hidrógeno	43
5.1. En forma gaseosa	43

5.2. En forma líquida _____	44
5.3. En forma sólida _____	46
5.3.1. Ventajas de los hidrocarburos metálicos _____	46
5.3.1.1. Teoría de los hidruros metálicos _____	46
5.3.1.2. Problemas técnicos del almacenamiento de hidruros _____	47
6. Uso del hidrógeno en máquinas térmicas _____	48
6.1. Motor de combustión interna (motor de hidrógeno) _____	48
6.2. Motor diesel con inyección de hidrogeno _____	51
6.3. Calderas de carbón de flujo arrastrado _____	52
7. Aplicaciones a bordo de un buque _____	58
8. Conclusiones _____	60
9. Bibliografía _____	62
10. Enlaces de interés _____	64
11. Anexos _____	65

1. Introducción

A lo largo de la Historia de la Humanidad, han habido diferentes revoluciones industriales, marcadas también por revoluciones energéticas. El descubrimiento y evolución de una fuente de energía define el progreso de la población. La fuente de energía utilizada marca la época en la que se ha estado: el carbón en el siglo XIX, el petróleo en el siglo XX y parte del siglo XXI, son los ejemplos más recientes.

Hemos podido observar la capacidad de desarrollo de los pueblos ha estado directamente relacionada con la capacidad de disponer, de manera continuada, de unos recursos energéticos.

A día de hoy, la principal fuente de energía es el petróleo. Pero esta no es una fuente de energía ilimitada. Tiene los días contados. Se prevé, que con el crecimiento de la población y el aumento de la demanda de energía, la reservas de este, que esta muy bien localizadas geográficamente, que en 40 o 50 años estas estén agotadas.

Otro problema que tenemos que tener en cuenta, es que a medida que pasen los años y el petróleo se vaya agotando, este tendrá un precio al alza, ya que el crudo se ve influenciado, no solo por lo que es, sino, por aspectos políticos, sociales y económicos, ya que tenemos una alta dependencia del mismo.

Las energías renovables, que ha día de hoy no pueden ofrecer la gran cantidad de energía que la población demanda, no servirán cuando el petróleo se acabe. Por este motivo, el desarrollo sostenible, es el gran reto de este siglo.

El hidrógeno, parte como la opción más factible para esta nueva etapa y así sustituir al petróleo como fuente de energía. Además, el hidrógeno, que se encuentra en el agua, y está esta repartida por todo el mundo, serviría como fuente inagotable y accesible para todos, con lo que también diversificaríamos las fuentes de energía.

2. El hidrógeno

2.1 Características del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento químico más ligero y abundante del universo. Es el primero de la tabla periódica y su átomo, de símbolo H, está compuesto por un protón y un electrón. A temperatura ambiente y una atmosfera de presión es un gas incoloro, inodoro e insípido que forma moléculas diatómicas (H_2). Algunas de sus características principales, desde el punto de vista físico-químico, se recogen a continuación en la Tabla 1 y de manera gráfica en la Figura 1.

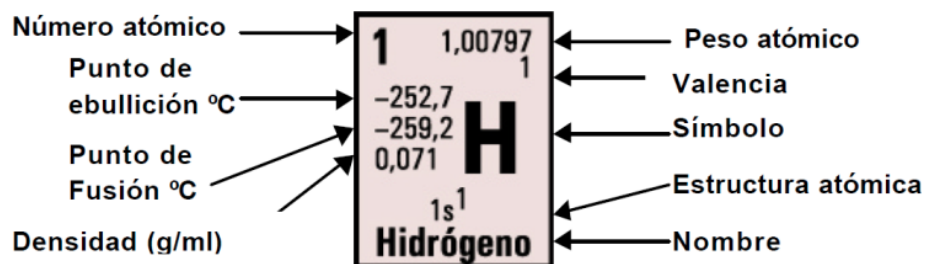


Figura 1: El hidrógeno en la Tabla Periódica de los Elementos Químicos.

Fuente: McGraw Hill [17]

Características del hidrogeno			
Número Atómico	1	Densidad [kg/l] (líquido)	0,0708
Símbolo	H	Densidad [kg/Nm ³] (gas)	0,0899
Peso atómico	1,00797	Punto de Ebullición [°C]	-252,7
Valencia	1	Punto de fusión [°C]	-259,2
Electronegatividad	2,1	Conductividad térmica [W/m·K]	0,1815
Estructura atómica	1s1	Poder calorífico superior1 (PCS) [MJ/kg]	141,86
Estructura cristalina	Hexagonal	Poder calorífico inferior1 (PCI) [MJ/kg]	120

Tabla 1: Características principales del hidrógeno. Asociación Española del Hidrógeno

2.2. Relación entre presión y volumen

Para aplicaciones tecnológicas como la que se plantean en este trabajo, el volumen ocupado por el hidrógeno resulta una característica muy importante, de cara por ejemplo a su almacenamiento. En lo que respecta al volumen ocupado por el hidrógeno en forma de gas (estado más habitual, ya que su punto de ebullición son $-259,2^{\circ}\text{C}$) cabe destacar su dependencia con la presión y la temperatura. Para unificar las medidas, se suele medir dicho volumen en Nm^3 , donde la N corresponde a condiciones normales de presión y temperatura: 1 atm y 0 o C (273,16 K). Por tanto, 1 Nm^3 es 1 m^3 a presión atmosférica y a una temperatura de 273,16 K.

Teniendo esto en cuenta, a continuación en la Tabla 2 se recoge el factor de compresibilidad (Z) del hidrógeno correspondiente a diferentes niveles de presión (y a 0°C de temperatura).

Presión (bar)	1	50	100	150	200	250	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
Factor Compr.	1,000	1,032	1,065	1,089	1,132	1,166	1,201	1,236	1,272	1,344	1,416	1,489	1,560	1,630	1,702

Tabla 2: Factor de compresibilidad (Z) del hidrógeno a 0°C de temperatura. Asociación Española del Hidrógeno

Para comprender al utilización de esta tabla es pertinente recordar que el factor de compresibilidad (Z) es la relación entre el volumen molar real ocupado por un gas y el volumen molar que ocuparía si se tratara de un gas ideal [22], según la ecuación 1.

$$(1) Z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}}$$

Si se considera entonces la ecuación de estado de los gases ideales [22] (ecuación 2) y se tiene en cuenta que el volumen real (V) se puede obtener como el volumen molar (V) multiplicado por el número de moles (n), substituyendo (1) en (2) podemos obtener la ecuación 3.

$$(2) P \cdot V_{ideal} = n \cdot R \cdot T \quad \rightarrow \quad (3) P \cdot V_{real} = Z \cdot n \cdot R \cdot T$$

donde:

P = Presión absoluta [atm]

\mathcal{V} = Volumen molar [$\frac{l}{mol}$]

V = Volumen [l]

R = Constante universal de los gases ideales = $0,08205746 [\frac{atm \cdot l}{mol \cdot K}]$

T = Temperatura absoluta [K]

Z = Factor de compresibilidad [-]

n = Moles de gas [mol]

Se consideran entonces dos estados a la misma temperatura. El primero, de referencia, con el gas a un bar de presión ($P_1 = 1 \text{ bar}$) y con un volumen V_1 . En este caso, al no estar comprimido, el comportamiento del gas se puede asimilar al de un gas ideal. El segundo estado, a presión P_2 y volumen V_2 , será aquel en el que se quieran realizar cálculos.

Si se considera también la ecuación 2 con el gas en el estado 1 (ideal) y la ecuación 3 con el gas en estado 2 (real), se pueden aislar los términos $n \cdot R \cdot T$ en ambas e igualarlas obteniendo la ecuación 4:

$$(4) \quad V_1(a \text{ presión } 1 \text{ bar}) = \frac{P_2 \cdot V_2}{Z}$$

Con esta expresión se podrá calcular la cantidad de hidrógeno en Nm^3 contenida en recipiente de volumen V_2 presurizado a $P_2 \text{ bar}$, siempre y cuando la temperatura de calculo sean $0 \text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo con la definición de Nm^3 dada anteriormente. Cabe comentar que estrictamente hablando la ecuación 4 solo podría emplearse con 0°C , ya que el factor de compresibilidad varía con la temperatura y esta es la que corresponde a la Tabla 5. Además, para otros valores no se obtendría el volumen V_1 en Nm^3 . Sin embargo, a efectos prácticos, se puede utilizar dentro de un rango razonable de temperaturas entorno a los 0°C sin cometer un error excesivo, y dada la ambigüedad con que se definen condiciones normales tampoco sería descabellado emplear las unidades de Nm^3 a temperatura ambiente, siempre y cuando se especifiquen las condiciones de trabajo.

Por último, como ejemplo numérico de aplicación, se puede calcular el volumen almacenado en un depósito de 1 m³ a 350 bar y 0°C. Según la ecuación 4 se obtiene:

$$(5) V_1 \text{ (a presión de 1 bar)} = \frac{P_2 \cdot V_2}{Z} = \frac{350 \text{ bar} \cdot 1 \text{ m}^3}{1,236} = 283,17 \text{ Nm}^3 \text{ de hidrógeno}$$

2.3. Contenido energético

Otra característica de interés en la utilización del hidrógeno es su equivalencia en términos de energía. En la Tabla 3 se recogen algunos valores de referencia, calculados en base al poder calorífico inferior (PCI).

Equivalencia Hidrógeno – Energía				
Masa H ₂ [kg]	H ₂ gas [Nm ³]	H ₂ líquido [litros]	Energía [MJ]	Energía [kW·h]
1	11,12	14,12	120	33,33
0,0899	1	1,27	10,8	3
0,0708	0,788	1	8,495	2,359
0,00833	0,0926	0,1177	1	0,278
0,03	0,333	0,424	3,6	1

Tabla 3: Equivalencias Hidrógeno-Energía. Asociación Española del Hidrógeno

Además, para una mejor interpretación del contenido energético es pertinente comparar el hidrogeno con otros tipos de combustibles. Las siguientes equivalencias en cuanto a valor energético, en la Tabla 4, también se han realizado en base al PCI.

Combustible Equivalencia	H_2	Gasolina (líquido)	Gasóleo (líquido)	Metano (gas)	Gas Natural (gas)	Propano (gas)	Butano (gas)	Metanol (líquido)
En peso[kg]	1	2,78	2,80	2,40	Entre 2,54 y 3,14	2,59	2,62	6,09
En volumen [l] respecto H_2 LÍQUIDO	1	0,268	0,236	-	-	-	-	0,431
En volumen [l] respecto H_2 GAS (350 bar)	1	00,0965	0,0850	0,240 (a 350 bar)	Entre 0,3 y 0,35 (a 350 bar)	0,117 (a 350 bar)	0,127 (a 350 bar)	0,191

Tabla 4: Equivalencias (en valor energético) entre hidrogeno y otros combustibles.
Asociación Española del Hidrógeno

Por último, para completar este apartado también es de interés conocer la relación entre la potencia eléctrica aportada por el hidrógeno en función del caudal suministrado. En la Tabla 5 se recogen algunos valores de potencia basados en el PCI. Es una herramienta que puede resultar de útil a la hora de realizar cálculos de consumo, y que sirve tanto para el caso de producir hidrógeno con electrolizadores como para el proceso contrario, en el que se extrae la energía del hidrógeno mediante una pila de combustible.

Equivalencias Caudal de H_2 - Potencia eléctrica			
[kg/h] de H_2	[Nm ³ /h] de H_2 gas	[litros/h] de H_2 líquido	Potencia [kW]
1	11,12	14,12	33,33
0,0899	1	1,270	3,00
0,0708	0,788	1	2,359
0,00833	0,0926	0,1177	0,278
0,0300	0,333	0,424	1

Tabla 5: Equivalencias entre caudal de hidrógeno y potencia eléctrica.
Asociación Española del Hidrógeno

A continuación se presentan dos ejemplos de cálculos aplicando dicha tabla. El primero para un electrolizador con un rendimiento del 60% que produzca 15 Nm^3 por hora:

$$(6) \text{ Demanda eléctrica} = 15 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \cdot \frac{3\text{kW}}{1 \text{ Nm}^3/\text{h}} \cdot \frac{1}{0,60} = 75\text{kW}$$

$$(7) \text{ Consumo de agua} = 15 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \cdot \frac{0,0899 \text{ kg/h}}{1 \text{ Nm}^3/\text{h}} \cdot \frac{18 \text{ kg H}_2\text{O}}{2 \text{ kg H}_2} = 12,14 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{h}}$$

El segundo ejemplo se realizará para una pila de combustible de 15 kW que tenga un rendimiento global del 50%:

$$(8) \text{ Consumo de hidrógeno} = 15 \text{ kW} \cdot \frac{0,333 \text{ Nm}^3/\text{h}}{1 \text{ kW}} \cdot \frac{1}{0,50} = 10,0 \frac{\text{Nm}^3\text{H}_2}{\text{h}}$$

$$(9) \text{ Producción de agua} = 15 \text{ kW} \cdot \frac{0,03 \text{ kg/h}}{1 \text{ kW}} \cdot \frac{1}{0,50} \cdot \frac{18 \text{ kg H}_2\text{O}}{2 \text{ kg H}_2} = 8,10 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{h}}$$

3. Procesos de obtención del hidrógeno

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, como los combustibles fósiles, sino que es un vector energético, como la electricidad o la gasolina. Por ello no se extrae directamente de la naturaleza, sino que debe ser obtenido mediante diferentes procesos que implican un consumo energético. Por lo tanto se trata de un producto manufacturado, en el que el balance energético final y la repercusión ambiental derivada de su uso están fuertemente ligados a su proceso de obtención.

En el siguiente apartado, explicaré los principales métodos de obtención de hidrógeno, tanto con energías renovables como energías convencionales. Cabe destacar que a la hora de analizar la procedencia se hace imprescindible, aparte de especificar el proceso de producción, también la fuente e energía que se ha empleado para conseguirlo.

En la actualidad, el 96% de la producción de hidrógeno se genera a partir de energías convencionales, que no son consideradas energías limpias debido a sus altas emisiones de gases contaminantes. Un objetivo importante en un futuro próximo es disminuir dicho porcentaje y aumentar la producción de hidrógeno a partir de energías renovables.

Teniendo todo lo anterior en cuenta, los principales procesos son los siguientes:

3.1. Electrolisis

Consiste en la descomposición del agua utilizando la electricidad. Es un proceso industrial que se conoce desde hace tiempo, lo que le permite tener un nivel elevado de desarrollo y de productos en el mercado. Hoy en día existen gran cantidad de electrolizadores comerciales con rendimientos relativamente altos. Tiene la ventaja de ser modulares, lo que permite adaptarlo a la producción de grandes o pequeñas cantidades de hidrógeno, según la necesidad.

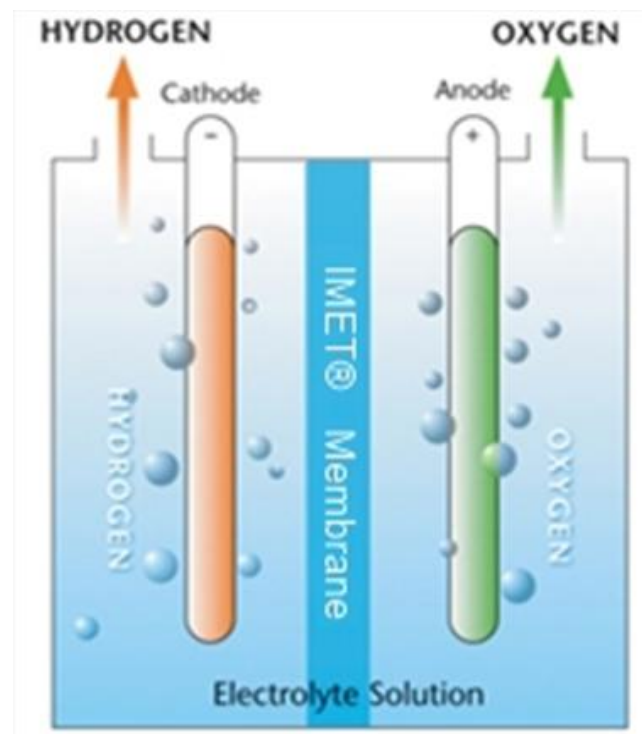
Otras ventajas son la elevada pureza del hidrógeno obtenido con este proceso y su facilidad para complementarse con las energías renovables, lo que compensa el carácter intermitente que presentan en la mayoría de casos. Este último aspecto es especialmente interesante ya que ayuda a lograr el objetivo que se ha ido planteando en apartados anteriores de reducir la dependencia de los combustibles fósiles y potenciar el uso de fuentes de energía renovables.

Las células de electrólisis se caracterizan por su tipo de electrolito. Hay dos tipos de electrólisis de baja temperatura: alcalinas y de membrana de intercambio de protones (PEM).

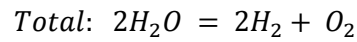
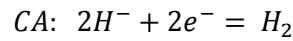
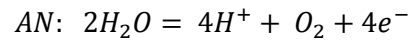
Dependiendo del uso que vayamos a darle a la instalación, gracias a un estudios previos, se optará por ofrecer un sistema alcalino o PEM y seleccionar el más adecuado en función del costo, capacidad y utilización de la misma.

Ambas tecnologías **alcalinas** y **PEM** tienen la capacidad de ofrecer:

- En el lugar y en la demanda de hidrógeno (carga siguiente)
- A presión de hidrógeno sin un compresor
- 99,999% puro, seco y de hidrógeno libre de carbono



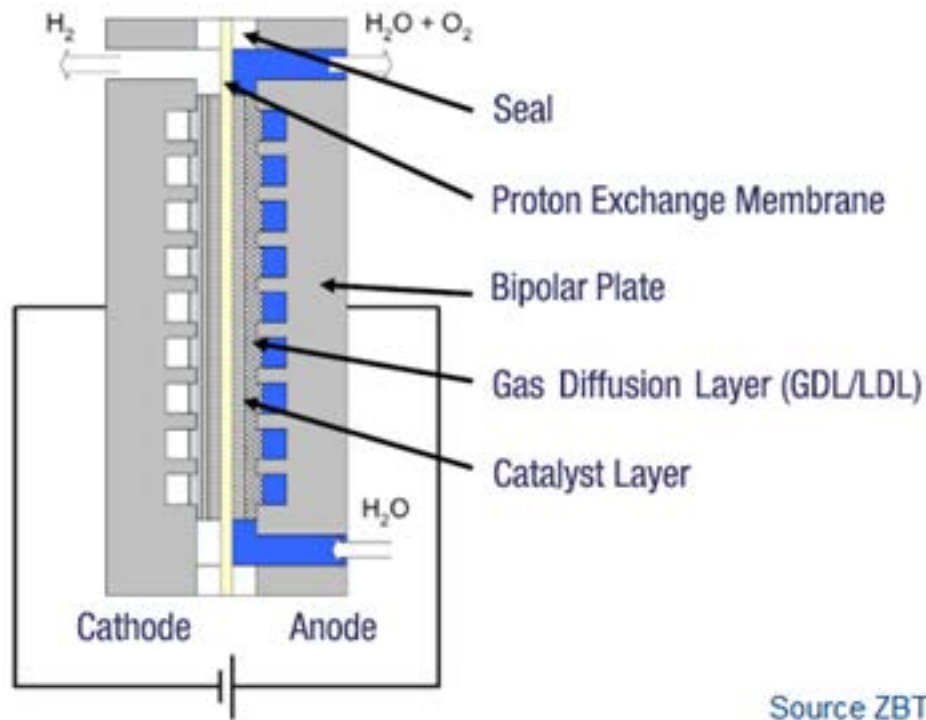
Dibujo de cómo es la electrólisis



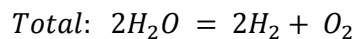
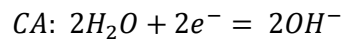
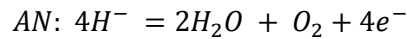
3.1.1. La electrólisis alcalina

La **electrólisis alcalina** es la que se produce la reacción en una solución compuesta de agua y electrolito líquido (KOH). Cuando se aplica un voltaje a través de dos electrodos en una solución acuosa, se produce una reacción de disociación del agua. El hidrógeno se desarrollará en el cátodo, mientras que el oxígeno se desarrollará en el ánodo.

La recombinación de hidrógeno y oxígeno en esta etapa se evita por medio de una membrana de intercambio iónico altamente eficiente. La membrana está hecha de materiales inorgánicos altamente resistentes y no contiene ningún amianto. El electrolito se mantiene en el sistema, gracias a un sistema de recirculación de bucle cerrado inteligente y sin bomba. Los electrolizadores están instalados en cientos de plantas industriales, centrales eléctricas, instalaciones de almacenamiento de energía y abastecimiento de combustible las estaciones de todo el mundo. Se trata de sistemas seguros y fiables que utilizan todos los principales proveedores de gas industrial en aplicaciones de trabajo pesado.



Esquema de la electrolisis alcalina



3.1.2. La electrolisis PEM

La **electrolisis PEM** se basa en el uso de un polímero sólido conductor de iones que se lleva a cabo cuando se hidrata con agua.

Una diferencia de potencial (voltaje) se aplica entre los dos electrodos. Las moléculas de agua, que tienen una polaridad, se ven obligados a disociarse en H^+ y OH^- . El ion H^+ (protón) es atraído hacia el cátodo, donde se recibe un electrón y se convierte en un átomo de H neutro.

El átomo de H , entonces se encuentra con otra igual, y forma una molécula de H_2 gas.

Atraído por el ánodo, el OH^- ion con carga negativa cede su electrón extra y se combina con tres moléculas similares para formar dos moléculas de agua y una molécula de O_2 .



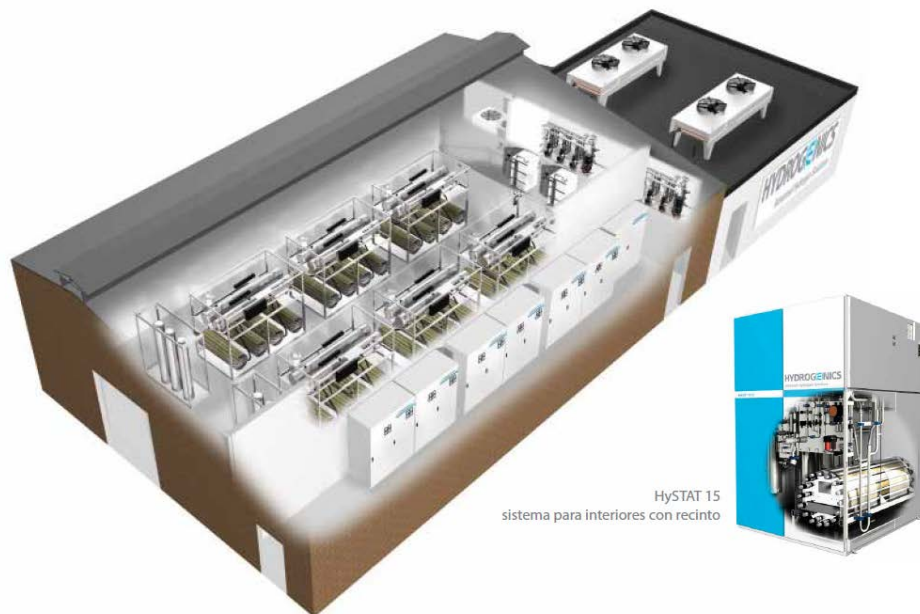
El componente principal de un electrolizador es la pila de celdas, donde se producen los dos hidrógeno y el oxígeno. Después, también se le dotara de un sistema completo alrededor de las pilas de células.

Se puede requerir refrigeración para enfriar el proceso y el gas producido. Un sistema de tratamiento de agua se instalará con el fin de producir agua desmineralizada desde el agua del grifo suministrado. Un sistema de purificación va a limpiar el hidrógeno para entregar gas de alta pureza de acuerdo con las especificaciones del cliente. También se instalará un rack de potencia para gestionar la potencia necesaria para la reacción (conversión de la corriente alterna suministrada por la red en una corriente continua utilizada para el proceso) y un panel de control permitirá al operador tener una visión general del paquete completo. Todos estos equipos sabiamente seleccionados y fabricados específicamente para la instalación serán instalados en un edificio o empaquetado en una carcasa exterior.

	HySTAT™ 10	HySTAT™ 15	HySTAT™ 30	HySTAT™ 60	Gran escala
Rango de flujo (Nm ³ /h)	4-10	6-15	12-30	24-60	120 y superior
Presión de funcionamiento (barg)	10 ó 25	10	10	10	10
Consumo estimado total de energía (kWh/Nm ³)	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9
Rango de temperatura ambiente	+5°C a +40°C (41°F a 104°F)				
Pureza	99.9% (99.999% como alternativa) H ₂ O saturado, O ₂ < 1.000 ppm				
Voltaje y frecuencia	3 X 400 / 480 / 575 VAC; 50 / 60 Hz				

Tabla 6: Ficha técnica de los electrolizadores HySTAT del fabricante Hydrogenics

En cuanto al consumo eléctrico de un electrolizador, actualmente se encuentra en torno a los 5 kWh por cada Nm^3 producido. Si se compara este dato con el equivalente en energía que tiene el hidrógeno una vez procesado, de 3 kWh por cada Nm^3 (ver tabla 3) se obtiene un rendimiento aproximado del 60%.



3.2. Termólisis

La termólisis consiste en la separación de los componentes de una sustancia por mediante temperaturas elevadas. Para la ruptura térmica de la molécula del agua se requieren temperaturas excesivamente elevadas (alrededor de los $2250^{\circ}C$), así que en todo caso, la ruptura de manera directa es inabordable.

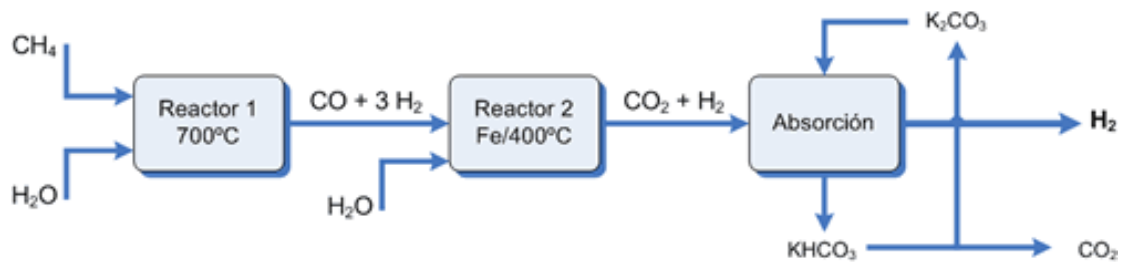
Los procesos más prometedores para la termólisis del agua consisten en los ciclos termoquímicos que se recogen en la tabla. Estos ciclos se pueden implantar ya sea con energía solar concentrada o mediante nuclear. El que ciclo que mayores eficiencias presenta a temperaturas moderadas es el SI (azufre-yodo) con un 38%, mientras que el ciclo que mejor funciona o se presenta más interesante a temperaturas elevadas es el Zn/Zno.

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

Tabla 7. Clases de termólisis

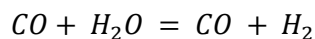
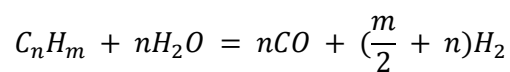
3.3. Reformado mediante vapor (Steam reforming)

Se llama proceso de reformado a la reacción catalítica de una mezcla de vapor de agua e hidrocarburos a una temperatura más o menos alta para formar hidrógeno (H), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2).



Esquema de la obtención de hidrogeno por reformado de vapor.

Las reacciones básicas y más usadas industrialmente son:



Para el procedimiento de reformado mediante vapor los combustibles que mejor responden a la reacción son los hidrocarburos ligeros, entre ellos el gas natural, el propano y el butano. También puede usarse nafta con el empleo de un catalizador adecuado.

El uso de estos hidrocarburos ligeros es debido a que el procedimiento debe llevarse a cabo con el combustible en estado gaseoso y libre de impurezas que pudieran desactivar los catalizadores, por ejemplo el azufre.

Así pues, en primer lugar se realizará una purificación de la materia base, mediante un proceso de desulfurizado.

Seguidamente, se produce una primera reacción en hornos tubulares a una temperatura de 800- 900°C y una presión de 20- 25 bar, de donde se obtiene un gas rico en dióxido de carbono e hidrógeno, y en menor cantidad monóxido de carbono. Dicha reacción es endotérmica.

A continuación de la primera reacción, se elimina el monóxido de carbono por medio de reacciones de cambio de alta a baja temperatura a 400 y 200°C respectivamente y se produce una mezcla gaseosa de H_2 , CO_2 , H_2O y un poco de CO y CH_4 .

Esta segunda reacción es exotérmica pero no puede aportar energía suficiente que requiere la primera, así que se usa metano como reactivo y combustible para aportar la energía que falta.

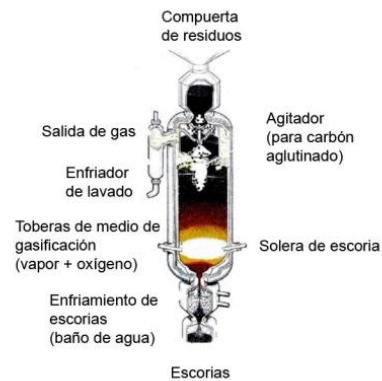
Finalmente, este gas resultante rico en hidrógeno, se separa del agua mediante condensación y se purifica mediante un sistema de membranas separadoras llamado PSA “Pressure Swing Adsorption” (Absorción de Oscilación de Presión), de donde sale un hidrógeno puro al 99,99%, cuyo contenido energético es mayor al del hidrocarburo del cual procede.

Como catalizadores se utiliza níquel para la reformación vapor-hidrocarburo y óxido de hierro para la reacción del CO .

3.4. Gasificación del carbón

La gasificación del carbón es el proceso que se usa para producir un gas a partir del carbón, un llamado gas de síntesis (formado por una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, entre otros), a partir del carbón sólido.

El proceso de gasificación consiste en la inyección del carbón con oxígeno y/o vapor de agua en una instalación llamada gasificador, con una cierta temperatura de entre 700 y 1500°C. Si el carbón es calentado mediante fuentes de calor externas el proceso se llama “gasificación alotérmica” y si se calienta simplemente mediante la reacción exotérmica de la reacción química se denomina “gasificación autotérmica”.



El proceso que se produce en el gasificador es esencialmente una combustión con defecto de aire (10% a 50% estequiométrico). Durante las reacciones mencionadas, el oxígeno y las moléculas de agua oxidan el carbón y producen una mezcla gaseosa de dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de agua e hidrógeno molecular (CO , CO_2 , H_2 y CH_4). El producto final es “syngas”, que en la mayoría de los casos es refinado aún más para obtener una mayor cantidad de hidrógeno puro.

El proceso para la obtención de hidrógeno mediante este gas de síntesis es el reformado mediante vapor de agua convencional.

Precisamente la gasificación de carbón con captura de CO_2 es una de las técnicas que despiertan mayor interés, tanto en la Unión Europea como en Estados Unidos, debido a que el recurso se halla muy repartido y a que cuando se integra esta técnica en ciclo combinado (GICC) se pueden producir de manera simultánea hidrógeno y electricidad, derivando la producción hacia el vector energético que más interese. El aprovechamiento energético de este gas de gasificación puede realizarse por combustión en calderas o en sistemas de co-combustión indirecta, introduciéndolo en una turbina de gas, un motor de combustión interna o en una pila de combustible.

La gasificación del carbón se realiza, en algunas instalaciones, con fines energéticos: el gas de agua se utiliza como combustible gaseoso, más cómodo y controlable que el carbón; el

metanol se comienza a utilizar como combustible líquido para motores, con grandes expectativas; finalmente, en circunstancias favorables, el gas de agua se convierte en CH_4 o en gasolinas.

Es curioso que en algunos sitios se fabrique gas de agua a partir del metano y de otros productos petrolíferos, y en otros, suceda lo contrario; esto se debe a las circunstancias económicas de excedentes o demanda de unos u otros o a situaciones políticas o bélicas críticas, y nos indica la gran elasticidad y versatilidad de la tecnología petroquímica.

3.5. Ciclos termoquímicos

Los ciclos termoquímicos son procesos que permiten obtener hidrógeno y oxígeno mediante reacciones conducidas térmicamente que producen la descomposición de la molécula de agua. Como su nombre lo indica, los componentes químicos que participan (a excepción del agua) se regeneran.

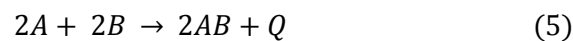
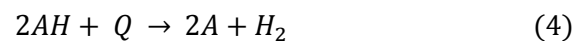
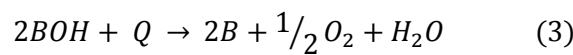
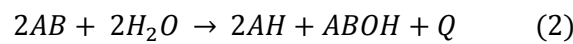
Cabe destacar que en los reactores actuales de la Generación II y en los de la Generación III, las temperaturas de trabajo (aproximadamente $400^{\circ}C$) son insuficientes para llevar a cabo la electrólisis de alta temperatura. Los reactores que pueden ser utilizados para estos procesos, son los llamados de Generación IV, los cuales trabajarán a temperaturas superiores a los $800^{\circ}C$.

Esta sección se elaboró tomando como base un archivo que adjunta el cd llamado: “Ciclos térmicos”. La termólisis directa del agua implica trabajar con temperaturas muy elevadas aproximadamente $4.000^{\circ}C$, y no es aplicable en condiciones normales de presión. Para evitar trabajar con esas temperaturas, se utilizan los llamados “ciclos termoquímicos”, con los cuales se puede producir la ruptura de la molécula de agua a temperaturas menores.

En la literatura existen alrededor de trescientos ciclos propuestos. Según Brown, los criterios a tener en cuenta para la selección de un ciclo son: número de reacciones y/o pasos de separación en el ciclo, número de elementos que intervienen, costo y disponibilidad de los procesos químicos, corrosividad de las especies involucradas, costo y disponibilidad de los materiales de construcción, condiciones ambientales, de seguridad y salud, efecto de las elevadas temperaturas proyectadas en los costos, cantidad de investigaciones realizadas sobre el ciclo y existencia de algún modelo operando en forma continua. Además, FreedomCAR &

Fuel Partnership enumera algunos criterios mas: eficiencia térmica, temperatura de operación (cuanto más baja, mejor), el ΔG de las reacciones individuales debe ser negativo o próximo a cero (para disminuir los requerimientos de energía), la velocidad de reacción de cada paso individual debe ser elevada y similar a la de los otros pasos, la separación de los productos de reacción debe ser mínima en términos de consumo de energía y costo, y los productos intermedios deben ser fácilmente manejables. Todos estos criterios son importantes a la hora de la selección de un ciclo para su implementación.

Los procesos de separación del agua pueden ser subdivididos en diferentes reacciones parciales. El principio está dado por el siguiente ciclo:



Donde Q representa la carga de calor. Dependiendo de las especies que participan (A y B), los ciclos pueden clasificarse en distintas familias, detalladas a continuación.

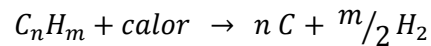
3.6. Reformadores por descomposición química

Los reformadores por descomposición térmica (o crackers catalíticos) utilizan el calor para “romper”, descomponer el combustible, produciendo hidrógeno de elevada pureza (>95%) y carbón sólido.

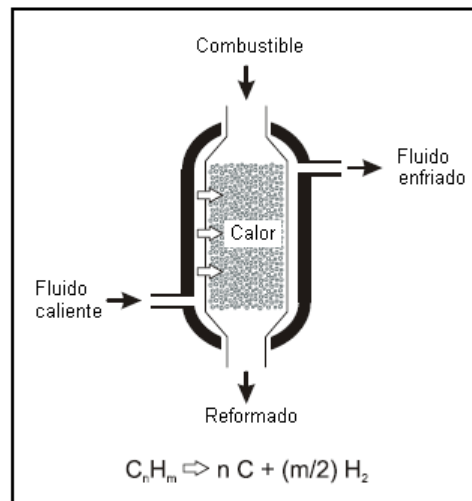
No obstante, la eficiencia térmica de este sistema de reformado es la más baja de todos los que se han explicado hasta ahora, ya que una gran parte de la energía del combustible primario queda atrapada en los productos carbonosos (en las formas de monóxido y dióxido

de carbono). Se podría mejorar la eficiencia térmica si se quemaran los productos carbonosos para generar calor, pero aumentarían las emisiones de óxidos nitrosos y se elevaría la complejidad de la instalación.

La reacción total para los hidrocarburos genéricos es:



En la siguiente figura se muestra de forma esquemática el proceso de reformado por descomposición térmica.



3.7. Producción biológica

Consiste en la utilización de algas y bacterias, que bajo determinadas condiciones pueden cambiar su metabolismo para producir hidrógeno en lugar de CO_2 . Aunque el ritmo de producción de hidrógeno es bastante lento, requieren grandes superficies de terreno y el nivel de desarrollo actual es bajo, sigue siendo un recurso con un gran potencial de cara al futuro.

La reacción de generación de hidrógeno por microorganismos fotosintéticos basada en la hidrogenasa puede realizarse de dos formas diferentes, bien en condiciones de iluminación o bien en oscuridad.

3.7.1. Producción por hidrogenasa

Producción en condiciones de iluminación: en este caso, la producción está asociada a la fijación de CO_2 atmosférico en condiciones de iluminación y la posterior producción de hidrógeno en condiciones de ausencia de oxígeno (anaerobiosis) en oscuridad. La mayor limitación de esta forma de producción de hidrógeno es la inhibición de la hidrogenasa por la acción del oxígeno generado por el propio metabolismo.

Producción en oscuridad: *Scenedesmus*, entre otras algas, es capaz de producir hidrógeno no únicamente bajo condiciones de iluminación, sino también en oscuridad y en anaerobiosis por fermentación, a partir del almidón acumulado intracelularmente. Este segundo sistema de producción, aunque algo menos eficiente, permite realizar un proceso en continuo, ya que no se genera oxígeno que pueda inhibir la enzima hidrogenasa.

3.7.2. Producción por nitrogenasa

La ruta preferente de producción de hidrógeno por cianobacterias es la utilización de la enzima denominada nitrogenasa. Este sistema es específico de bacterias y no existe en organismos eucariotas (algas).

La reacción de producción de hidrógeno por la nitrogenasa está basada en la capacidad que tiene dicha enzima de modificar su función habitual ($N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$) y catalizar la síntesis de hidrógeno según una reacción distinta ($H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), en presencia de argón.

La enzima nitrogenasa es, al igual que la enzima hidrogenasa, extremadamente sensible a la presencia de oxígeno. Por ello, las cianobacterias deben recurrir a sistemas que impidan la presencia de oxígeno. Existen dos estrategias para lograr evitar dicha inhibición.

En algunos casos, la separación del metabolismo productor de oxígeno y la reacción de la nitrogenasa está separada en el tiempo. En otros casos, la actividad fijadora de nitrógeno (y, por lo tanto, productora de hidrógeno) se realiza en células especiales denominadas heterocistos.

En este último caso, en las células vegetativas se producen compuestos orgánicos a partir del dióxido de carbono y el oxígeno en condiciones de iluminación, mientras que en los heterocistos se produce la generación de hidrógeno.

Otros grupos de bacterias fotosintéticas anaerobias son capaces también de realizar procesos de biofotólisis, en condiciones anoxigénicas en presencia de luz, utilizando compuestos orgánicos como fuente de carbono. Estas eubacterias fotosintéticas, encuadradas en dos grupos relacionados (bacterias rojas no del azufre y bacterias verdes no del azufre), son capaces de obtener elevadas producciones de hidrógeno. Las especies de eubacterias fotosintéticas sobre las que más estudios se han realizado pertenecen al género *Rhodobacter*, fundamentalmente *Rhodobacter sphaeroides* y *Rhodobacter capsulatus*.

3.7.3. Generación fermentativa

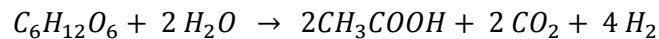
Algunos grupos de bacterias fermentadoras tienen la capacidad de generar hidrógeno a partir de azúcares simples por tres rutas que se denominan fermentación butírica, fermentación ácido mixta y fermentación butanodiólica, en la que se generan hasta 2 moles de hidrógeno por mol de glucosa, además de otros subproductos de interés económico.

La fermentación butanodiólica es característica de los géneros *Serratia*, *Enterobacter* y *Bacillus* (aunque en este último caso la síntesis de hidrógeno se realiza a partir del ácido pirúvico), siendo los productos de la fermentación butanodiol, etanol e hidrógeno.

La fermentación ácido-mixta es una fermentación característica de los géneros *Escherichia*, *Salmonella*, *Shigella*, *Proteus*, *Yersinia*, *Photobacterium* y *Vibrio*, en la que se produce principalmente una variedad de ácidos (acético, láctico, fórmico), etanol e hidrógeno.

Finalmente, la fermentación butírica permite obtener elevados rendimientos de hidrógeno, junto con ácido butírico, acético y CO_2 a bacterias anaerobias de los géneros *Clostridium* y *Sarcina*. La fermentación de la acetona-butanol también realizada por *Clostridium* es otra variante de este proceso.

Un esquema general del proceso de producción fermentativa de hidrógeno se basa en la siguiente reacción:



Este proceso es capaz de generar $0,5 m^3$ de hidrógeno por kg de hidrato de carbono utilizado.

Además de dichos sistemas fotosintéticos y fermentativos, también se han desarrollado sistemas mixtos que combinan diversos procesos a la vez.

3.7.4. Sistemas mixtos

El sistema fermentativo de generación de hidrógeno tiene como limitación la no conversión completa de la materia orgánica presente en el residuo en CO_2 e hidrógeno. Esto sucede debido a que se trata de un sistema fermentativo, que debe mantener el balance de oxidación-reducción final del proceso.

Por lo tanto, una vez realizado el proceso de fermentación se obtiene un residuo con una elevada proporción de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, que pueden bien ser recuperados como subproductos valorizables, bien utilizados en una segunda etapa de producción de hidrógeno.

Esta segunda etapa podría consistir en la utilización de bacterias fotosintéticas, que, como ya se ha descrito anteriormente, tienen la capacidad de utilizar los ácidos orgánicos y alcoholes para su metabolismo y generar hidrógeno a partir de ellos.

3.8. Procesos industriales

Por último, el hidrógeno puede obtenerse también como subproducto de algunos procesos industriales convencionales. El hidrógeno es:

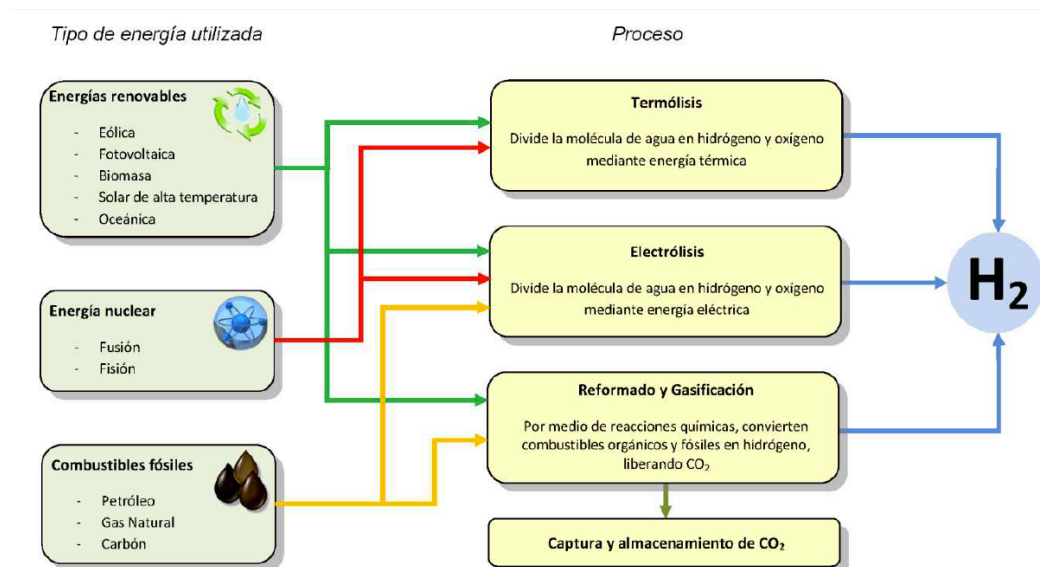
- Un subproducto de la producción de clorina y de policloruro de vinilo.
- Un subproducto de la industria de hidróxido de sodio.
- Producido entre otros gases ligeros en refinerías de petróleo crudo.

- Producido a partir del carbón.
- Emitido en procesos químicos de deshidrogenación.

Generalmente, estas fuentes de subproducto (hidrógeno), disponen de una escasa capacidad, además de ser demasiado costosas para proveer grandes cantidades de hidrógeno.

3.9. Esquema de algunos de los diferentes procesos de formación

He aquí un pequeño esquema de los principales sistemas de obtención de hidrogeno.



4. Almacenamiento del hidrógeno

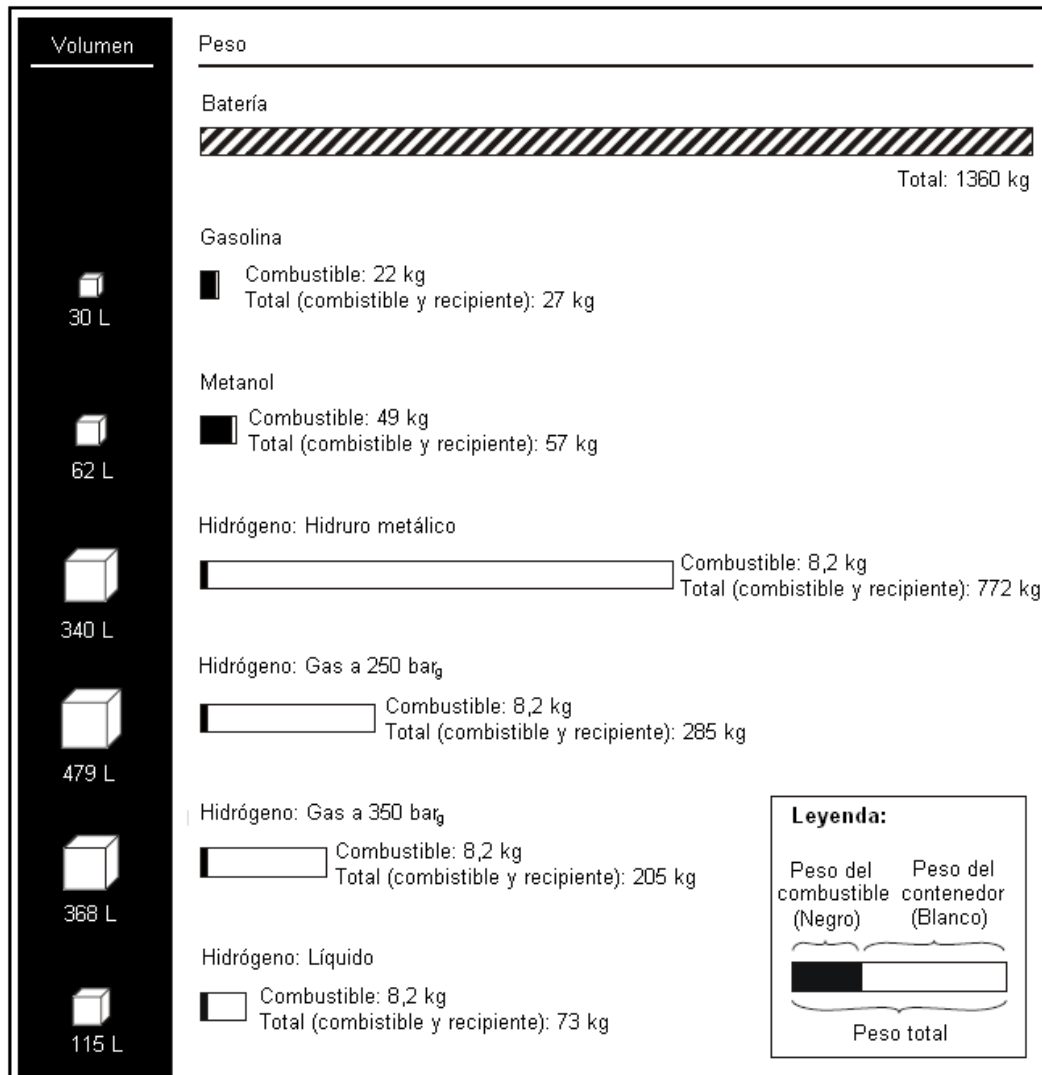
Aparte del problema de la producción del hidrógeno, nos encontramos con otro, que es el almacenamiento del mismo para su utilización. Cuando he comentado las características del hidrógeno, hemos visto que, de todos los elementos conocidos, el hidrógeno tiene la menor densidad de gas y el segundo punto de ebullición más bajo, con lo que supone un reto a la hora de almacenarlo tanto en formato gaseoso como líquido.

La baja densidad del hidrógeno, tanto si se encuentra en estado líquido como en gaseoso, da lugar también a una densidad de energía reducida. Dicho de otra manera, un volumen dado de hidrógeno contiene menos energía que el mismo volumen de otros combustibles. Esto aumentará también el tamaño relativo del tanque de almacenaje, pues se requerirá mayor cantidad de hidrógeno para resolver los requisitos para los que tenga fin.

A pesar de su baja densidad de energía volumétrica, el hidrógeno dispone de la relación energía – peso más elevada que cualquier otro combustible. Desafortunadamente, esta ventaja del peso es eclipsada en la mayoría de los casos por el elevado peso de los tanques de almacenaje en los que se contiene el hidrógeno. De este modo, la mayoría de sistemas de almacenaje de hidrógeno son considerablemente más aparatosos y/o más pesados que los usados en el caso de la gasolina o combustibles diesel.

Para ello existen dos alternativas: el almacenamiento como gas a alta presión o el almacenamiento como líquido a temperaturas criogénicas. Existen programas de investigación sobre otros sistemas de almacenaje, como los hidruros metálicos o las nano estructuras de carbono, pero estos sistemas actualmente están aún en una fase inicial de desarrollo.

El volumen y peso de cada uno de estos sistemas se compara con los sistemas de almacenaje de gasolina, metano y una batería (cada uno de ellos contiene 1044500 kJ de energía almacenada) en el cuadro de la página siguiente.

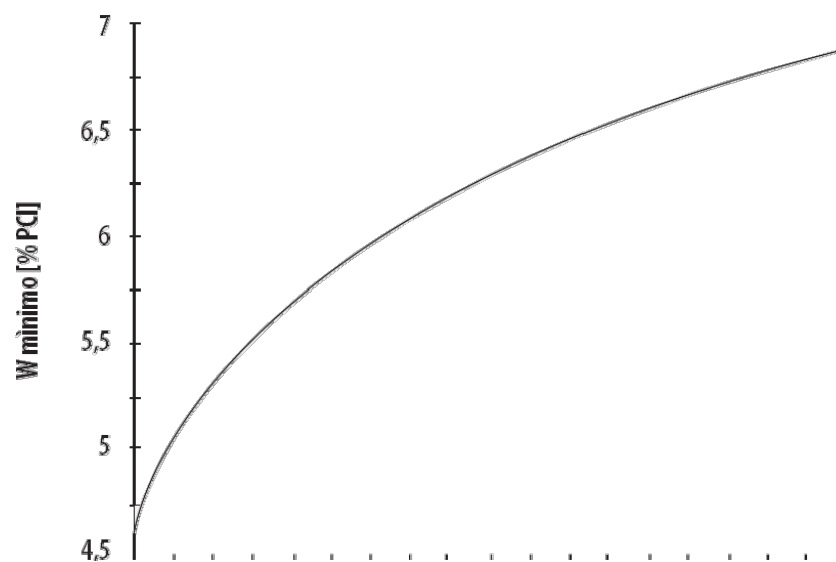


4.1. Gas a alta presión (CGH2)

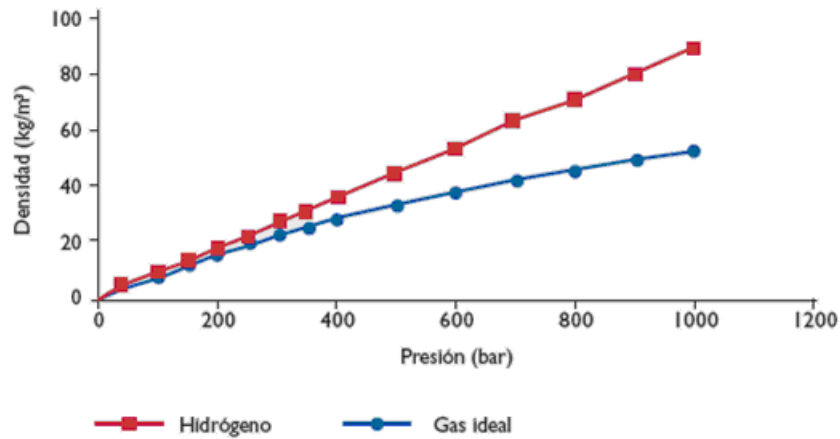
Los métodos de almacenaje de hidrógeno a alta presión son los sistemas más comunes y desarrollados actualmente. Como cualquier otro gas, el hidrógeno se puede comprimir para reducir su volumen específico.

El almacenamiento como gas comprimido es el más sencillo, aunque las densidades energéticas conseguidas son las menores a menos que se emplee alta presión, ya que la densidad energética depende linealmente de la presión si se asume un comportamiento como gas ideal. Las presiones de trabajo actuales son de 200 bar_g, llegando a 700 bar_g en los equipos más avanzados.

El consumo energético de este procedimiento viene dado por la necesidad de comprimir el hidrógeno. El siguiente gráfico presenta la mínima energía de compresión requerida, respecto a la energía química contenida en el hidrógeno, según la presión de almacenamiento. Debe tenerse en cuenta que dichos consumos de energía corresponden a compresiones isothermas reversibles, siendo los consumos reales mayores. Así, el 5,3% teórico para alcanzar 200 bar_g se convierte en realidad en algo menos del 10%. En cualquier caso, la curva no crece linealmente, lo que supone que en términos relativos resulta más eficaz trabajar a altas presiones. Así, el mínimo consumo para alcanzar los 700 bar_g es 6,5%, es decir, sólo un 22% más que para alcanzar 200 bar_g, habiéndose incrementado la presión 3,5 veces. La desviación con la realidad se mantiene, siendo el consumo real para llegar a 700 bar_g de aproximadamente un 15% de la energía química almacenada en el hidrógeno.



En el gráfico siguiente se muestra la densidad del hidrógeno en función de la presión a una temperatura de 0°C. En él podemos observar que con aumentos progresivos de presión se consiguen cada vez menores aumentos de densidad. Ahora bien, ¿en qué zona de la curva se mueve la tecnología?



El transporte y suministro convencional de hidrógeno se efectúa en botellas de acero, similares a las que se usan para almacenar gas natural, a una presión de 200 bar para ser utilizado en procesos de soldadura y para inertizar atmósferas, entre otras aplicaciones. En los proyectos de demostración de vehículos movidos con hidrógeno se han empleado presiones superiores: en el proyecto CUTE, del año 2003, almacenan el hidrógeno a 350 bar_g, mientras en proyectos más recientes han llegado hasta los 700 bar_g. No obstante, la tecnología empleada en la fabricación de las botellas o cilindros es muy diferente en cada caso. Todos ellos deberán construirse con paredes gruesas y con materiales de alta resistencia y muy duraderos. En el siguiente apartado se exponen las características de las distintas tecnologías.

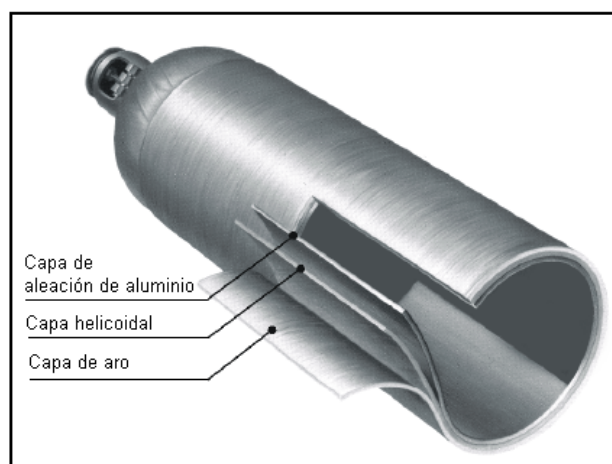
NOTA: La terminología “gas a alta presión” se refiere generalmente a presiones por encima de los 200 bar_g cuando se usa en relación a los sistemas de almacenaje. No obstante, cualquier gas con presiones por encima de los 2 bar_g tiene el potencial suficiente como para causar daños severos en las personas, por lo que esas presiones deberán ser consideradas también “elevadas” por las personas.

4.1.1. Tecnologías de cilindros

Los cilindros para almacenamiento de gases a alta presión se dividen en cuatro categorías:

Designación	Descripción
TIPO I	Son las botellas tradicionales, hechas completamente de metal, generalmente acero. Debido a su elevado peso, su uso para almacenar hidrógeno como combustible resulta inviable en el caso de los vehículos.
TIPO II	Son cilindros de metal, generalmente aluminio, reforzado en su parte recta con materiales compuestos (fibras de vidrio o carbono), que ofrecen la ventaja de una reducción en peso frente a los de tipo I y que son los que normalmente se emplean en vehículos cuyo combustible es el gas natural.
TIPO III	Estos cilindros están formados por una delgada capa metálica llamada liner, recubierta de materiales compuestos. Los materiales compuestos son los que soportan los esfuerzos mecánicos mientras que el liner evita el paso del hidrógeno. Estos cilindros soportan presiones superiores que los de tipo I y II, con lo que se reducen significativamente las necesidades de espacio al no tener que hacerse las paredes del cilindro tan gruesas.
TIPO IV	Son cilindros como los de tipo III, pero en este caso el liner es un polímero en lugar de un metal. Trabajan con las mismas presiones y tienen un peso algo menor, sin embargo, la difusividad del hidrógeno a través del liner es mayor, lo que puede resultar un problema de seguridad, y por otro lado, soportan un número menor de ciclos de carga y descarga.

Tabla 9. Tabla de clasificación de los diferentes tipos de cilindros



Cilindro de tipo constructivo III

Los cilindros de tipo I y tipo II llegan a presiones de trabajo de unos 300 bar_g, mientras que los tipos III y IV tienen presiones de diseño de hasta 700 bar_g cuando están destinados a ir a bordo de un vehículo, y de hasta 800 bar_g cuando van destinados a aplicaciones estacionarias. En la actualidad existen programas de investigación para construir cilindros de hasta 1000 bar_g, pero, si tenemos en cuenta el gráfico anterior en el que se muestra la densidad del hidrógeno en función de la presión, es poco probable que se desarrollen presiones superiores porque la ganancia en densidad será cada vez menor.

También hay que destacar el elevado coste de los materiales compuesto para realizar los cilindros.

Las altas temperaturas debidas a un ambiente caluroso, o como resultado de la compresión durante el aprovisionamiento de combustible, pueden aumentar la presión de almacenaje hasta un 10% o más. Cualquier gas almacenado a estas altas presiones es extremadamente peligroso, y es capaz de lanzar un chorro de gas con una fuerza explosiva o lanzar pequeños proyectiles como si de balas se tratasen.

A pesar del peligro potencial, los cilindros de alta presión disponen de un excelente expediente de seguridad. El diseño de un cilindro debe someterse a rigurosas pruebas y pasar satisfactoriamente las pruebas de certificación. Los cilindros se certifican siempre para cada gas específico que deban contener, y deben superar rigurosas pruebas de fiabilidad antes de ser puestos en servicio.

4.2. Hidrógeno líquido (LH2)

Los sistemas de almacenaje de hidrógeno en estado líquido solventan muchos de los problemas relacionados con el peso y el tamaño que tenían los sistemas de almacenaje de gas a alta presión, no obstante, a temperaturas criogénicas. Además, enfriando el hidrógeno hasta que su estado se vuelva líquido, aumentaremos su densidad, con lo que haremos más fácil su transporte.

El hidrógeno líquido puede almacenarse sólo por debajo de su punto normal de ebullición, a -253°C , o cerca de la presión ambiental en un tanque súper-aislante de doble pared (o tanque Dewar). Éste aislamiento es la parte fundamental de la tecnología de estos tanques y está formado por varias capas de vacío separadas por capas de fibras.

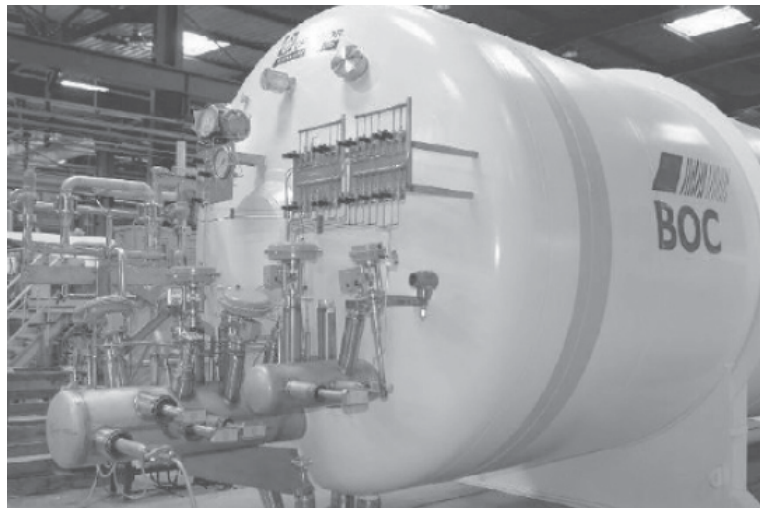
Además, este aislamiento permite que el hidrógeno permanezca en estado líquido dentro del tanque hasta 10 días antes de que sea necesario expulsar parte del hidrógeno al exterior y, una vez que se empiezan a producir expulsiones, el ritmo de pérdida diaria es del 1% al 2% de su capacidad total.

Los tanques que se emplean a bordo de los vehículos contienen una mezcla bifásica de hidrógeno que se mantiene a una presión de entre 3 y 10 bares aproximadamente. Si la presión es demasiado baja, parte del hidrógeno se vaporiza por medio de una resistencia eléctrica o permitiendo el intercambio de calor con el exterior, y si, por el contrario, la presión es demasiado elevada, se expulsa parte del hidrógeno gaseoso.

El proceso de licuefacción de hidrógeno requiere mucha energía (entre el 30% y el 40% del contenido energético del hidrógeno licuado) y resulta tecnológicamente complejo. De hecho, sólo existen veinte plantas de este tipo en todo el mundo, de las cuales cuatro se encuentran en Europa: dos en Alemania, una en Holanda y otra en Francia.

El hidrógeno no se puede almacenar en estado líquido indefinidamente. Todos los tanques, no importa lo bueno que sea su aislamiento, permiten que una cierta cantidad de calor del ambiente de los alrededores se transfiera al interior del tanque.

Este calor hará que el hidrógeno que hay en el interior del tanque se evapore, y por tanto, la presión del mismo aumentará. Los tanques de almacenaje de hidrógeno líquido estacionarios (inmóviles), normalmente son de forma esférica, dado que esta forma geométrica ofrece la menor área superficial para un volumen dado, con lo que tendrá el área más pequeña de transferencia térmica.



Tanque de almacenaje líquido

El uso de unas temperaturas tan reducidas no solo presenta el problema del aislamiento antes comentado, sino también otros problemas como la contracción y fragilización de los materiales, la posibilidad de congelación del oxígeno del aire circundante, el posible derrame en caso de accidente y su rápida expansión en contacto con el aire.

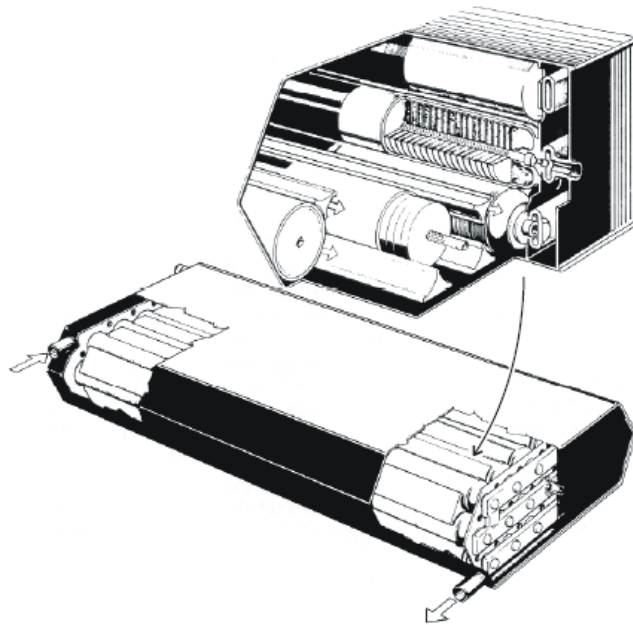
4.3. Hidrocarburos metálicos

Existen ciertos metales que son, digámoslo así, hidrogenófilos, es decir, que presentan una cierta tendencia a combinarse con el hidrógeno. Los enlaces que se forman no suelen ser muy fuertes, lo cual permite que, con un poco de calor, puedan ser rotos. Así pues, podemos aprovechar los gases calientes del escape para provocar la desorción del hidrógeno contenido en el metal. El proceso resulta totalmente reversible, de manera que podremos rellenar el depósito tantas veces como sea necesario.

Los hidruros metálicos se dividen en tres categorías generales en función del tipo de enlace: iónicos, metálicos y covalentes. Los distintos grupos de hidruros candidatos al almacenaje de hidrógeno se denominan como AB, AB5 y A2B. Cada grupo tiene características especiales. Los AB son los de menor coste, los A2B son los más ligeros y los AB5 muestran poca histéresis, tolerancia a las impurezas y fácil hidrogenación. Además, tanto los de tipo AB como los AB5 tienen presiones de equilibrio de unos pocos bares asta los 100°C.

El almacenamiento de hidrógeno se produce del siguiente modo. Al principio el metal está

libre de hidrógeno. A una temperatura dada, el hidrógeno se disuelve en la fase metálica aumentando la presión. Al aumentar la temperatura, llega un momento en el que la fase alfa se convierte en la fase hidruro. Conforme aumenta la presión, los incrementos en contenido de hidrógeno son cada vez menores hasta que el material puede considerarse descargado. En la descarga, la presión disminuye, de manera que debe suministrarse calor si se quieren mantener las condiciones isotermas de reversibilidad. Sin embargo, aun en el mejor de los casos, se produce un efecto de histéresis.



Tanque de almacenamiento de hidruros metálicos seccionado.

4.3.1. Complicaciones técnicas de almacenamiento de hidrocarburos

La principal ventaja de los metales como contenedores de hidrógeno se encuentra en el hecho de que se pueden conseguir densidades de hidrógeno dentro del metal mayores que la del hidrógeno líquido, o sea, que para un volumen dado tendremos más hidrógeno en forma de hidruro que en fase líquida. Otra ventaja de esta forma de almacenar hidrógeno es su seguridad, ya que resultan más seguros que un depósito convencional de gasolina.

Por otra parte, el mayor problema que presentan los hidruros metálicos como sistema de almacenaje de hidrógeno es su elevado peso, que, en el caso de los automóviles, provocará una reducción de la relación potencia/peso. Este problema surge al emplear aleaciones de hierro y titanio, y podría solventarse con aleaciones de magnesio y níquel, más ligeras, pero que requieren una mayor temperatura para liberar el hidrógeno.

4.4. Absorción de carbón

La adsorción al carbón es una técnica muy parecida a la empleada con los hidruros metálicos, en donde el hidrógeno se une químicamente sobre la superficie de los granos de carbón altamente porosos. El carbón es adsorbido entre -185°C y -85°C , y a presiones entre los 21 y los 48 bar_g. La cantidad de adsorción de carbón aumenta con las temperaturas más bajas. Temperaturas por encima de los 150°C hacen expulsar el hidrógeno.

4.5. Microesferas de cristal

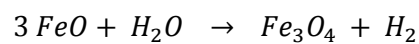
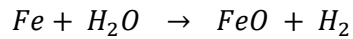
Los sistemas de almacenaje de hidrógeno mediante microesferas de cristal utilizan bolas huecas y minúsculas de cristal (de unas pocas millonésimas de metro [micrones] de diámetro), en el interior de las cuales el hidrógeno es forzado bajo muy altas presiones.

El proceso que se sigue con este sistema de almacenaje de hidrógeno es el siguiente.

Una vez se ha introducido el hidrógeno a alta presión y temperatura, las microesferas se pueden almacenar en condiciones normales de temperatura y presión (ambientales), sin que sufran pérdidas del hidrógeno que contienen. Posteriormente, las microesferas se introducen en un tanque de baja presión, y se calientan de nuevo. El calor provocará que el hidrógeno sea expulsado del interior de las microesferas, quedando almacenado en el tanque.

4.6. Oxidación del hierro

La oxidación del hierro es un proceso mediante el cual el hidrógeno es formado cuando el hierro esponjoso (la materia prima para la fabricación de hornos siderúrgicos) reacciona con el vapor de la siguiente manera:



El subproducto de este proceso es la herrumbre. Una vez que el hierro se haya oxidado por completo, debe ser introducido en un nuevo tanque y reconvertido en hierro esponjoso mediante procesos industriales.

El vapor y el calor necesarios para la reacción pueden ser potencialmente suministrados mediante los gases de escape del motor de combustión interna. Aunque el hierro es barato, es muy pesado, con lo que el proceso es eficaz sólo un 4,5%. Además, se requiere el uso de un catalizador (que es costoso) para mantener la reacción a las temperaturas prácticas de entre 80°C y 200°C.

Dentro del mundo del hidrógeno, la compresión es un aspecto que no se conoce lo suficiente. Actualmente, en la industria del gas natural, se emplean dos tipos de compresores para incrementar la presión en los sistemas de tuberías. Dichos tipos son: de pistón o compresores alternativos; y los turbocompresores radiales ó compresores centrífugos.

Debido a las diferencias entre las propiedades del gas natural y del hidrógeno, se producen problemas en ambos tipos de compresores si se utiliza el mismo equipo con ambos gases. Esta es una de las razones por la cual habría que modificar su diseño, para que pudieran operar con hidrógeno.

Sin embargo, el principal problema no recae en el diseño, sino en las necesidades de capacidad, presiones operativas, relación de compresión y las diferencias de presión.

5.2. Transporte en forma líquida

Para el transporte del hidrógeno líquido es necesario poder licuar el hidrógeno para disminuir la temperatura hasta el punto de licuación. El punto de licuación del hidrógeno es de -253°C . Cuando disminuimos tanto la temperatura tenemos que hablar de procesos de criogenización.

Una vez que el hidrógeno ha sido licuado y purificado se necesita de un sistema que permita su trasiego y almacenaje. Los objetivos principales de estos sistemas están orientados a minimizar las pérdidas de fluido criogénico y a mantener las velocidades de transferencia dentro de unos parámetros de seguridad, fiabilidad y costes.

El transporte de hidrógeno líquido está bien establecido y se realiza a través de transporte rodado, ferrocarril y transporte marítimo.

El transporte por carretera se realiza en depósitos Dewar de 48.000 l y 52.000 l montados en camiones (unos 4300kg de hidrógeno líquido). Hay camiones especiales que son capaces de transportar depósitos de 80000 l. Todos estos depósitos están equipados con aislamiento multicapa con pérdidas de evaporación flash entre el 0,3-0,6% por día.

Las cisternas de ferrocarril para el transporte de hidrógeno líquido son depósitos Dewar horizontales de forma cilíndrica con una capacidad de 100.000 l (unos 9.100kg de hidrógeno líquido), sin embargo algunas cisternas especiales alcanzan la capacidad de 120.000 l. La

cantidad de hidrógeno vaporizado en este tipo de contenedores suele ser del 0,3 al 0,6% por día.



Botellas que contienen hidrógeno comprimido

Las cisternas utilizadas en los buques de carga también son Dewar. Estos depósitos tienen una capacidad de 1 millón de litros. Un ejemplo de este tipo de servicio es el que se realiza entre Luisiana y el Kennedy Space Center en Florida. La evaporación flash en los buques se estima de 0,2-0,4% por día.

Canadá ha desarrollado el diseño de algunos barcos para el transporte trasatlántico de hidrógeno. Ninguno de estos barcos se ha construido aún.

El hidrógeno se transporta en forma líquida por una cuestión económica. Un camión cisterna transporta en hidrógeno líquido el equivalente de 15 a 30 camiones de hidrógeno gaseoso a presión. Posteriormente el hidrógeno se convierte a gas ya en la planta donde vaya a ser utilizado, la capacidad típica de estos convertidores es de hasta $3.000 \text{ m}^3/\text{h}$.

Algunos tanques utilizan un escudo de nitrógeno líquido para enfriar la pared exterior del contenedor de hidrógeno líquido para minimizar la transferencia de calor.

Otra opción para el transporte de hidrógeno líquido es a través de gaseoducto aislado que también incluiría un cable superconductor. El hidrógeno líquido actuaría como refrigerante para el superconductor y permitiría el transporte de la electricidad a largas distancias sin las altas pérdidas actuales de las líneas de potencia actuales. El principal problema con el transporte de hidrógeno líquido sería la especialización en las necesidades de aislamiento y las pérdidas de bombeo y re-enfriamiento del hidrógeno líquido durante el camino.

5.3. Transporte en forma sólida

Para almacenar el hidrógeno en forma sólida se hace gracias a los hidruros metálicos. Los hidruros son compuestos binarios formados por átomos de hidrógeno y de otro elemento químico, pudiendo ser este metal o no metal.

5.3.1. Ventajas de los hidruros metálicos

Como se ha introducido en puntos anteriores el almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido necesita de altas presiones en los depósitos de confinamiento mientras que el almacenamiento líquido necesita de depósitos criogénicos. Ambos sistemas presentan dificultades, el almacenamiento gaseoso es muy voluminoso y el almacenamiento líquido es poco práctico en aplicaciones no industriales además de caro. En esta coyuntura aparece el almacenaje por hidruros metálicos que soslaya algunos de los inconvenientes anteriores y presenta un modo compacto, intermedio en peso, para el almacenamiento.

5.3.1.1. Teoría de los hidruros metálicos

Los hidruros metálicos se dividen en tres categorías generales en función del tipo de enlace: iónicos, metálicos y covalentes. Los distintos grupos de hidruros candidatos al almacenamiento de hidrógeno se denominan como AB, AB₅ y A₂B. Cada grupo tiene características especiales. Los AB son los de menor coste, los A₂B son más ligeros y los AB₅ muestran poca histéresis, tolerancia a las impurezas y fácil hidrogenación además tanto los AB como los AB₅ tienen presiones de equilibrio de unos pocos bares hasta 100 °C. El almacenamiento se produce del siguiente modo. Al principio el metal está libre de hidrógeno. A una temperatura dada el hidrógeno se disuelve en la fase metálica aumentando la presión. Al aumentar la temperatura llega un momento en el que la fase alfa se convierte en la fase hidruro. Conforme aumenta la presión los incrementos en el contenido de hidrógeno son cada vez menores hasta que el material puede considerarse cargado. En la descarga la presión disminuye de manera que debe suministrarse calor si se quieren mantener condiciones isotermas de reversibilidad. Sin embargo, aun en el mejor de los casos, se produce un efecto de histéresis.

Propiedades de los materiales para el almacenamiento de hidrógeno		
Medio	Capacidad de almacenamiento del hidrógeno	Calor de formación Kcal/mol
Fe Ti H	0,096	13
La Ni H	0,089	7,4
Mg Ni H	0,081	6,7
M líquido	0,070	-

Tabla 9. Tabla de propiedades de los materiales para el almacenamiento de hidrógeno

5.3.1.2. Problemas técnicos del almacenamiento de hidruros

Los problemas encontrados hasta el momento están relacionados con la transferencia de calor, el deterioro del lecho metálico, la seguridad, la fragilización, la baja densidad de almacenamiento, la baja densidad de energía y la necesidad de desarrollar compresores de hidrógeno fiables.

La velocidad en el proceso de carga y descarga del hidrógeno depende del coeficiente de transmisión de calor en el lecho metálico y de las presiones y temperaturas de almacenamiento. Sin embargo no se trata de un aspecto que no pueda ser superado con eficacia.

La emisión y absorción de calor asociada a los procesos de hidrogenación y deshidrogenación parece causar el descascarillado de los hidruros metálicos debido al cambio de volumen. Con el tiempo esta tendencia disminuye el tamaño de grano del lecho metálico lo que supone una limitación en el proceso.

6. Uso del hidrógeno en máquinas térmicas

Como hemos podido observar, el hidrógeno puede ser un sustituto de los combustibles fósiles que estamos acostumbrados a utilizar a día de hoy. Si bien cabe destacar, este es un combustible que se encuentra en todas partes y podemos decir que es incluso una fuente inagotable, siempre y cuando lo separemos, ya que casi no se encuentra suelto. Habrá pues que separarlo para utilizarlo. Podríamos decir que el hidrogeno no es una fuente de energía, sino un vector energético para un fin.

6.1. Motor de combustión interna o motor de hidrógeno

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

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

Tendremos especial cuidado en el control de aceite, ya que, si queremos minimizar las emisiones contaminantes, el exceso de aceite que sobraba, acababa quemándose en la cámara de combustión. Para ello cuidaremos mucho más las tolerancias de cilindricidad y rugosidad, además de utilizar otro tipo de aceite más adecuado.

También, tendremos que montar una culata especialmente diseñada para tal fin, ya que el hidrógeno como combustible tiene una baja energía de ignición y un amplio margen de inflamabilidad. Debido a esto, hay que evitar las zonas excesivamente calientes en la cámara de combustión del motor, con lo que deberemos incrementar el flujo de refrigerante en las proximidades de la bujía y de las válvulas de escape.

Deberemos tener en cuenta también el sistema de ignición ya que, debido al bajo límite de energía de ignición del mismo, resulta fácil producir su ignición, y así podemos aprovechar los sistemas de ignición de los motores de combustión interna de gasolina. Es preferible utilizar un sistema de doble bujía ya que la velocidad de la llama se reduce considerablemente en las relaciones aire/combustible más pobres.

Los sistemas de ignición que usan el sistema de chispa residual (waste spark system) no deben usarse en los motores de hidrógeno ya que para los motores de hidrógeno, las chispas residuales son una fuente potencial para provocar el preencendido del combustible.

Utilizaremos las bujías clasificadas como frías y cuyos extremos no sean de platino. Una bujía fría es aquella que transfiere el calor desde el extremo de la misma a la cabeza del pistón de manera más rápida que una de tipo caliente. Y también, la parte del hueco de la bujía, en el extremo donde salta la chispa, se rebajará en masa con la finalidad de mejorar la eficiencia eléctrica. Para optimizar el sistema, se suelen usar bobinas separadas para cada bujía.

Claro está, reforzaremos todos aquellos elementos que transmitan fuerza , ya que aumentaremos la compresión.

Y no nos podemos olvidar del sistema de inyección del hidrógeno. Hay 3 maneras de inyectarlo: la más sencilla, que será mediante un carburador (pero la menos aconsejable por la combustión irregular), la inyección por conducto (PIF), que se basa en inyectar el combustible en el conducto de admisión de cada cilindro. Y por último, la más sofisticada y mejor preparada, que es el sistema de inyección directa. En esta, cuando la válvula de admisión se encuentra totalmente cerrada, se inyectará el combustible, evitando así el temido pre encendido. Con este último sistema, también conseguiremos un aumento del 20% potencia respecto al motor de gasolina, y un 42% respecto a utilizar el carburador de hidrógeno.

Destacar también, que el cárter tendrá que estar bien ventilado para que el hidrógeno que no se haya quemado, y que pase por los aros del pistón al interior del mismo, pueda provocar daños graves, incluso incendiar el coche en el peor de los casos.

También comentar el tema del aceite lubricante. Este tendrá que ser un aceite sintético y de baja volatilidad a elevadas temperaturas ya que, es necesario reducir al máximo las emisiones de hidrocarburos, y también, evitar que debido a la gran cantidad de hidrógeno que consumimos, esta se convierta en agua y haga que el aceite se quede pegado en las paredes de los cilindros, evitando así su función.

Podremos hablar también de la eficiencia térmica. Basándonos en la fórmula para calcular el rendimiento termodinámico:

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

donde la V_1/V_2 es la relación de compresión, la η_t es el rendimiento térmico y φ es la relación de calores específicos.

Así pues, cuanto mayor sea la relación de compresión, mayor será el rendimiento termodinámico. También influye la relación de calores específicos. La gasolina convencional tiene un φ de 1.1, mientras que el hidrógeno lo tiene un φ de 1.4.

Y la potencia resultante, dependiendo de la relación estequiométrica aire/combustible, que para el hidrógeno es de 34:1, y del sistema de inyección que utilicemos, podemos hablar de un 15% de diferencia (más si es inyectada directamente en la cámara de combustión y menos si se hace antes), respecto a los motores convencionales de gasolina. Pero el inconveniente, como hemos dicho anteriormente, es que se producirían elevadas temperaturas y se podrían formar NOx, y para ello, los motores se diseñarán para que entre el doble de aire en la cámara de combustión para evitar este problema, con el hecho de que se reducirá también la potencia del motor.

Para compensar la reducción de potencia que nos plantea tener que poner más aire en la cámara de combustión para no tener problemas con los NOx, podemos equipar nuestro motor

con algún turbocompresor y/o sobrealimentadores para compensar esa disminución de potencia.

6.2. Motor dual: Diesel con inyección de hidrógeno

Los sistemas duales consisten en usar una cantidad relativamente pequeña de hidrogeno para modificar las características de la combustión y de las emisiones, o bien usar cantidades mayores de hidrógeno como fuente principal de energía y controlar el encendido mediante la inyección de otro combustible dentro de la cámara de combustión.

El hidrógeno tiene unas ventajas destacables comparadas con las de otros combustibles alternativos ya que este gas no contiene carbono, aspecto que resulta en una casi total eliminación de las emisiones de CO , CO_2 y de hidrocarburos (HC) inquemados. Además, este combustible puede ser usado en un motor de tipología Diesel sin o mediante pequeñas modificaciones. Aunque no implica que pueda utilizarse en un motor de encendido mediante compresión en solitario, ya que el hidrógeno poseería problemas para su encendido, puesto que el hidrógeno necesita de una temperatura mucho más elevada para encenderse ($585^{\circ}C$).

Este sistema se denomina en inglés “Diesel-pilot ignited hydrogen combustión”. En este tipo de combustión “dual” la cantidad de hidrógeno oscila entre el 65% y el 95% de la energía. Mediante este tipo de mezcla (en experimentos realizados por Lambe y Watson) se redujeron entre un 20% y un 80% las emisiones de humos y más de un 70% los óxidos de nitrógeno (NO_x) en algunos casos.

Para implementar este sistema y ahorrarnos los elevados costes en cambiar el motor, utilizaremos el motor diesel que tenemos, y este utilizará el combustible diesel como carburante principal e inyectar una pequeña cantidad de hidrógeno (hasta un máximo del 15% de la energía total del combustible principal) en la cámara de combustión.

Varde y varde fueron dos de los que condujeron los trabajos más tempranos para la sustitución mediante hidrógeno en los motores Diesel. En estos estudios realizados en 1984 se midieron unas reducciones del 50% de las emisiones en humos con ligeros aumentos en las emisiones de NOx. Además, se observó que a cantidades de hidrógeno mayores al 15% se producía un incremento del 30% en las emisiones de NOx.

Este sistema híbrido presentará los mismos inconvenientes a la hora de inyectar el hidrogeno que un motor Otto (motor de gasolina o de chispa). Dependiendo que sistema se utilice, tendremos el inconveniente de que prenda antes de tiempo (inyección indirecta: la utilización de un carburador). Lo más recomendable será inyectarlo directamente en la cámara de combustión cuando la válvula de la cámara de combustión esta completamente cerrada (inyección directa: mediante un inyector).

En el tema de las emisiones que emitirá este motor híbrido, habrán cuatro emisiones significantes que serán: hidrocarburos (*HC*), el monóxido de carbono (*CO*), el dióxido de carbono (*CO₂*) y el óxido nitrógeno (*NOx*), aunque dos de ellas se reducirán sustancialmente al utilizar hidrógeno como combustible que serán los óxidos de carbono.

Tendremos también especial cuidado con el aceite lubricante, ya que debido a que este se encontrará en las paredes del cilindro, por este, si se pueden producir gases contaminantes.

6.3. Calderas de carbón de flujo arrastrado

Como existen buques que utilizan carbón como fuente de energía (aunque cada vez menos), podríamos pensar en implantar un gasificador de carbón en dichos buques. Con la energía obtenida podríamos obtener la energía suficiente para mover el buque (con el vapor de la turbina) y con el gas producido, utilizarlo, tanto una turbina de gas o directamente en los generadores auxiliares, para producir electricidad para el mismo.

Esta consistiría en implantar en una caldera de flujo arrastrado

La combustión y el funcionamiento de un gasificador de flujo arrastrado con alimentación de carbón pulverizado, son similares a las de una caldera de carbón pulverizado.

Este gasificador, construido con una pared de vasija de 2" (51 mm) de espesor, está diseñado para funcionar a una presión relativamente baja, del orden de 50 psi (345 kPa); la temperatura de la zona de combustión es de 3400°F (1870°C), y el gas que sale de la unidad tiene una temperatura de 1800°F (982°C).

El cerramiento estanco a gases de la pared membrana facilita un espacio anular que separa el reactor de gasificación y la vasija presurizada, por lo que ésta, a una temperatura relativamente baja, y no está en contacto con los gases corrosivos producidos.

En la parte inferior de la unidad, que es la zona de gasificación, los tubos están recubiertos con material refractario, a fin de soportar las altas temperaturas necesarias para mantener fluida la escoria.

Las calderas convencionales con combustores ciclón que tienen ceniza fluida, utilizan este tipo de superficies claveteadas revestidas de material refractario.

Las *ventajas* que caracterizan a los gasificadores de flujo arrastrado, pueden ser:

- *Insensibilidad a las características del carbón.* Diversos gasificadores de lecho agitado o de lecho fluidificado pueden aceptar carbones aglutinantes, finos y de cualquier rango. Con alimentación del carbón en fase densa, en contraposición a las lechadas, estos gasificadores se acomodan rápidamente a amplias variaciones del contenido en humedad del carbón.

- *Fácil manipulación y mezcla, que permiten unidades de gran tamaño.* Al igual que en las calderas de carbón pulverizado, el tamaño de una unidad se puede incrementar añadiendo quemadores; la alta velocidad del flujo permite tratar, en un gasificador de dimensiones dadas, una cantidad elevada de carbón por hora.

- *Rápida respuesta al control.* Esto se debe a su baja densidad de sólidos, comparada con la de otros tipos de gasificadores.

- *Escoria granular densa, que se reutiliza fácilmente.* Es un material similar al que corresponde a calderas con piqueta de escoria, que se ha utilizado como relleno para carreteras; no crea problemas de contaminación del aire o del agua.

- *Alta producción de gas de síntesis ($CO + H_2$) y baja de CO_2 y H_2O* . El gas obtenido en un gasificador con lecho agitado y fondo seco contiene, en volumen, 60% de H_2O y 10% de CO_2 , en contraste con el 2% de cada uno de estos componentes, para el caso de un gasificador de flujo arrastrado con alimentación seca.

- *No genera líquidos hidrocarburos*. No hay presencia de breas, aceites y fenoles, por lo que se evitan los problemas de manipulación asociados a la presencia de estos productos, así como los requisitos de tratamientos especiales para el agua de lavadores.

La reinyección del subcoque que no ha reaccionado es más simple que en el caso de un flujo que cuenta con presencia de breas.

- *Alta fiabilidad ya que no hay partes móviles en el hogar*. Se ha eliminado la parrilla rotativa, porque el carbón pulverizado:

- Se dispersa a través del gasificador
- Se calienta rápidamente hasta los niveles de temperatura de ablandamiento
- No entra en contacto con las partículas contiguas de carbón.

- *Pared membrana refrigerada, que reduce el mantenimiento*. La duración de un gasificador de este tipo, dotado con tubos claveteados revestidos de refractario, está probada en combustores ciclón y en las calderas con piqueras para escoria fundida, lo que contrasta con los mayores requisitos de mantenimiento de los gasificadores recubiertos de refractario no refrigerados.

Las *desventajas* que caracterizan a los gasificadores de flujo arrastrado, pueden ser:

- *No son económicos para tamaños muy pequeños*. Debido a su alta capacidad de gasificación, para

una vasija de tamaño dado se requieren pocos gasificadores para llegar a una determinada producción de gas. La reducción del tamaño del gasificador requiere una evaluación detallada de:

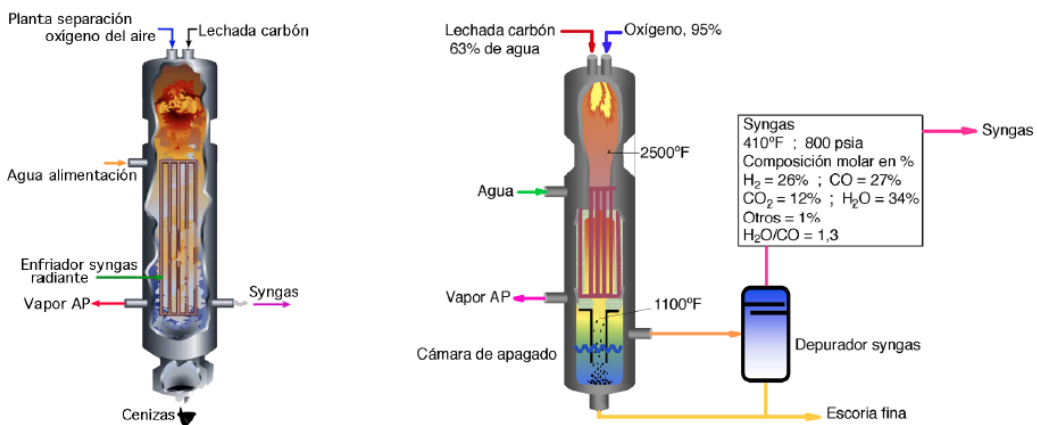
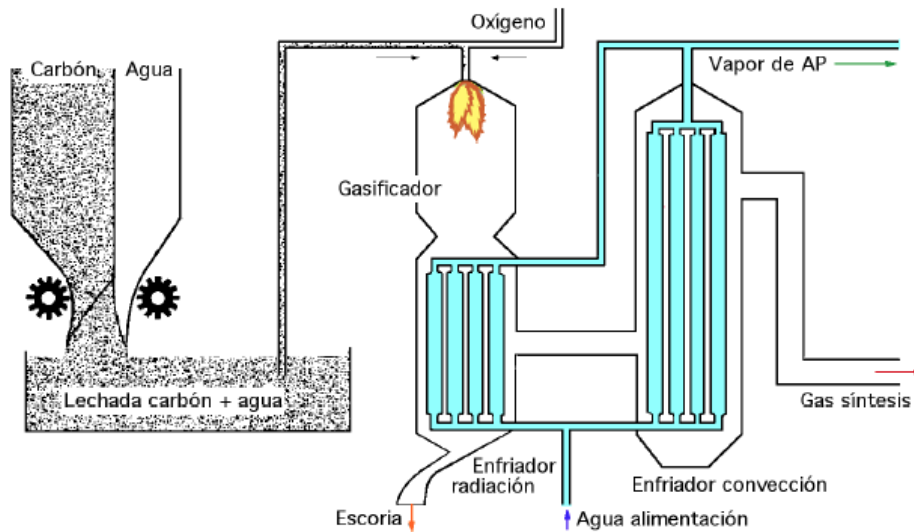
- Los parámetros de escala para la vasija presurizada
- El equipo de preparación del carbón (pulverizadores)
- El equipamiento correspondiente a la recuperación de calor

- *Apenas produce metano.* La producción de metano se favorece generalmente con gasificadores de lecho agitado, de menos temperatura y mayor presión.
- *El control del flujo del carbón es más complejo.* El mantenimiento de condiciones uniformes de liberación de calor y de escorificación requiere un preciso control de los flujos de carbón.

Los sistemas de alimentación de carbón pulverizado en fase densa necesitan, por seguridad, dispositivos de inertización. La alimentación de carbón y el reciclado del subcoque se simplifican, posibilitando mayores presiones con las lechadas de carbón, aunque éstas conllevan penalizaciones por inquemados.

- *La reducción de carga se limita con algunos carbones.* En general, es posible reducir la carga hasta el 25% de la nominal; para algunos carbones con alta temperatura de fusión de la ceniza, el mantener una adecuada escorificación fluida puede ser difícil a cargas bajas.
- *Régimen relativamente alto de O₂ y de recuperación de calor.* Estas características están asociadas con la alta temperatura propia del proceso de flujo arrastrado. Los costes de la recuperación de calor exceden a los de los lechos fluidificados o agitados. Como las paredes del gasificador y la caldera recuperadora de calor absorben el 85% de la energía liberada como calor sensible (que representa el 25% de la energía del carbón), se estima que en la mayoría de los carbones la eficiencia total de la energía química recuperada del gasificador es del orden del 96%.

El gasificador que propongo para implementar en el buque es el conocido gasificador Texaco.



Proceso de gasificación de carbón de flujo arrastrado y gasificador GE Energy (Chevron-Texaco)

- Es de flujo descendente de materias primas, y se alimenta con una lechada de carbón-agua de 60/65% de sólidos en peso y oxígeno.
- Opera a presión, de hasta 900 psi (6200 kPa), y está revestido con refractario.
- El gas bruto sale de la unidad entre 2300 a 2700°F (1260 a 1482°C) y está separado de la escoria.

- El gas sintético se refrigera mediante una caldera radiante, seguida de una caldera de convección que genera vapor saturado a 1600 psi (11031 kPa), que son los refrigeradores de gas sintético.

Existen diversas opciones para la refrigeración del gas:

- Utilizando los refrigeradores de radiación y convección con lo que se facilita la máxima eficiencia.
- Sustituir el refrigerador radiante por un enfriamiento rápido con agua y eliminar el refrigerador de convección para minimizar el coste de la instalación
- Emplear sólo el refrigerador radiante, que facilita una recuperación parcial del calor del gas sintético, y tiene un coste y una eficiencia intermedia entre los anteriores

La eficiencia de gas frío, para el proceso mostrado en la figura siguiente, es del 77%; si a la energía del gas combustible obtenido se añade la energía del vapor producido, la eficiencia sube al 95%.

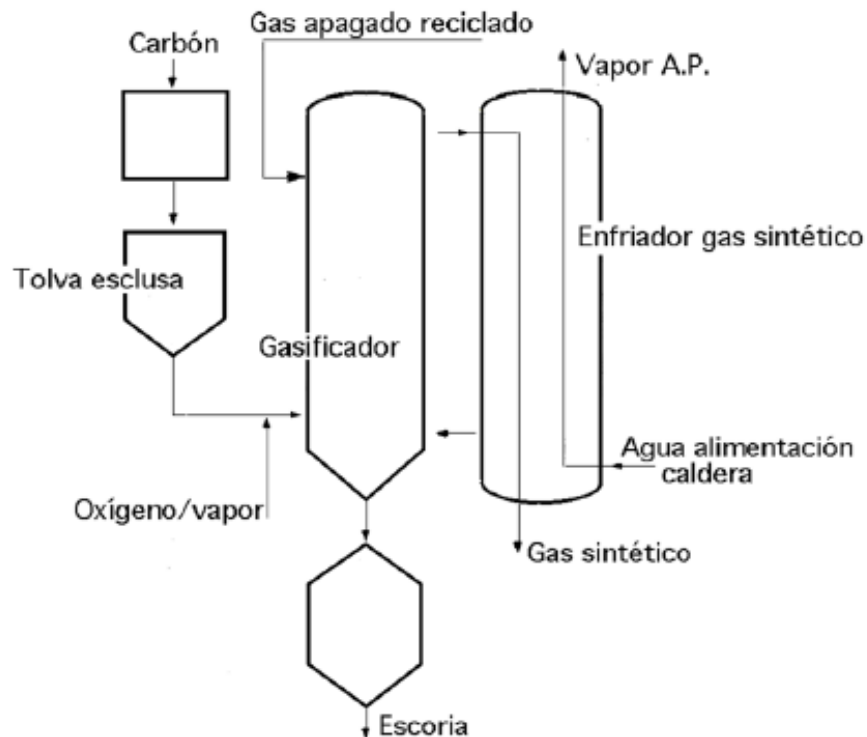


Figura 11. Proceso típico con refrigerador de gas sintético.

7. Aplicaciones del hidrógeno a bordo de un buque

Con lo estudiado anteriormente, podemos decir que, una manera acertada de utilizar el hidrógeno a bordo de un buque para ahorrar combustible sería, por ejemplo, la utilización de hidrógeno como combustible para mejorar los consumos de los motores diesel. Tanto para ahorrar combustible como para reducir la contaminación que produce dicho buque.

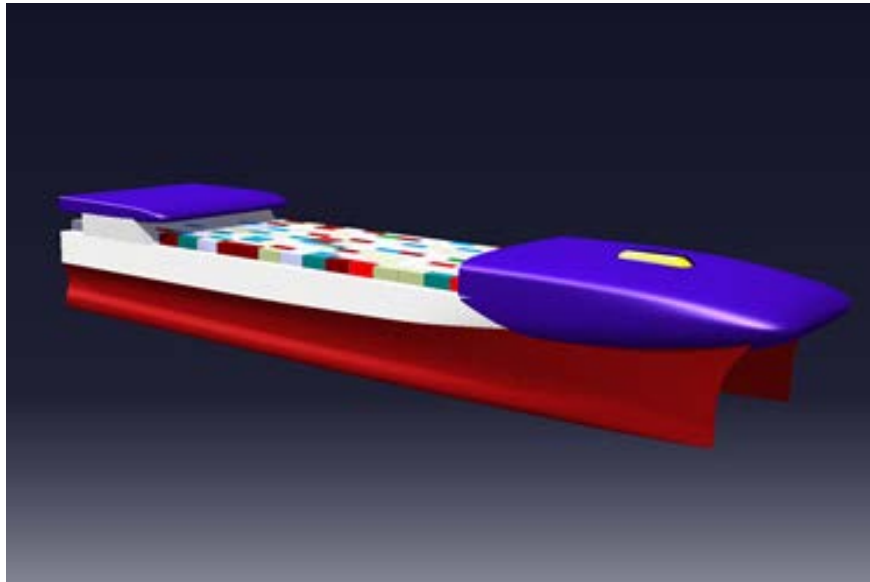
Para este caso, podemos emplear tanques de hidrógeno, previamente cargados en puerto (que ha día de hoy es un sistema bastante caro ya que no existe una estructura para tal fin), o bien, que el buque se produzca el mismo el hidrógeno a bordo mediante alguno de los procesos arriba mencionados.

El más factible para este tipo de buque, con el sistema de propulsión que tiene, sería la electrólisis. Ya que el elemento que contiene el hidrógeno lo tiene a su alrededor, y la energía que necesita para producirlo, puede conseguirla por medio de un generador diesel, que una vez empiece a producir hidrógeno, podrían mezclarse.

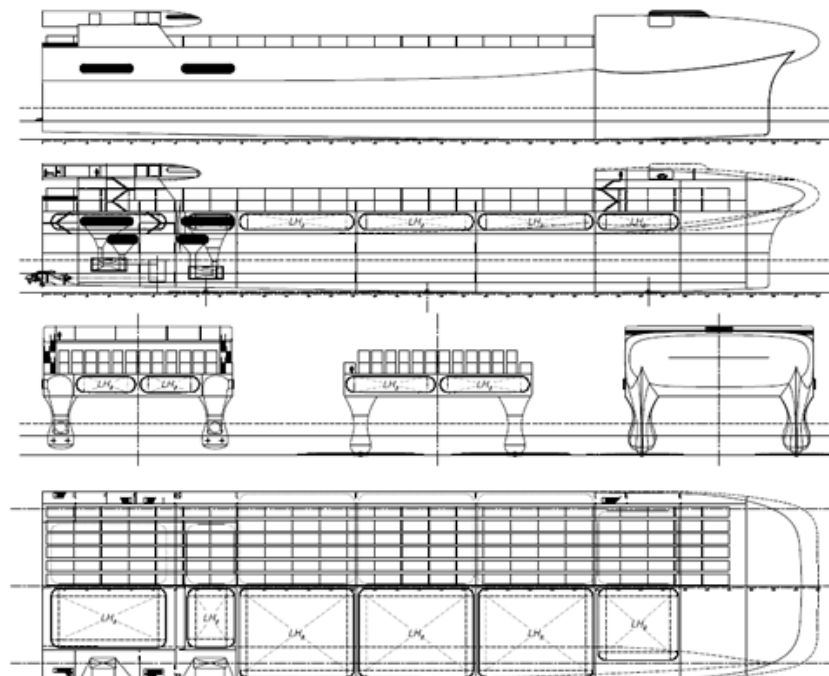
Todo ello controlado mediante un sistema informático para que el buque opere a su rendimiento idóneo y no produzca gases contaminantes.

Podemos también considerar la idea de, utilizar un gasificador de carbón. Éste, a parte de entregarnos el vapor necesario para mover la turbina, nos ofrece la posibilidad de utilizar el hidrógeno que produce para alimentar los generadores auxiliares (tanto si son de uso combinado con diesel, como si son enteramente de hidrógeno, o bien, si lo almacenamos para utilizarlo en pilas de hidrógeno). Si por el contrario, no necesitamos de él, podemos almacenarlo para luego venderlo a la industria química una vez lleguemos a puerto.

Como Anexo, pondré la creación de un barco canadiense, que funciona únicamente con hidrógeno. Se llama *Hydrogen Oceanjet 600*, y a sido creado por Ivo Veldhuis y Howard Stone, junto con el Dr. Neil Richardson y el Dr. Steve Tirnock, que son investigadores de la Universidad de Southampton's, Facultad de Ciencias de la Ingeniería.



Fotografía del prototipo Hydrogen Oceanjet 600



Planos del proyecto Hydrogen Oceanic 600

8. Conclusiones

A lo largo del trabajo hemos podido observar como el hidrógeno puede, en un futuro no muy lejano, formar parte de nuestras vidas. Aunque a día de hoy esta realidad nos parezca un tanto descabellada, ya en su día Julio Verne, en el libro de “La isla misteriosa” nos hablaba de él con la cita: “...*el agua, que se descompondrá por medio de la electricidad, y entonces se habrá transformado en una fuerza poderosa y manejable. Yo creo que le agua será empleada un día como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, empleados individualmente, suministrarán una fuente inagotable de calor y luz, en una intensidad que el carbón no es capaz de dar.*

Creo entonces, que cuando los depósitos de carbón se hayan agotado, nos calentaremos con agua.

El agua será el carbón del futuro.”

La parte mala del hidrógeno a día de hoy, como hemos comentado anteriormente, es por ejemplo, el almacenamiento gaseoso. Que requiere utilizar unas presiones muy elevadas. Aunque se han construido sistemas a 700 bares, requiriendo 6,5 veces más en volumen y 5,5 veces más en peso que un sistema de gasolina y el empleo de presiones mayores, estos no aportan unas mejoras significativas. También el almacenamiento líquido supone un gran problema, ya que tenemos que llegar a temperaturas criogénicas, con el consiguiente coste energético en el proceso de licuefacción. Y este sistema de almacenamiento requiere 3,7 veces más en peso y 3,8 veces más en volumen que uno de gasolina. No nos olvidemos tampoco de el coste de los sistemas de almacenamiento del hidrógeno. Estos tienen un coste muy elevado, sobre todo gaseoso, por la necesidad de utilizar materiales como fibras de vidrio o de carbono.

Por sus propiedades físicas, el hidrógeno como combustible de vehículos, almacenado como gas o como líquido, no podrá ofrecer las mismas prestaciones que la gasolina en cuanto a volumen. Y en cuanto al peso, el problema se debe a los tanques de almacenamiento y no al propio hidrógeno. Es posible que estos sistemas mejoren en el futuro, pero no es probable que lleguen a ofrecer las mismas prestaciones que un depósito de gasolina.

Por ello, el almacenamiento condicionará fuertemente el diseño de los vehículos propulsados a hidrógeno o éstos sólo podrán ofrecer autonomías sensiblemente inferiores a los actuales.

Otro de las razones por las que estas tecnologías, a día de hoy, no ven la luz, es que a las grandes exportadoras de petróleo no les interesa sacar estas cosas a las luz ya que, el hidrógeno, como bien sabemos, se encuentra en poco lugares en estado aislado, pero repartido por todo el planeta combinado con otros elementos (como puede ser el agua). Y esta alta disponibilidad de este material hará frenar el monopolio que tiene ahora mismo montado, y lo que supondrá a su vez, una diversificación de las fuentes de energía.

Otra de las ventajas que tendría incorporar hidrógeno a día de hoy en nuestros vehículos, es que cuando se mezcla con, por ejemplo el diesel, se consiguen reducir las emisiones, tanto de humos, como de hidrocarburos, como monóxido y dióxido de carbono. Y cuando las cantidades de hidrógeno son altas, se producen los mejores resultados, hasta incluso hacer desaparecer los NOx y aumentando el rendimiento térmico de la maquina.

Aunque a día de hoy, la sociedad esta cambiando la mentalidad respecto al medio ambiente, hay que mejorar bastante. Ahora empiezan a preocuparse de la contaminación. Se esta generando una conciencia social importante para intentar cambiar, lo que durante muchos años la población ha ido deteriorando. También es cierto, que por ejemplo ahora, les cuesta más coger el coche ya que la gasolina es más cara, pero hace unos años, esto era impensable.

El hidrógeno precisa de una adaptación lenta y progresiva para que todos nos adaptemos al cambio que supondrá tenerlo en nuestras vidas. Pero para ello habrá que mejorar/investigar en los campos de producción, almacenaje, transporte y distribución del mismo.

9. Bibliografía

- “*El hidrógeno: fundamento de un futuro equilibrado. Una introducción al estudio del hidrógeno como vector energético*”- Mario Aguer Hortal, Ángel L. Miranda Barreras; Ediciones Díaz de Santos S.A.
- “*Presente y futuro de los motores de hidrógeno*”- Alberto Orejana Martín, Santiago López López, Manuel Amor Camacho, Luca Libretti;
- “*Motor de combustión de hidrógeno*”- Luis Antonio Cano Rodríguez; Universidad Carlos III, Departamento de ingeniería mecánica, Área de ingeniería térmica.
- “*Hydorgen fuel. Production, Transport and Storage*”- Ram B. Gupta, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- “*Cuando se agote el petróleo. La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra*”- Jeremy Rifkin; Ed. Paidós Estado y Sociedad. V.102.
- “*Alternative fuels. The future of hydrogen*”- Michael Frank Hordeski, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- “*El hidrógeno y la energía. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas*”- José Ignacio Linares Hurtado, Beatriz Yolanda Moratilla Soria; Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, Universidad Pontificia Comillas.
- “*Alternative Energy Demystified*”- Stan Gibilisco; Editorial McGraw-Hill.
- “*Hydrogen Technology. Mobile and Portable Applications*”- Aline Léon; Editorial Springer / Springer Serien in Green Energy and Technology.
- “*La energía en España 2007. Primera parte*”- Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.
- “*La energía en España 2007. Segunda parte*”- Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.
- “*Libro Verde. Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético*”- Comisión Europea.

- “Generación de hidrógeno por microorganismos: ¿realidad o mito?”; Idania Valdez-Vazquez, Jorge A. Acevedo-Benítez, Héctor M. Poggi-Varaldo .CINVESTAV 2004

- “*El hidrógeno, combustible del futuro*”- Luis Gutierrez Jodra. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

- “*El hidrógeno como vector energético*”- José Ignacio Linares Hurtado, Beatriz Yolanda Moratilla Soria. Anales de Mecánica y electricidad.

- “*Hidrógeno. Aplicación en Motores de Combustión Interna*”- Marc Fàbrega Ramos Facultad de Náutica de Barcelona.

- “*Inyección de hidrógeno como potencial mejora de los motores actuales*”- Crístian Familiar Xaudaró; Facultad de Náutica de Barcelona.

- “*Vehículos de hidrógeno. Perspectivas de futuro*”- Gabriel Vicens Garcia; Escuela Técnica Superior de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona.

- “La gasificación”- Xavier Elias Castells y Enric Velo.

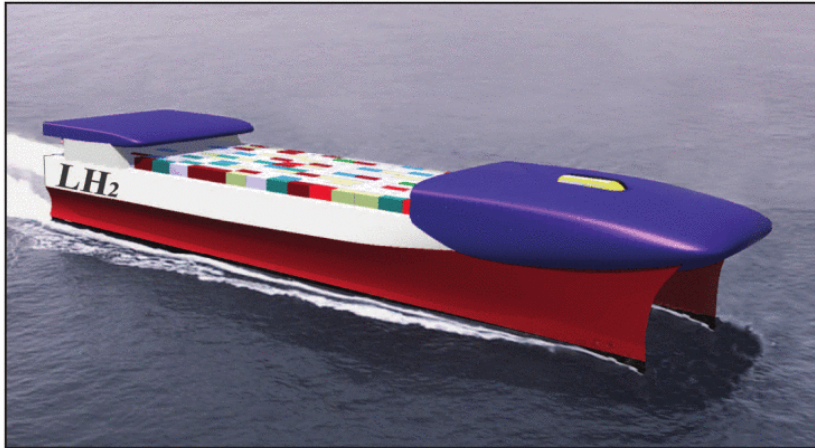
10. Enlaces de interés

- www.aeh2.org – *Asociación Española del Hidrógeno*
- www.ach2.org – *Asociación Catalana del Hidrógeno*
- www.eihp.org – *European integrated hydrogen Project*
- www.icaem.es – *Insituto Catalán de la Energía*
- www.hydrogen.org
- www.hfeurope.org – *Plataforma Europea del hidrógeno*
- <http://www.eia.gov/> - *Administración de información de Energía de estados unidos*
- <http://www.eere.energy.gov/> - *Departamento estadounidense de la energía*
- www.planetforlife.com
- www.cocheshidrogeno.es
- www.hidrogenoaragon.org
- www.icaen.net
- www.h2euro.org
- www.erenovable.com
- www.fuelcellstore.com
- www.fuelcelltoday.com
- www.motordehidrogeno.net
- www.ariema.com
- www.appice.es
- www.ptehpc.org
- www.hydrogenics.com
- www.accagen.com

11. Anexos

INDUSTRY NEWS

BY IAN CAMERON



A rendering shows a Hydrogen Oceanjet 600 concept container vessel driven by four hydrogen-fueled gas turbines. The vessel, which would be capable of traveling at 65 knots, is being promoted by a U.K. team and has attracted considerable interest.

Hydrogen-fueled Concept Vessel

Vessel design includes four gas turbines for propulsion, 65 knot speed capability

A containership driven by four hydrogen-fueled gas turbines and capable of traveling at 65 knots is being promoted by a U.K. team and has attracted considerable interest. Researchers at the University of Southampton have already held discussions with a leading European gas turbine maker interested in the scheme, and are now looking for funding for the project, which they claim offers a range of benefits over conventional shipping and air transport systems.

Called the Hydrogen Oceanjet 600, the concept is on the drawing board, but the team at the University's School of Engineering Sciences is confident the idea will become a reality if suitable backing from gas turbine makers or a shipping group is forthcoming.

The idea originated from former student Ivo Veldhuis, now a research fellow, who developed his concept of a new generation of container vessel that travels two and one-half times faster than existing container vessels but carries far fewer containers, thus enabling more sailings between busy ports and therefore delivering cargo within a smaller timeframe.

He suggests reducing the number of containers per vessel from 8500 found on many vessels today to 600 per vessel and increasing the speed from the present maximum of 25 knots to 65 knots. Oceanjet would also operate outside conventional shipping lanes in newly created "shipping motorways."

Veldhuis has worked on a new vessel capable of completing an 18 000 km round-trip from Yokohama, Japan, to Los Angeles, California, U.S.A., in half the time, claiming that normal container vessels take between one and two weeks to deliver their cargo along the route. His new vessel would allow for double the number of sailings each week.

Along with fellow research team members Howard Stone, Dr. Neil Richardson and Dr. Steve Turnock, he has designed a new vessel fueled by liquid hydrogen, using four GE, LM6000 Sprint gas turbines each capable of 49.2 MW. Oceanjet will also use waterjets, which the developers said are particularly effective given the high speed of the vessel, which uses a catamaran layout.

Veldhuis added, "The design that I am proposing allows for four such 2.5 meter-wide

waterjets, two inside each demi-hull transom of each catamaran hull. This type of propulsion system is actually capable of rotating the outgoing waterjet flow, and so utilizes the entire propulsion force to steer the ship at 65 knots. This makes for very direct control."

The catamaran will have long and thin hulls known as "semi SWATH" (Small Water plane Area Twin Hull) which the team believes is an ideal shape to avoid unwanted wave resistance.

"A significant part of the vessel's buoyancy is located beneath the waterline. As a result, there is limited wave interaction and this translates into reduced wave resistance," said Veldhuis.

Oceanjet also has large hydrofoils creating an aerofoil-shaped air cavity for running the ship with minimal foil friction. The hydrofoils create a vertical lift force that reduces the draught of the catamaran and reduces the ship's surface area exposed to seawater. At such high speeds, frictional resistance between seawater and the ship's hull surface is the largest resistance component, said Veldhuis.

"By reducing the draught via the hydrofoils, you reduce the frictional resistance," he added. "An additional advantage from using the hydrofoils is damping of the ship's motions," he said.

Another benefit of the catamaran design is the speed of loading and unloading, the team said. Whereas conventional mono-hulled containerships require cargo to be loaded vertically, via cranes,

INDUSTRY NEWS

Oceanjet allows for horizontal “drive on and drop” container delivery, making the process a lot quicker, said Veldhuis.

The concept of hydrogen being used to fuel a gas turbine is not new, although the University team believes their work has significantly advanced the idea of it being used to power such a high-speed container vessel. There are, however, some drawbacks associated with the use of hydrogen as a fuel, not least that it is difficult to store and distribute.

Richardson, an assistant dean at the university, said the researchers had evaluated various types of fuel for the design but settled on liquid hydrogen as the only viable option, pointing out that to maintain such a high speed for a long time using diesel fuel, the vessel would need to carry some 3000 tonnes — essentially the entire payload — leaving no cargo capacity.

During the design, it was calculated that the turbines needed 0.86 kg of liquid hydrogen per second to operate at 64 knots, equivalent to 176 m³ of hydrogen per hour and for a ship to

travel such distances it would require a fuel storage tank of 14 500 m³. The design of the Oceanjet allows for ten separate but interconnected fuel tanks, with a total storage capacity of 1001 tonnes of liquid hydrogen.

Richardson said the use of liquid hydrogen raised safety questions such as how volatile a liquid fuel can be inside a ship traveling in excess of 60 knots. He added that because hydrogen behaves differently than more conventional fuels, it requires a different approach, and current shipbuilding regulations do not allow for the use of liquid hydrogen as a fuel source.

Richardson added, “We looked at how best to store the hydrogen and make it as safe as possible. For gas to become liquid it must be kept at -253°C. Ivo designed a safety system which vents the hydrogen quickly in the event of an accident. Liquid hydrogen vaporizes rapidly in contact with the air and doesn’t pool and burn slowly at ground level like other fuels such as kerosene.”

He added that although the fuel itself

is relatively green when it is used, it is the production of such high volumes of the gas in liquid form that would cause the greatest impact. Current production processes are not refined enough to avoid the production of relatively high volumes of carbon dioxide as a byproduct. In fact, typically, for every 1 kg of liquid hydrogen produced, 12.8 kg of CO₂ is produced, he said.

However the team pointed out that this CO₂ problem from hydrogen production applied equally for everyone in the hydrogen economy. The solution is likely to prove to be a combination of CO₂ sequestration and the use of renewable energy sources and feedstocks for hydrogen production.

Richardson also confirmed that the university has held talks with officials working on the design of what is thought to be the world’s first sustainable city — an eco-city — at Dongtan, in Shanghai, China, to design fuel cell-powered water buses.🔗

SEE DIRECTLINK @

WWW.DIESELGASTURBINE.COM