UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Facultat de Nàutica de Barcelona

Grado en Ingeniería de Sistemas y Tecnología Naval

Proyecto Final de Grado

Prevención de la contaminación con la inserción de pilas de combustible en un yate

Trabajo realizado por:
Eduard Morera Castillo

Dirigido por:
Dr. Jesús E. Martínez Marín

Barcelona, Julio 2014

Agradecimientos

Quisiera dar las gracias a mi compañero Daniel, por su gran ayuda en diferentes campos, por los ánimos y sobre todo por su actitud motivadora durante la realización del trabajo.

Agradecer también a mis amigos Marc, Eduard, Josep Maria, Francisco, Albert, Carlos, Gerard y Juan por su cariño y apoyo.

También es muy importante para mí mencionar la familia, tanto mis padres como mis hermanas, por su comprensión, ánimos y por no dudar nunca de mí.

Finalmente, quisiera dar las gracias al tutor Dr. Jesús E. Martínez por su apoyo y ánimos.

Resumen

Con este trabajo se persigue la reducción de la contaminación atmosférica producida por el sector marítimo y la presentación del hidrógeno y las pilas de combustible como alternativas a los combustibles fósiles y a los motores y generadores convencionales.

Primero se introduce el hidrógeno presentando sus características y los diferentes métodos de producción existentes, observando que la forma más fácil de utilizar el hidrógeno es en estado gaseoso porque su almacenamiento es más sencillo. Después se habla de los métodos de producción viendo que hay métodos que utilizan fuentes fósiles y otros que fuentes renovables, lo ideal es producirlo a partir de fuentes renovables como la biomasa o a partir de la electrólisis del agua utilizando energías renovables como la eólica o la solar.

En la presentación de las pilas de combustible se muestra que hay diversos tipos y con tal de determinar cuál es el mejor tipo de pila para usar en buques se analizan casos de buques que ya incorporan pilas de combustible, siendo elegida la pila de combustible de membrana polimérica.

Se realiza un balance energético de un yate de 45 metros de eslora para cuantificar las necesidades energéticas y sustituir sus generadores y motores Diésel por pilas de combustible PEM y motores eléctricos. Para el dimensionamiento del motor eléctrico se utiliza el método de Holtrop y Mennen pero no se sustituyen los motores diésel sino que se añade un motor eléctrico que permite navegar a velocidad reducida.

Otro punto que se trata es el dimensionamiento de las pilas de combustible PEM. Se calcula que para sustituir los generadores se necesitan dos pilas de 120 kW y dos de 50 kW. A continuación se explican a fondo las características de las pilas de combustible PEM y los sistemas necesarios para el buen funcionamiento de un sistema de pilas de combustible.

Se realiza un Excel utilizando ecuaciones físicas y datos experimentales obtenidos de otros proyectos y se hace un dimensionamiento de las pilas de combustible de 50 kW, calculando el número de celdas necesarias, la densidad de corriente, la eficiencia…

Finalmente se hace un estudio de cómo deberían ser los puertos en un futuro si se llega a utilizar pilas de combustible en ellos y también un estudio sobre diversos factores económicos y políticos que afectan a la introducción de energías renovables en el sistema energético mundial.

Abstract

The aim of this project is to pursue the reduction of the air pollution caused by the maritime sector and to introduce hydrogen and fuel cells as alternatives to fossil fuels and conventional motors and generators.

Firstly, the hydrogen is introduced by presenting its characteristics and different existing production methods, noting that the easiest way to use hydrogen is as a gas because its storage is easier. Then, production methods are dealt with, seeing that there are some methods which use fossil sources and some others which use renewable sources. The best option is producing it from renewable sources like biomass or from water electrolysis using renewable energies such as wind or solar energies.

The introduction of fuel cells shows that there are various types and, in order to determine the best type of fuel cell to use in vessels, some cases of other vessels that already incorporate fuel cells are analyzed, being chosen PEM fuel cells.

An energy balance of a 45 meters yacht is performed with the purpose of quantifying the energetic needs so that Diesel generators and motors can be replaced by PEM fuel cells and electric motors. For the selection of the motor size, the Holtrop and Mennen method is used; however, not all Diesel motors are substituted but an electric motor is added, for navigation at low speeds.

Another point is the modelling of the PEM fuel cells. It is calculated that to substitute the generators two fuel cells of 120 kW each one and two fuel cells of 50 kW are required. Then, PEMFC characteristics are largely explained, as well as the required systems for the proper operation of a fuel cell. An Excel is done using physical equations and experimental data obtained from other projects in order to size 50 kW PEM fuel cells, calculating the necessary number of individual cells, the current density, efficiency…

Finally, a study of how ports should be in the future if fuel cells are used in them is carried out. In addition, another study of various economic and political factors affecting the introduction of the renewable energies in the global energy system is done.

Índice

AGRADECIMIENTOS III
RESUMEN V
ABSTRACT VI
ÍNDICE VII
ÍNDICE DE FIGURAS X
ÍNDICE DE TABLAS XII
LISTA DE ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS XIII
VOCABULARIO XVI
MOTIVACIÓN XVIII
PROPÓSITOS Y OBJETIVOS XIX

1. INTRODUCCIÓN 20

2. EL HIDRÓGENO 22

2.1 LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO 22
2.2 ESTUDIO DEL HIDRÓGENO 24
2.2.1 INTRODUCCIÓN 24
2.2.2 OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO 26
2.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO 28
2.3.1 A PARTIR DE COMBUSTIBLES FÓSILES 30
2.3.2 A PARTIR DE ENERGÍAS RENOVABLES. 35
2.4 FUTURO DEL HIDRÓGENO 45

3. PILAS DE COMBUSTIBLE 47

3.1 CONCEPTO 47
3.2 DIFERENCIAS CON UNA BATERÍA 50
3.3 HISTORIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE 50
3.4 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE 54
3.5 LA NECESIDAD DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE 56
3.6 TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE 58
3.6.1 DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFC) 58
3.6.2 DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC) 60
3.6.3 ALCALINA (AFC) 61
3.6.4 DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC) 62

3.6.5 De óxido sólido (SOFC) 64
3.6.6 De uso directo de metanol (DMFC) 67
3.6.7 Comparativa 68
3.7 Proyectos con pilas de combustible en buques 71
3.7.1 e4ships – Proyecto para probar la viabilidad de las pilas de combustible en grandes buques 71
3.7.2 REMKOF – Clean Marine Power and Propulsion 74
3.7.3 En veleros 75
3.8 Precedentes – buques que ya incorporan la tecnología de pilas de combustible 75
3.8.1 Submarinos HDW Class 212A 76
3.8.2 FCS Alsterwasser 76
3.8.3 Viking Lady 77
3.8.4 Xperiance NX hydrogen 78

4. SELECCIÓN DE LA POTENCIA NECESARIA 79

4.1 Yate de referencia 79
4.1.1 Motores 79
4.1.2 Generadores 79
4.2 Balance eléctrico 80
4.3 Motores finales del yate 86
4.3.1 Selección del motor eléctrico 86
4.4 Selección generadores del yate 92

5. DIMENSIONAR PILA DE COMBUSTIBLE 93

5.1 Catalizadores 94
5.2 Estructura de una celda 96
5.2.1 MEA 96
5.2.2 Placas bipolares 97
5.2.3 Sellos y juntas 99
5.3 Otros componentes para el control de las pilas de combustible PEM 99
5.3.1 Nivel de oxígeno en cátodo 100
5.3.2 Suministro de hidrógeno 100
5.3.3 ¿Cómo regular la potencia de salida de las pilas? 101
5.3.4 Gestión del agua y el calor 101
5.3.5 Compresores 104
5.3.6 Sistema de acondicionamiento de la potencia 104
5.4 Potencial de las pilas 104
5.4.1 Nociones de electroquímica 104
5.4.2 Pérdidas de tensión – Rendimiento electroquímico 107
5.5 Pilas de combustible necesarias 112
5.5.1 Pérdidas de voltaje 113

5.5.2 TENSIÓN DE CELDA Y NÚMERO DE CELDAS 117
5.5.3 SISTEMA DE ARRANQUE 121

6. CONCLUSIONES 123

6.1 CONCLUSIONES GENERALES 123
6.2 GRADO DE CUMPLIMIENTO DE LOS OBJETIVOS 124
6.3 LÍNEAS DE FUTURO 125

BIBLIOGRAFÍA 127

ANEXO 1. PUERTOS DEL FUTURO 131

A1.1 ESTACIONES DE SERVICIO DE HIDROGENO 131
A1.2 PROYECTO DEMO2013 131
A1.3 PILAS DE COMBUSTIBLE EN LOS PUERTOS 132

ANEXO 2. INTERESES ECONÓMICOS 135

A2.1 INVENTOS FRACASADOS 135
A2.2 NIKOLA TESLA 137
A2.3 CONSECUENCIAS PARA EL HIDRÓGENO 139

ANEXO 3. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE FORMACIÓN 141

Índice de Figuras

Figura 1. Coste del hidrógeno en función de la fuente energía utilizada para su extracción – Fuente: International Energy Agency (IEA) 29

Figura 2. Procedencia del hidrógeno producido a nivel mundial en porcentaje – Fuente: Datos obtenidos de la International Energy Agency 30

Figura 3. Esquema de funcionamiento de un electrolizador – Fuente: La energía del hidrógeno [27] 37

Figura 4. Cantidad de energía necesaria para romper la molécula del agua en H_2 y O_2 en función de la temperatura – Fuente: Cid, I. Hidrógeno: Vector energético en el siglo XXI [12] 40

Figura 5. Proceso de obtención de hidrógeno a partir de la biomasa – Fuente: Elaboración del Autor ... 44

Figura 6. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible – Fuente: Centro Nacional del Hidrógeno [14] 48

Figura 7. Esquema del experimento de Grove – Fuente: ABS. What happened to fuel cells (on ships)? .. 51

Figura 8. Esquema del ciclo del agua en la generación de energía eléctrica utilizando hidrógeno producido por electrólisis usando energías renovables – Fuente: Hidrógeno y celdas de combustible, sueños y realidades [15] 57

Figura 9. Estructura de una pila de combustible PEM – Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge) ... 60

Figura 10. Configuración plana de la celda de combustible SOFC – Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge) 66

Figura 11. Configuración tubular de la celda de combustible SOFC - Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge) 66

Figura 12. Comparación de funcionamiento de los diferentes tipos de celdas de combustible – Fuente: Fuel Cells 2000 70

Figura 13. Sistema con pilas de combustible en veleros – Fuente: Ynovex Energy. 75

Figura 14. Curva velocidad – resistencia del yate – Fuente: Elaboración del Autor 87

Figura 15. Curva de potencia al freno para el yate con las características deseadas. 91

Figura 16. Forma de una placa bipolar – Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge) 98

Figura 17. Representación de los flujos de reactantes en una celda de combustible PEM – Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge) 98

Figura 18. Típica curva de polarización de una celda de combustible – Fuente: Energia2012 [4] 107

Figura 19. Curva de polarización de la pila de combustible dimensionada – Fuente: Elaboración del Autor 119

Figura 20. Variación de la capacidad de la batería Ryden en función del número de ciclos de carga – Fuente: Power Japan Plus. 122

Figura A 21. Representación del uso de pilas de combustible en los puertos – Fuente: Fuel Cells 2000 133

Figura A 22. Esquema del sistema Pantone – Fuente: Stop Secrets [33]..... 136

Figura A 23. Torre de alta tensión construida por Tesla – Fuente: Liberación ahora [36]..... 138

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno 25

Tabla 2. Posibles procesos para la obtención del hidrógeno 27

Tabla 3. Procesos que se realizan en función de la fuente de energía 27

Tabla 4. Composición del combustible obtenido del reformado de oxidación parcial del fuel-óleo 34

Tabla 5. Microorganismos utilizados en los procesos biotecnológicos para la obtención de hidrógeno .. 45

Tabla 6. Características de los diferentes tipos de electrolizadores. 71

Tabla 7. Aproximación de elementos consumidores de energía en un yate de eslora de 45 metros. 83

Tabla 8. Análisis de potencia para la condición de puerto. 84

Tabla 9. Análisis de potencia para la condición de navegación. 84

Tabla 10. Análisis de potencia para la condición de fondeo. 85

Tabla 11. Análisis de potencia para la condición de maniobra. 85

Tabla 12. Análisis de potencia para la condición de emergencia. 85

Tabla 13. Análisis de potencia para la condición de navegación teniendo en cuenta el motor eléctrico. 86

Tabla 14. Rangos de aplicación del método de Holtrop y Menen 86

Tabla 15. Parámetros óptimos de la hélice. 90

Tabla 16. Parámetros del yate para la velocidad deseada. 90

Tabla 17. Valores obtenidos de la tensión de cada una de las celdas de combustible en función de la densidad de corriente 119

Tabla 18. Cálculo de distintos parámetros de la pila de combustible 121

Tabla 19. Valores utilizados en Excel para el cálculo de las pérdidas de voltaje 121

Tabla A 20. Valores de la energía libre de Gibbs de formación en función de la temperatura y el estado del agua – Fuente: Fuel Cell Systems Explained [28] 141

Lista de abreviaciones y símbolos

Símbolos

A	Área activa del electrodo y una constante para el cálculo de las pérdidas por activación
Br	Bromo
C	Carbono
$CaBr_2$	Bromuro de Calcio
CaO	Óxido de calcio
CH_4	Metano
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
D	Coeficiente de difusión del reactivo y diámetro
e^-	Electrones
F	Constante de Faraday
Fe	Hierro
Fe_3O_4	Magnetita (Óxido ferroso férrico)
G	Energía libre de Gibbs
h	Constante de Planck
HBr	Ácido bromhídrico
HI	Hidruro de yodo / Ácido yodhídrico
H_2	Hidrógeno
H_2O	Agua
H_2S	Ácido sulfhídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3O^+	Ion hidronio
I_2	Yodo
j	Densidad de corriente
j_0	Densidad de corriente de intercambio

KOH	Hidróxido de potasio
k_B	Constante de Boltzmann
K_2CO_3	Carbonato potásico
Mn	Manganeso
MeO	Óxidos metálicos
n	Número de electrones por molécula, también una constante en el cálculo de las pérdidas por concentración y revoluciones por segundo o revoluciones por minuto
N	Número de celdas de combustible
Ni	Níquel
NOx	Óxidos de nitrógeno
N_2	Nitrógeno
OH^-	Hidróxidos
Pt	Platino
R	Constante universal de los gases ideales y resistencia
SiC	Carburo de silicio
Sn	Estaño
SOx	Óxidos de azufre
SO_2	Dióxido de azufre
SO_3	Óxido de azufre / Trióxido de azufre
t	Coeficiente de succión
T	Temperatura
w	Coeficiente de estela
δ	Distancia de difusión
α	Coeficiente de transferencia de carga

Abreviaciones

ADG	Gas digestor anaeróbico
AFC	Alkaline Fuel cell (pila de combustible alcalina)
BHP	Brake Horsepower (potencia al freno)
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (pila de combustible de uso directo de metanol)
EHP	Effective Horsepower (potencia realmente empleada en mover el barco)

ISO	International Organization for Standardization
Kn	knots (nudos)
kW	kilovatios
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell (pila de combustible de carbonato fundido)
mW	milivatios
MW	megavatios
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (pila de combustible de ácido fosfórico)
PEM	Proton Exchange Membrane (membrana de intercambio de protones)
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (pila de combustible de membrana de intercambio de protones)
PHP	Propeller Housepower (potencia entregada a la hélice)
ppm	Partes por millón
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (pila de combustible de óxido sólido)
THP	Transformed Horsepower (potencia transformada por la hélice)
WGS	Water-Gas Shift (un tipo de reacción)

Vocabulario

(1) Vector energético. Sustancias o dispositivos portadores de la energía que se produce a partir de fuentes primarias, para ser liberada posteriormente de manera controlada. El hidrógeno es considerado vector energético ya que no se encuentra de forma natural en la tierra y se requiere una materia prima, que serán moléculas que contengan hidrógeno, y una energía primaria para obtenerlas.

(2) Fragilización por hidrógeno. Reacción del hidrógeno, un elemento químico muy pequeño y activo, con las sustancias metálicas provocando cambios en la red cristalina, y por tanto en las propiedades mecánicas de este. Hay una pérdida de resistencia y ductilidad que puede derivar en la iniciación o propagación de fracturas mecánicas. Esta interacción del hidrógeno con diferentes materiales provoca numerosos problemas tanto en la producción del hidrógeno, en el transporte o almacenamiento y en su uso. Este tema podría ser objeto de otro trabajo de estudio.

(3) Catalizador. El catalizador es una sustancia química que facilita o provoca una determinada reacción química en presencia de los reactivos y en unas condiciones ambiente determinadas. No se consume durante la reacción, a diferencia de los reactivos. En cambio, el catalizador se puede degradar y perder eficacia.

(4) Odorizantes. Compuesto químico volátil con un olor característico que se añade a un gas combustible, el gas natural generalmente, para permitir su detección.

(5) Sinergia. Es un término que significa cooperación, que el trabajo conjunto de dos o más agentes es mayor que la suma de los trabajos realizados individualmente por cada agente.

(6) Cermet. Material compuesto por materiales cerámicos y metálicos. El nombre viene de ceramic (cer) y metallic (met).

(7) Fluidización. Es aquel proceso en que una corriente ascendiente de fluido es utilizada para suspender partículas sólidas. Se denomina fluidización debido a que la parte sólida se comporta como un fluido. Lecho fluidizado se refiere al conjunto de partículas fluidizadas.

(8) Reacciones redox. Las reacciones de oxidación-reducción, llamadas redox, son reacciones de transferencia de electrones. Reacción de oxidación se refiere a la semirreacción que implica la pérdida de electrones y la reacción de reducción es una semirreacción que implica una ganancia de electrones. Por tanto, existe un agente reductor que se oxida, dona electrones, y un agente oxidante que se reduce, acepta los electrones que ha perdido el agente reductor. En una reacción redox el número de electrones perdidos por un agente reductor debe ser igual al número de electrones ganados por un agente oxidante.

(9) Factor de utilización. Relación entre la máxima demanda de un sistema o elemento y la capacidad nominal del sistema o elemento.

(10) Factor de carga. Relación entre la carga media y la carga de pico en un momento específico.

(11) Metales pesados. Son metales que se encuentran en la corteza terrestre y se pueden considerar pesados aquellos que despiertan preocupación ambiental. Es un término que se originó en referencia a los efectos nocivos del cadmio, el mercurio y el plomo, los cuales son más densos que el hierro y adoptaron este nombre. Pero a partir de entonces cualquier otro metal similar tóxico se denomina pesado independientemente de la densidad. Otros metales que se consideran también pesados son el cobre, el arsénico, la plata, el zinc y algunos otros.

(12) Metales de tierras raras o elementos de tierras raras. Según la definición de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), son un conjunto de diecisiete elementos químicos en la tabla periódica, específicamente los quince lantánidos más escandio e itrio. Estos dos últimos se consideran elementos de tierras raras ya que tienden a encontrarse en los mismos yacimientos de los lantánidos y muestran propiedades químicas parecidas.

Motivación

La contaminación del aire, definida como la introducción en la atmosfera de cualquier sustancia perjudicial para los seres vivos y el medio ambiente, ha llegado a niveles muy altos y una gran parte de culpa se puede atribuir al uso de combustibles fósiles como petróleo, gas natural o carbón.

El descubrimiento de estos combustibles permitió un desarrollo productivo nunca antes imaginado, pero también produjo un alto impacto negativo sobre el ambiente ya que la combustión de estos combustibles genera gases como el monóxido de carbono, el dióxido de carbono y otros que contribuyen en el llamado efecto invernadero, a la lluvia ácida y a la contaminación de suelo, aire y agua.

Como dato representativo se calcula que alrededor de un 80% de las emisiones de dióxido de carbono provienen del consumo y la transformación de los combustibles fósiles en energía.

Además, este es un problema que se va agravando con el paso del tiempo debido a que cada vez hay una mayor demanda energética y también de vienen y servicios ya que la población mundial incrementa al igual que las pautas de consumo.

Por tanto, se deben empezar a buscar alternativas como la que representa el uso de hidrógeno como vector energético. Como se verá en el presente trabajo el uso de hidrógeno como combustible genera únicamente agua como residuo, y si se genera a partir de energías renovables, el ciclo (formado por la obtención y el uso del hidrógeno) es totalmente neto, sin emisión de sustancias contaminantes.

Propósitos y objetivos

El trabajo gira entorno a un objetivo principal que es el de reducir la contaminación atmosférica producida por los buques, debido a la combustión de combustibles fósiles para propulsarse.

A partir de este objetivo se plantean una serie de sub objetivos para lograr el principal. Uno de los objetivos es presentar el hidrógeno como combustible alternativo y analizar si puede ser útil como sustituto de los combustibles fósiles.

Otro de los objetivos será el de plantear las pilas de combustible como generadores de electricidad a bordo, y demostrar que realmente pueden funcionar para este fin.

Enlazado con el punto anterior se encuentra el objetivo de dimensionar una pila de combustible del tipo más adecuado para demostrar que pueden suministrar toda la energía necesaria a un yate, en este caso uno de unos 45 metros de eslora.

A más a más se plantea el objetivo de implementar un motor eléctrico que pueda funcionar con la electricidad proveniente de las pilas de combustible y propulsar el yate.

Finalmente, otro objetivo importante que se plantea es el de analizar el sistema económico y político, que es lo que permite o no poder introducir en la realidad las opciones planteadas en este trabajo.

1. Introducción

En el presente trabajo se va a analizar el estado del arte de las tecnologías del hidrógeno ya que el hidrógeno se postula como un posible candidato para sustituir el petróleo como combustible.

Se va a plantear el concepto de la economía del hidrógeno, que representa un nuevo y alternativo sistema energético totalmente limpio, desde el proceso de obtención del hidrógeno hasta su uso en diferentes aplicaciones.

Otro punto va a ser el análisis del hidrógeno como vector energético y se van a plantear los posibles métodos de producción tanto a partir de fuentes fósiles como a partir de fuentes renovables, ya que son numerosas las posibilidades de producción del hidrógeno.

Se van a introducir las pilas de combustible, exponiendo sus características de funcionamiento y los diferentes tipos que se pueden encontrar, así como posibles aplicaciones.

Con el fin de comprobar el funcionamiento de las pilas en buques se van a analizar diferentes casos en que ya se han aplicado y se verá cuáles son las líneas de actuación a seguir.

A continuación se realiza un balance eléctrico del yate en que se quieren aplicar las pilas de combustible para ver las necesidades de generación energética. Luego se plantea el proceso para seleccionar un motor eléctrico al yate para navegar a una velocidad reducida y se elige un motor. Para eso se utiliza un modelo de casco de un yate de 45 metros de eslora de Maxsxurf Modeller, con formas muy parecidas al yate de referencia utilizado (Viudes 45), para extraer las características necesarios para realizar el método de Holtrop y Menen. También es necesario utilizar Rhinoceros, una herramienta de software para el modelado en tres dimensiones basado en NURBS, para calcular algunas distancias del casco fácilmente.

Se dimensionan también las pilas de combustible necesarias para la generación de energía a bordo, sin entrar en profundidad en los complejos modelos existentes para su dimensión. No obstante se utilizan datos de pilas de combustible ya existentes y mediante algunas ecuaciones se dimensionan las pilas para el caso en cuestión. A más a más se presentan todos los parámetros que se deben controlar en un sistema de pilas de combustible.

Finalmente, se presentan dos temas como el modelo de puertos del futuro si llegan a funcionar con pilas de combustible y un análisis sobre los intereses económicos y políticos que afectan al desarrollo de

tecnologías como las pilas de combustible o el uso del hidrógeno como combustible, proporcionando casos que verifican que estos intereses existen realmente y se deben tener en cuenta.

2. El hidrógeno

2.1 La economía del hidrógeno

Este es un concepto que volvió a renacer en los años setenta en Estados Unidos, en un seminario en que se analizaba la situación energética prevista para el año 2000. En esa época era un tema que únicamente se consideraba a nivel de investigación dentro de las universidades y centros tecnológicos. La idea de una economía basada en el hidrógeno no era nueva ya que Julio Verne ya la había propuesto en su novela "La Isla Misteriosa" en 1874.

Consiste en una visión de futuro donde el hidrógeno es generado de forma limpia y económica y transformado en electricidad por medio de las pilas de combustible. La mayoría de las necesidades energéticas de la sociedad se cubrirían de esta forma. Se reduce la dependencia de los combustibles fósiles porque se puede generar hidrógeno a partir de energías renovables o de la energía nuclear y se disminuye la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero ya que el único residuo que generan las pilas de combustible es agua.

La economía del hidrógeno no está basada en nuevos conceptos que están por aparecer sino que está basada en tecnologías que ya hace muchos años que existen, la aparición de los electrolizadores y las pilas de combustibles se remonta al siglo XIX, incluso antes de la aparición de los motores de combustión interna o del descubrimiento del petróleo[1].

Este concepto ha ido tomando importancia con el paso del tiempo debido a que cada vez se es más consciente que los combustibles fósiles son un recurso finito y no renovable en escalas cortas de tiempo y, en algún momento, se llegará a su límite de extracción. Incluso George Bush, el entonces presidente de Estados Unidos, anunció en 2003 un programa que tiene como meta la producción de automóviles de hidrógeno a gran escala para el año 2020.

[1] Desde la prehistoria que se conoce el petróleo, aunque no con este nombre, pero no fue hasta el año 1859 que Drake perforo el primer pozo, logro separar el queroseno y lo uso como combustible de lámparas. El 1895 con la aparición de los primeros coches se empezó a necesitar la gasolina.

Europa además tiene una dependencia del 50% aproximadamente en las importaciones de petróleo y se calcula que esta dependencia va a ir aumentando, se prevé que llegue a ser del 70% en el año 2025.

Para que se pueda llegar a implementar esta economía deben superar numerosos desafíos técnicos, sociales y políticos, siendo quizás los últimos de más relevancia que los primeros.

Muchas son las críticas que ha recibido el modelo, algunas por parte de grandes expertos en el campo de la energía como D.W. Keith y E. Farrell en 2003 [26], Romm en 2004 [41] o Kreith y West en 2004.

Las principales críticas son que el hidrógeno es caro, que se necesita mucho tiempo para introducir esta economía, que las tecnologías aún no están suficiente desarrolladas para su implementación a gran escala o que la generación y utilización del hidrógeno son ineficientes.

Actualmente el hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles mayoritariamente (gas natural, hidrocarburos…) y por tanto, no es hidrógeno verde, que es aquél que es generado a partir de procesos renovables. De esto podemos concluir que del mismo modo que la electricidad, el hidrógeno debe costar más que la fuente de energía de la que se obtuvo, es decir, será más caro que los combustibles fósiles. Pero llegará un momento que los combustibles fósiles se empezarán a agotar y entonces los precios se van a disparar y van a llegar a ser más caros que las energías renovables.

Otro coste que no se tiene en cuenta al decir que es caro es el coste ambiental. Los combustibles fósiles liberan CO_2 que provoca una gran desestabilización del clima mundial, como pueden ser variaciones en el nivel del mar, variaciones en la distribución de la lluvia y las tormentas lo cual provoca que se produzcan más desastres naturales como huracanes, inundaciones, tsunamis y otros.

Además el hidrógeno presenta una gran eficiencia de utilización de manera que se compensa su alto coste.

Otra de las críticas que generalmente recibe esta economía es la necesidad de otras fuentes de energía para producirlo.

El éxito de la economía del hidrógeno dependerá de qué tan barato pueda resultar la producción de hidrógeno gaseoso y de la superación de las dificultades de su almacenamiento.

El camino vendría por encontrar un método más sencillo de romper las moléculas del agua ya que la electrólisis consume demasiada energía para ser producida a gran escala. De esta forma se podría producir grandes cantidades de energía a partir del agua del mar.

Las ventajas de usar hidrógeno gaseoso son varias. La principal es que las reacciones no producen contaminantes, el producto final de un motor que funciona con hidrógeno o una celda de combustible es agua.

2.2 Estudio del hidrógeno

2.2.1 Introducción

El hidrógeno se empezó a distinguir de otros gases en 1766, cuando el químico Henry Cavendish demostró que se formaba en la reacción del ácido sulfúrico con los metales, aunque no fue hasta más tarde que descubrió que el hidrógeno se combinaba con el oxígeno para formar agua. El nombre hidrógeno le fue dado por otro químico llamado Antoine Laurent de Lavoisier.

Es el primer elemento de la tabla periódica. En condiciones normales[2] es un elemento gaseoso reactivo, insípido, incoloro e inodoro.

Es el elemento más ligero y abundante del universo, constituyendo un 75% de la materia y un 90% en número de átomos.

En la corteza terrestre es el noveno más abundante en masa aunque en número de átomos esa abundancia es mayor. En la Tierra lo encontramos únicamente combinado con otros elementos, siendo el más abundante e importante el agua, H_2O.

El hidrógeno se encuentra en todos los componentes de la materia viva y de muchos minerales. También es parte esencial de los hidrocarburos y de una gran variedad de sustancias orgánicas. En la atmosfera hay menos de una ppm (en volumen) ya que la molécula de hidrógeno es tan ligera que se escapa al espacio exterior.

A continuación se muestra una tabla donde se ven las propiedades más importantes del hidrógeno, que son las que influirán en el uso, almacenamiento y transporte de dicho elemento químico.

[2] Condiciones normales de presión y temperatura, temperatura de 0ºC (273,15 K) y presión de 1atm (101325 Pa o 1,013 bar)

Densidad del hidrógeno gas	0,0899 kg/Nm^3
Densidad del hidrógeno líquido	0,0708 kg/L
Densidad energética del hidrógeno gas	10,8 MJ/Nm^3
Densidad energética del hidrógeno líquido	8,495 MJ/L
Punto de ebullición	20,28 K
Punto de fusión	14,02 K
Poder calorífico inferior hidrógeno gas	119,972 MJ/kg
Poder calorífico superior hidrógeno gas	141,890 MJ/kg
Poder calorífico inferior hidrógeno líquido	10,783 MJ/Nm^3
Poder calorífico superior hidrógeno líquido	12,745 MJ/Nm^3
Límites de explosión	4-75% de H_2 en el aire
Límites de detonación	18,3-59% de H_2 en el aire
Temperatura de combustión instantánea	858 K
Capacidad calorífica específica	Cp= 14,33 J/kgK
	Cv= 10,12 J/kgK

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno

Otras de las propiedades a comentar es que el hidrógeno es incoloro, inodoro e insípido. No es tóxico, ni contaminante, ni corrosivo, ni cancerígeno ni radiactivo. Tampoco es explosivo, ni tiene autoignición ni se descompone.

Como combustible gaseoso posee una alta flotabilidad y una elevada difusividad, vale la pena decir que es 14 veces menos denso que el aire con lo cual se dispersa rápidamente formando mezclas inflamables con el aire, pero en una atmósfera no cerrada estas mezclas se diluyen rápidamente hasta concentraciones inferiores al límite inferior de inflamabilidad.

Dispone de un rango muy amplio en los límites de inflamabilidad cuando se combina con aire, ya que varían entre el 4% y el 75%. Estos límites expresan los rangos de la composición de la mezcla de combustible y oxidante capaces de realizar la combustión.

Los lugares donde se utilice hidrógeno, por tanto, deben estar bien ventilados, disponer de sensores de hidrógeno donde éste pueda acumularse y disponer también de nitrógeno para inertizar en casos de emergencia.

Los riesgos relacionados con el uso del hidrógeno son el fuego, las explosiones, la liberación de presión o incluso riesgos para la salud humana.

El fuego se puede producir si hay una fuga y esta va a un ambiente donde hay un oxidante como el aire y a la vez hay una fuente de ignición. Este fuego, pero, no radia la misma calor que el provocado por combustibles fósiles, sino menos, y no se ve, es prácticamente invisible, lo cual es peligroso porque no se nota hasta que no se entra en contacto con los gases de la combustión.

Respecto las explosiones, cuando se mezclan hidrógeno y oxidante la llama se mueve a gran velocidad a lo largo de la zona del combustible y se pueden producir dos procesos diferentes, deflagración si se mueve a una velocidad inferior a la del sonido, que puede provocar una explosión en caso de producirse en un sistema cerrado como un tubería, o detonación si se propagan a velocidades superiores a la velocidad del sonido y se producen a elevadas presiones.

El riesgo de la liberación de hidrógeno está asociado a su almacenamiento ya que se puede comprimir a presiones muy altas. Para evitar esto se suelen disponer dispositivos de alivio de presión que limitan la presión con el fin de que no se supere la presión límite del sistema. Aun utilizando estos dispositivos es recomendable situar los sistemas de almacenamiento a presión a una distancia de seguridad con el personal que opere por aquella zona.

También se han mencionado los riesgos para la salud humana ya que el hidrógeno puede provocar quemaduras frías por el contacto con el hidrógeno líquido o el gas frío, así como también adormecimiento o hipotermia en caso de exposición muy prolongada. Las quemaduras a altas temperaturas también se pueden dar debido al contacto directo o cercano con hidrógeno en combustión o los gases calientes que se producen. Otro riesgo sería la asfixia ya que en áreas cerradas puede consumir el oxígeno.

Cabe destacar que el hidrógeno líquido fue obtenido por primera vez por el químico James Dewar en 1898. Es incoloro, aunque en capas gruesas adquieren un aspecto azul pálido, y tiene una densidad relativa de 0,070 kg/L. Si se deja evaporar rápidamente bajo poca presión se congela transformándose en un sólido incoloro.

2.2.2 Obtención del hidrógeno

Actualmente alrededor del 96% del hidrógeno producido a nivel mundial se realiza a partir de combustibles fósiles y es destinado en su gran mayoría a procesos químicos industriales.

Cabe tener en cuenta que existen muchas posibilidades de obtención del hidrógeno, ya sea a partir de fuentes fósiles o fuentes renovables:

Fuentes fósiles	Fuentes renovables
Gasificación del carbón	Electrólisis (a partir de energías renovables)
Oxidación parcial	Ciclos termoquímicos
Reformado de vapor	Gasificación de la biomasa
Reformado autotérmico	Craqueo solar térmico
Reformado por plasma	Procesos biológicos
Electrólisis (a partir de fuentes fósiles)	Fotólisis

Tabla 2. Posibles procesos para la obtención del hidrógeno

Todos estos procesos de producción de hidrógeno se pueden simplificar en tres, electrólisis, termólisis y reformado y gasificación. De esta forma, en función de la energía primaria utilizada los procesos que se podrían realizar serían los siguientes:

Tipo de energía	Procesos que se pueden realizar
Energías renovables	Electrólisis Termólisis Reformado y gasificación
Energía nuclear	Electrólisis Termólisis
Combustibles fósiles	Electrólisis Reformado y gasificación

Tabla 3. Procesos que se realizan en función de la fuente de energía

Se van a analizar las posibilidades de usar el hidrógeno como vector energético[3], que vendrán dadas por sus propiedades físicas.

Las ventajas que ofrece el hidrógeno pueden ser las siguientes:

- La molécula de hidrógeno está entre las moléculas más simples y además es relativamente estable.

[3] Ver en vocabulario (1)

- Tiene el contenido de energía por unidad de masa más alto que cualquier otro combustible.
- Su molécula es la más ligera y la más pequeña, y por tanto, en caso de fuga se dispersaría rápidamente hacia arriba.
- Permite la combustión a altas relaciones de compresión en máquinas de combustión interna.
- Cuando se combina con oxígeno en las pilas de combustible electroquímicas, el hidrógeno produce electricidad directamente, rebasando los límites de eficiencia obtenidos en máquinas y plantas generadoras de energía que lo combustionen.

Pero el uso de hidrógeno como vector energético también tiene grandes desventajas:

- Al tener una temperatura de licuefacción muy baja (20 grados por encima del cero absoluto) hace que el proceso sea muy complejo y caro energéticamente.
- Energía muy baja por unidad de volumen ya sea como gas o como líquido. Aproximadamente una tercera parte que el gas natural o la gasolina.
- Si se plantea su transporte por conductos, es más complejo debido a que se tiene que transportar tres veces más de volumen que el gas natural en las mismas condiciones de presión y temperatura. Esto se puede compensar trabajando a más presión pero, aparte, hay que vigilar que las tuberías, soldaduras y equipos auxiliares como bombas sean compatibles con el hidrógeno para evitar la fragilización[4] de los materiales, que puede conllevar fugas.
- El transporte en contenedores también representa un problema ya que para su almacenaje resultan voluminosos y pesados, lo cual se está tratando de solucionar aumentando las presiones.
- Aunque no es tóxico ni contaminante hay que tener en cuenta que es difícil de detectar sin los sensores adecuados por la propiedad comentada anteriormente, es incoloro e inodoro y su llama es casi invisible.

En el siguiente apartado se van a analizar los métodos de producción del hidrógeno detalladamente.

2.3 Producción de hidrógeno

Como se ha comentado en el apartado 2.2, el hidrógeno gas no se encuentra solo en la atmósfera, lo cual es debido a su alta difusividad. Pero sí que se encuentra en la mayoría de compuestos de la corteza terrestre, principalmente combinado con el oxígeno formando agua.

El hidrógeno, como se ha visto anteriormente, se puede obtener a partir de combustibles fósiles o a partir de fuentes de energía renovable, pero la mayor parte del hidrógeno producido en el mundo,

[4] Ver en vocabulario (2)

alrededor de un 96%, es obtenido a partir de combustibles fósiles. Solamente un 4% es obtenido por electrólisis (a partir del agua) mediante el uso de una energía renovable. Esta gran diferencia es debida en gran parte por el precio que implica la producción mediante energías renovables, por la falta de infraestructuras y el estado de investigación y desarrollo en que aún se encuentra.

En la siguiente gráfica se pueden ver las diferencias del coste del hidrógeno en función de la energía utilizada para su obtención.

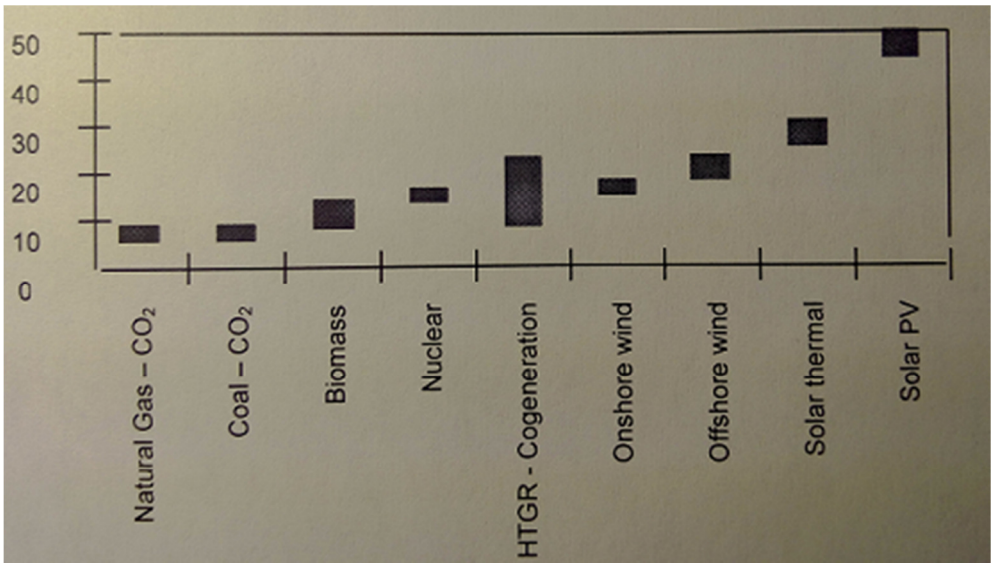

Figura 1. Coste del hidrógeno en función de la fuente energía utilizada para su extracción – Fuente: International Energy Agency (IEA)

Como se puede ver en la gráfica la forma más cara de producir el hidrógeno es a partir de energías renovables como la eólica o la solar y, en cambio, las más económicas son mediante el uso de combustibles fósiles, con lo cual se debe seguir investigando para bajar el precio de producción de hidrógeno a partir de energías renovables.

Una propuesta interesante parece la biomasa, forma más económica de producir hidrógeno que mediante las renovables. La energía nuclear también se presenta como un método más económico pero hay muchos debates acerca de la seguridad de las centrales nucleares, y los residuos que generan son contaminantes con lo cual este método no entraría dentro de la economía del hidrógeno.

En los buques se podría producir hidrógeno de diferentes formas, ya sea a partir de combustibles fósiles o a partir de energías renovables. En el caso de combustibles fósiles se podría utilizar gas natural o a partir de combustibles líquidos. Con energías renovables se podría generar mediante procesos electrolíticos aunque por el momento no se contempla la opción de generar hidrógeno a bordo debido al gran espacio que ocuparía el sistema de producción. Básicamente porque se requiere el uso de otra energía y de alguna manera se tendría que obtener esa otra energía, ya sea eólica, solar o de la biomasa por ejemplo.

Vemos a continuación un gráfico con la procedencia actual del hidrógeno alrededor del mundo.

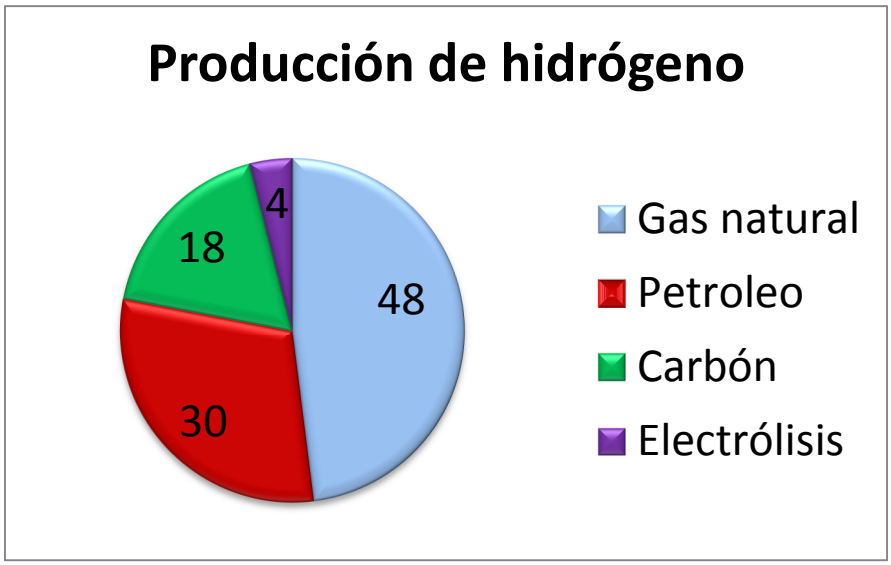

Figura 2. Procedencia del hidrógeno producido a nivel mundial en porcentaje – Fuente: Datos obtenidos de la International Energy Agency.

2.3.1 A partir de combustibles fósiles

Introducción

La mayoría de hidrógeno se obtiene actualmente de combustibles fósiles ya que prácticamente cualquier molécula de combustible puede ser reformada para producir hidrógeno. Y es que la fórmula general para obtener el hidrógeno es:

$$Alcohol\ o\ hidrocarburo + Agua, ox\acute{i}geno\ o\ ambos \rightarrow Hidr\acute{o}geno + Di\acute{o}xido\ de\ carbono$$

Con unas ciertas condiciones de presión y temperatura y un catalizador adecuado se puede transformar cualquier alcohol o hidrocarburo en hidrógeno y dióxido de carbono combinándose con oxígeno o aire y/o vapor de agua.

El problema es que no es una reacción ideal y aparecen subproductos como metano o monóxido de carbono. Este monóxido de carbono (CO) resulta muy perjudicial para los catalizadores, con lo cual se tiene que eliminar. Se puede eliminar añadiendo agua en una reacción llamada Water Gas Shift (WGS) o

añadiendo oxígeno, en la reacción denominada CO Preferential Oxidation o COPROX. Las reacciones son las siguientes:

Agua:

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad \textbf{2.1}$$

Oxígeno:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \quad \textbf{2.2}$$

Reformado de gas natural

Alrededor de un 75% de la producción total de hidrógeno se genera mediante este proceso.

La ventaja de usar gas natural y no otros hidrocarburos radica en la elevada reacción atómica (cuatro átomos de H por cada átomo de C), con lo cual se produce una mayor cantidad de H_2 por átomo de carbono y menor cantidad de CO_2.

A más a más, el reformado de gas natural mediante vapor de agua es el método más barato. El proceso consiste en la reacción del metano con el vapor de agua a alta temperatura sobre un lecho de catalizador[5].

El primer paso consiste en eliminar el azufre, ya que generalmente los gaseoductos de gas natural contienen odorizantes[6] para la detección de fugas, y estos llevan azufre como mercaptanos y disulfuros.

Un eliminador de óxido de zinc permite eliminar los mercaptanos y disulfuros, pero otros odorizantes comerciales requieren la adición de un hidrodesulfurador antes del lecho catalítico de óxido de zinc.

La función del hidrodesulfurador será convertir el tiofeno (C_4H_4S), en presencia de oxígeno, en sulfuro de hidrógeno (H_2S), que se elimina fácilmente con el óxido de zinc.

[5] Ver en vocabulario (3)
[6] Ver en vocabulario (4)

Cabe destacar que, aunque el reactor de óxido de zinc puede operar sobre un amplio rango de temperaturas, se alcanza un volumen mínimo de lecho a temperaturas de 350 a 400°C.

Una vez realizados estos procesos ya está todo a punto para obtener hidrógeno. El gas natural se convierte a H_2 y CO mediante un reactor de reformado por vapor, que son los reactores que mayor porcentaje de hidrógeno dan.

El proceso se realiza a alta temperatura, entre 840 y 950°C, y a una presión moderada, entre 20 y 30 bar.

Se producen dos reacciones, la primera (2.3) es el reformado, una reacción endotérmica, es decir, que requiere de un aporte de energía en forma de calor para llevarse a cabo.

Este calor se obtiene mediante la combustión de una parte del gas natural de entrada o con los gases residuales del sistema de purificación de hidrógeno. Aquí se obtiene un gas mixto de H_2 y CO.

La segunda reacción (2.4) es la llamada "water-gas shift" (WGS), donde el CO es convertido en CO_2 produciendo más hidrógeno.

El gas resultante de estas reacciones tiene un alto contenido en hidrógeno, con ciertas cantidades de CO_2 y cantidades muy menores de metano no convertido y CO, que suelen ser del 1% en volumen.

Las dos reacciones, expuestas por el correspondiente orden, son las siguientes:

$$CH_4 + H_2O + calor \rightarrow CO + 3H_2 \quad \textbf{2.3}$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + calor \quad \textbf{2.4}$$

Este proceso es el llamado Steam Methane Reforming (SMR). Existen otros procesos para la obtención del hidrógeno a partir del gas natural, la oxidación parcial (POX) y el reformado autotérmico (ATR).

La oxidación parcial (POX) es aquel proceso por el cual se produce hidrógeno a partir de la combustión parcial de metano con oxígeno. Se obtiene monóxido de carbono e hidrógeno como en el anterior proceso. Por tanto, se vuelve a aplicar la reacción donde el CO es convertido en CO_2 e hidrógeno como en el caso anterior.

En este caso pero, el calor es producido en una reacción exotérmica, lo cual permite diseños más compactos ya que no se requiere ningún aporte de energía en forma de calor.

La reacción en este caso será:

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + calor \qquad \textbf{2.5}$$

Por último está el reformado autotérmico (ATR) que es una combinación del reformado de vapor y la oxidación parcial. La reacción global es exotérmica, con lo cual desprende calor. La temperatura de salida del reactor puede estar entre 900°C y 1100°C y la presión del gas puede llegar a ser de 100 bar. El resultado de la reacción también es CO e hidrógeno con lo cual se vuelve a aplicar la reacción para convertir el CO en CO_2 e hidrógeno. Asimismo se requiere otra etapa de purificación del hidrógeno de salida, lo cual encarece el precio y reduce la eficiencia.

Reformado de otros combustibles líquidos

Con reformadores de oxidación parcial se tiene la capacidad de reformar combustibles líquidos como gasóleo, nafta o fuel óleo pesado.

Los reactores de oxidación parcial emplean la oxidación parcial no catalítica de la corriente de alimentación por oxígeno en presencia de vapor, con unas temperaturas de llama de entre 1300°C y 1500°C.

Por ejemplo la reacción resultante de oxidación parcial para el pentano es la siguiente:

$$C_5H_{12} + {}^5/_2\, O_2 \leftrightarrow 5CO + 6H_2 \qquad \textbf{2.6}$$

Es una reacción exotérmica, es decir, libera calor al entorno, y es independiente de la presión aunque se suele realizar a 20-40 atm con el fin de reducir el volumen necesario para llevar a cabo la reacción.

A continuación se muestra una composición típica de combustible para un reformador de oxidación parcial alimentado con fuel-óleo.

Porcentaje molar	Salida del reformador en %
H_2	48
CO	46,1
CO_2	4,3
CH_4	0,4

N_2	0,3
H_2O	0,9
Total	100

Tabla 4. Composición del combustible obtenido del reformado de oxidación parcial del fuel-óleo

Gasificación del carbón

Se puede producir hidrógeno mediante carbón a partir de diferentes procesos de gasificación.

Básicamente funciona haciendo reaccionar el carbón con oxígeno y vapor de agua a elevada presión y temperatura con lo cual se forma gas de síntesis, formado en gran parte por hidrógeno y monóxido de carbono aunque también contiene dióxido de carbono y otros elementos en pequeñas cantidades, como por ejemplo nitrógeno. Se eliminan las impurezas de este gas y se aplica la reacción WGS, explicada en el apartado de Reformado de gas natural, para convertir el CO en CO_2 y más hidrógeno. Luego un sistema se encarga de separar el hidrógeno del CO_2, de manera que el CO_2 puede ser capturado y almacenado para que no salga a la atmosfera y el hidrógeno puede ser usado como vector energético que es.

Existen diferentes tipos de reactores para realizar la gasificación:

- Gasificadores de lecho fijo
    - Updraft (Contracorriente)
    - Downdraft (Corrientes paralelas)
    - Otros
- Gasificadores de lecho fluidizado
    - Burbujeante
    - Circulante
- Gasificadores de flujo de arrastre
- De dos etapas de gasificación
- Otros

Los gasificadores de lecho fijo se clasifican en función de la dirección de los flujos de agentes gasificantes y combustible dentro del reactor. En cambio, los de lecho fluidizado en función del régimen fluido-dinámico, es decir, de la velocidad de fluidización[7].

Cada uno de estos gasificadores ofrece ciertas ventajas e inconvenientes, y la elección de uno u otro depende del tamaño, la densidad del combustible a utilizar, la capacidad de procesamiento y la calidad del gas de síntesis que se quiere obtener.

2.3.2 A partir de energías renovables.

Electrólisis

Este es un proceso electroquímico en el cual a partir de agua y electricidad se obtiene hidrógeno y oxígeno.

$$2H_2O + electricidad \rightarrow 2H_2 + O_2 \qquad \textbf{2.7}$$

Lo ideal sería encontrar la manera de que la energía necesaria para el proceso se pudiera obtener de fuentes renovables de tal forma que sea un método de producción de hidrógeno cien por cien limpio.

Este proceso se basa en la disociación de la molécula de agua con un aporte externo de energía eléctrica. Esto se produce en el llamado electrolizador y permite generar grandes volúmenes de hidrógeno.

Consiste en hacer reaccionar los iones del agua en electrodos polarizados, utilizando corriente continua, obteniéndose como resultado hidrógeno molecular en estado gaseoso en la zona catódica, y oxígeno en iguales condiciones en la zona anódica. Los dos electrodos están separados por una solución acuosa de un electrólito con una conductividad iónica adecuada.

Para poder descomponer la molécula del agua se necesita un voltaje mínimo y que puede calcularse a partir de la variación de energía libre de Gibbs:

[7] Ver en vocabulario (7)

$$\Delta G = F \cdot n \cdot E_{rev} \quad \textbf{2.8}$$

Dónde,

ΔG= 237 kJ/mol (energía libre de Gibbs)

F= 96485 A·s/mol (constante de Faraday)

n= número de electrones intercambiados (2 en este caso)

E_{rev}= potencial de descomposición ideal

Despejando E_{rev} de la ecuación anterior se obtiene E_{rev}= 1,228 V.

Pero para que la reacción tenga lugar a esta tensión, es preciso aportar energía en forma de calor. Este potencial hace referencia a un proceso reversible pero en la realidad ha de cumplirse el segundo principio de la termodinámica sobre el aumento de la entropía del universo, y es necesario aportar este potencial térmico. Para este caso el potencial térmico tiene un valor de 0,225 V, por tanto, sumando los dos términos tendremos que el potencial mínimo en condiciones normales (agua a 25°C) es de 1,47 V aproximadamente. Para que se produzca la reacción será necesario aplicar un potencial superior al teórico que dependerá de múltiples factores como el material de los electrodos, temperatura de celda…

Ventajas electrolizadores

- Poco mantenimiento ya que no tienen partes móviles
- Bastante silenciosos, lo cual sería interesante para yates de lujo

Inconveniente

- Alto coste energético→ se precisa contar con fuentes primarias accesibles e interesa que venga de energías renovables

En la siguiente imagen se puede observar el funcionamiento del electrolizador:

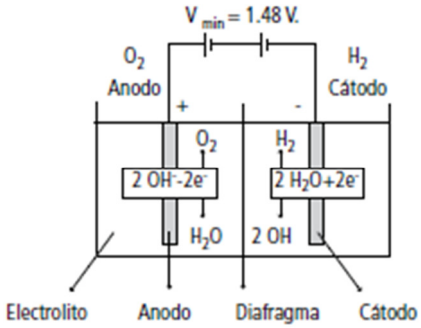

Figura 3. Esquema de funcionamiento de un electrolizador – Fuente: La energía del hidrógeno [27]

En función del tipo de electrólito empleado, que puede ser ácido o básico, se tiene electrolisis en medio ácido o alcalino. Lo que diferencia estos dos tipos es la reacción que se produce en cada uno de los electrodos, ya que la reacción global lógicamente es la misma. En los electrolizadores alcalinos los iones OH^- son los encargados del transporte iónico y, en cambio, en uno ácido es el ion H_3O^+.

Los alcalinos utilizan una disolución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) ya que tiene una elevada conductividad. Cabe decir que son los más empleados en la industria.

Se pueden combinar las celdas lo cual da lugar a los llamados “stacks” de electrolizadores. En función de cómo estén conectados los electrodos, si en serie o en paralelo, son unipolares o bipolares respectivamente. Los unipolares trabajan a bajas tensiones y altas intensidades mientras que los bipolares lo hacen con altas tensiones y bajas intensidades.

La gran mayoría de los electrolizadores comerciales son bipolares.

Pero además del electrolizador se requieren otros sistemas auxiliares para poder producir el hidrógeno mediante la electrolisis. Los más importantes son los siguientes:

1. Depuración de agua de alimentación
2. Separación de hidrógeno y oxígeno del electrolito
3. Depuración y/o secado de gases
4. Acondicionamiento de energía eléctrica
5. Circuito de refrigeración

En un electrolizador del tipo alcalino, por ejemplo, el hidrógeno sale por el cátodo arrastrando KOH, y por el ánodo sale oxígeno con KOH. Se utilizan unos separadores que mediante filtros y refrigeración separan los gases del electrolito de hidróxido de potasio, que se recircula al stack, por tanto, el circuito de KOH es cerrado y no hay que ir añadiendo.

Debe haber un acondicionamiento de energía ya que el stack se alimenta de corriente continua lo cual significa que se debe regular la tensión de entrada en continua o bien rectificar la corriente alterna del suministrador de energía a corriente continua.

Hay que tener en cuenta también que el agua de alimentación debe tener una elevada pureza, se deben eliminar cloruros y sulfatos. Los fabricantes de los stacks son los que indican la conductividad eléctrica máxima que puede tener el agua.

Los electrolizadores más grandes se sitúan en el rango de los cientos de kW.

Uso de energía fotovoltaica en la electrolisis

La energía necesaria para producir hidrógeno puede provenir de energías renovables como por ejemplo la energía fotovoltaica.

Fue el francés Edmund Becquerel quien descubrió el efecto fotovoltaico, la conversión de luz en electricidad, en el año 1839. Este fenómeno, pero, no fue investigado por científicos ni aparecieron aplicaciones para ello hasta un siglo más adelante. Fue en los años 40 cuando empezó la utilización de células solares en el campo de la investigación espacial.

Tras la Segunda Guerra Mundial se iniciaron investigaciones que permitieron mejorar sus propiedades y tamaño, pero no es hasta la crisis energética de los años setenta cuando los gobiernos y la industria invierten en la tecnología fotovoltaica.

Actualmente esta tecnología está alcanzando un alto grado de desarrollo, y la reducción de los precios de los módulos en los últimos años y la previsión de seguir mejorando la relación calidad precio hace que se sea optimista acerca del futuro no muy lejano de esta tecnología.

Además se caracteriza por ser un recurso inagotable y no presenta prácticamente ningún impacto ambiental.

Estas instalaciones fotovoltaicas pueden ser independientes de la red eléctrica o estar conectadas a la red eléctrica. Dentro de estas instalaciones aisladas de la red eléctrica ya se está proponiendo la utilización en proyectos demostrativos en sistemas de producción de hidrógeno como sistema para almacenar la energía producida. Se utilizan los excedentes que se producen cuando se dispone de elevado recurso solar para electrolizar el agua y obtener hidrógeno, que puede ser aprovechado posteriormente por las pilas de combustible.

Ya se han realizado diversos proyectos de este tipo en diferentes países como el Schatz Solar Hydrogen Project en Trinidad, en Estados Unidos [15], y también ha habido diferentes investigaciones como la que ha llevado a los investigadores del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y la Universidad politécnica de Valencia (UPV) a descubrir un nuevo catalizador que produce hidrógeno a partir de agua,

valiéndose de energía solar. Este último proyecto es la llamada fotoelectrólisis, alternativa donde se unen células fotovoltaicas y electrolizador en un único aparato. Se aprovecha la energía solar directamente, sin convertirla previamente en electricidad, para disociar la molécula de agua y producir el hidrógeno. Se emplean materiales que al ser expuestos a la luz producen una diferencia de potencial eléctrico lo cual provoca la escisión de la molécula de agua.

Uso de la energía eólica para producir hidrógeno

Se necesita alguna forma de almacenar la energía producida a partir del viento ya que este es intermitente y puede ser que a veces se produzca mucha energía y a veces nada.

Tradicionalmente se han utilizado baterías y grupos electrógenos pero el almacenamiento con baterías tiene una duración muy limitada y la puesta en marcha de grupos diésel convencionales presenta la contaminación que precisamente es lo que se quiere evitar.

Estos problemas se pueden solucionar produciendo hidrógeno mediante un electrolizador y almacenándolo para usarlo después en pilas de combustible para reconvertirlo a electricidad. Esto se puede aplicar incluso a pequeña escala, en sistemas aislados. Este sistema permite suministrar energía eléctrica a través de los aerogeneradores en condiciones normales de viento y a través de la reserva de hidrógeno cuando no hay viento.

En momentos de fuerte viento, cuando hay un exceso de potencia, se aprovecha el aumento de la tensión en las baterías que recogen la energía del aerogenerador para alimentar el electrolizador. Se suele incluir un convertidor CC/CC en la conexión entre baterías y electrolizador ya que permite optimizar la trasferencia de potencia. El electrolizador produce hidrógeno el cual se comprime y se almacena en un tanque a presión. Para alimentar la pila de combustible se baja la presión del hidrógeno ya que no se puede suministrar a tan alta presión.

En la pila de combustible se produce agua como subproducto, la cual se puede condensar y utilizarla para alimentar al electrolizador, reutilizando así el agua.

Este sistema tiene la ventaja que es aplicable desde un pequeño equipo aerogenerador de unos pocos kilovatios hasta instalaciones de varios megavatios, utilizando el electrolizador adecuado.

Ya se han realizado diferentes proyectos demostrativos como el Wind-to-Hydrogen Project [32] en Estados Unidos o el proyecto de almacenamiento de hidrógeno en el parque eólico de Sotavento, en Galicia, que llevaron a cabo Gas Natural Fenosa con el acuerdo de la Consellería de Innovación, Industria y Comercio de la Xunta de Galicia con la colaboración del Parque Eólico Experimental Sotavento [23].

Mediante ciclos termoquímicos

Estos ciclos se basan en la descomposición de la molécula del agua, pero en función de la temperatura la energía necesaria para esta disociación será una u otra, por lo que cabe conocer cómo varía la energía en función de la temperatura.

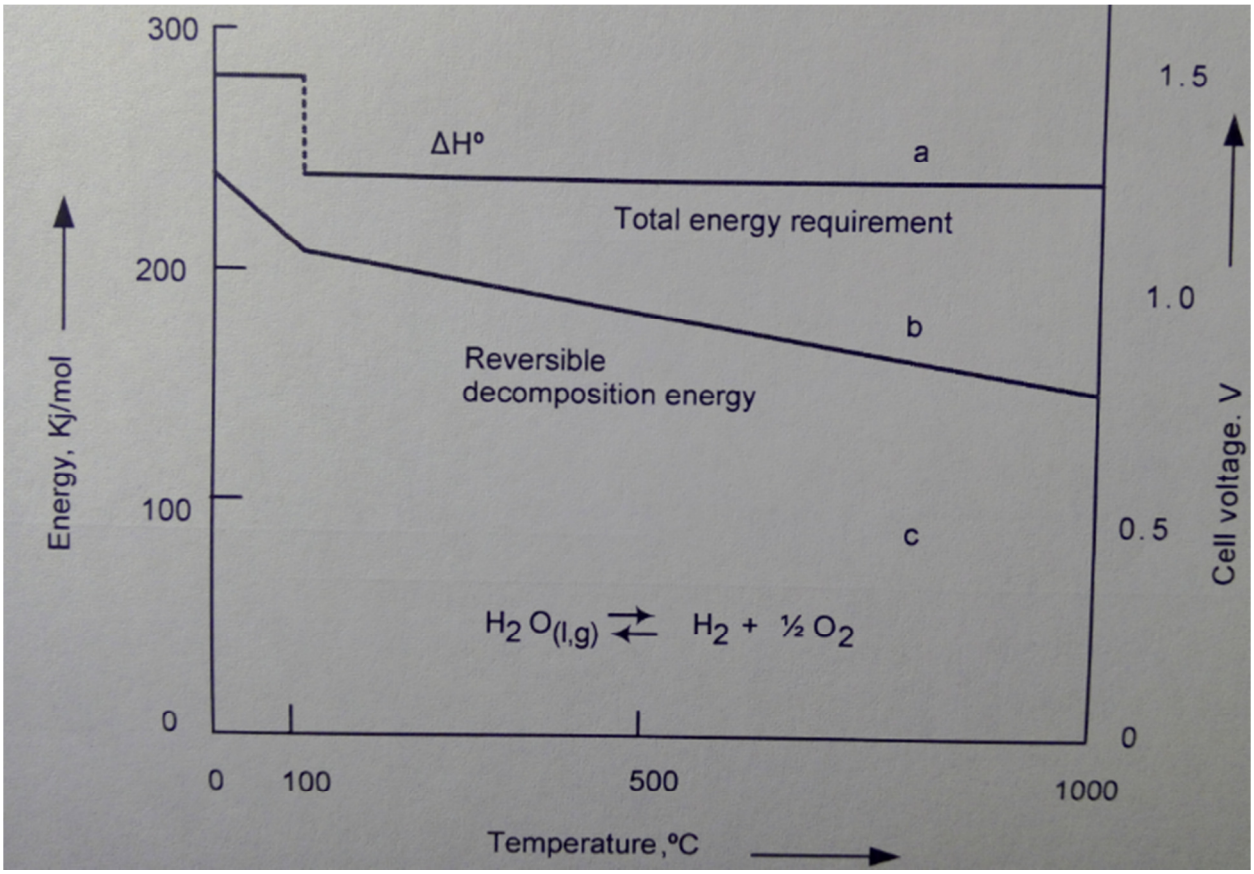

Figura 4. Cantidad de energía necesaria para romper la molécula del agua en H_2 y O_2 en función de la temperatura – Fuente: Cid, I. Hidrógeno: Vector energético en el siglo XXI [12]

Se puede observar que la cantidad de energía desciende bruscamente a los 100°C y se mantiene constante a partir de aquí, pero la cantidad de energía en forma de electricidad que se requiere para descomponer la molécula decrece linealmente.

Si se aumenta mucho la temperatura se separan directamente, sin necesidad de electricidad, el hidrógeno y oxígeno del agua. Esto se puede realizar con energía solar térmica por ejemplo, y es la llamada termólisis o descomposición directa del agua. El gran inconveniente que presenta este método es que se necesitan temperaturas superiores a 3000°C.

Otra fuente de calor que se puede utilizar es la energía solar de concentración, una gran cantidad de espejos siguen al sol y concentran su calor en un punto.

Para que se produzca la termólisis se requiere una técnica efectiva para poder separar el hidrógeno del oxígeno sin que se produzca ninguna mezcla explosiva. El material usado tampoco puede ser cerámico ya que normalmente no resisten tales cambios térmicos como los que se producen cuando se trabaja en altos grados de irradiación solar.

Para solucionar estos problemas se ha llegado a los ciclos termoquímicos, basados en la inserción de cadenas de reacciones intermedias con lo cual la temperatura necesaria es inferior a los 1500°C y los dos componentes del agua se liberan en etapas diferenciadas.

La ventaja de este método es que permite una producción potencialmente a gran escala y a bajo coste, sin emisión alguna de gases de efecto invernadero.

Existen una gran cantidad de ciclos termoquímicos, los más importantes de los cuales serán explicados a continuación.

Ciclo S-I (azufre yodo)

Este es un ciclo de tres pasos, y las reacciones que se producen son las siguientes:

$$9I_2 + SO_2 + 16H_2O \rightarrow (2HI + 10H_2O + 8I_2) + (H_2SO_4 + 4H_2O) \quad \textbf{2.9}$$

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2 \quad \textbf{2.10}$$

$$H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \quad \textbf{2.11}$$

Reacción global:

$$4H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad \textbf{2.12}$$

Básicamente se generan ácidos en la primera reacción, llamada reacción de Bunsen, y en las otras dos se separan. La reacción de Bunsen ocurre espontáneamente entre 80 y 120°C. Se obtiene ácido yodhídrico (HI) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en presencia de agua y yodo.

En la reacción 2.11 se deshidrata el ácido sulfúrico y se descompone catalíticamente el trióxido de azufre (SO3), reacción obviada $\left(SO_3 \rightarrow SO_2 + {}^1/_2\, O_2\right)$. Para realizar esta descomposición se requieren altas temperaturas, por encima de los 850°C.

La reacción 2.10 es un poco complicada ya que el ácido yodhídrico forma una mezcla azeotrópica con el agua que queda y no es posible separarlos por destilación simple ya que esta mezcla posee un único

punto de ebullición y una vez evaporada se comporta como un compuesto puro y no se puede separar. Pero finalmente, con el método adecuado, se obtiene hidrógeno y yodo a temperaturas de entre 300 y 500ºC.

Se puede llamar un proceso cíclico porque los productos de las reacciones son reutilizados.

Para el suministro del calor necesario al ciclo se está estudiando actualmente el aprovechamiento del calor residual que se produce en los reactores de las centrales nucleares, ya que es un flujo de calor a elevada temperatura, uniforme y continua.

Ciclos con óxidos

Son los procesos de separación de agua más simples. Este ciclo consiste en dos pasos con óxidos metálicos (MeO) en una reacción del tipo redox. Me puede ser hierro (Fe), manganeso (Mn) o Cobalto (Co). Los pasos son los siguientes:

$$3MeO + H_2O \rightarrow Me_3O_4 + H_2 \quad \textbf{2.13}$$

$$Me_3O_4 + Q \rightarrow 3MeO + {}^{1}/_{2}\, O_2 \quad \textbf{2.14}$$

Ciclos con haluros

Para estos ciclos la reacción general es la siguiente:

$$3MeX_2 + 4H_2O \rightarrow Me_3O_4 + 6HX + H_2 \quad \textbf{2.15}$$

Me puede ser manganeso (Mn) o hierro (Fe) y X cloro (Cl), bromo (Br) o yodo (I). El manganeso no se utiliza ya que la cantidad de hidrógeno producido es muy pequeña si se usa. Por tanto, se suele utilizar hierro y los ciclos utilizados son el ciclo hierro-bromo-calcio o el ciclo hierro-cloro.

En el ciclo hierro-bromo-calcio las reacciones son las siguientes:

$$CaBr_{2(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CaO_{(s)} + 2BrH_{(g)} \quad \textbf{2.16}$$

$$Fe_3O_{4(s)} + 8BrH_{(g)} \rightarrow 3FeBr_{2(s)} + H_2O_{(g)} + Br_{2(g)} \quad \textbf{2.17}$$

En estas dos reacciones se obtienen los reactivos para las siguientes reacciones:

$$CaO_{(s)} + Br_{2(g)} \rightarrow CaBr_{2(s)} + {}^{1}/_{2}\, O_{2(g)} \qquad \textbf{2.18}$$

$$3FeBr_{2(s)} + 4H_2O_{(g)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 6HBr_{(g)} + H_{2(g)} \qquad \textbf{2.19}$$

El proceso se lleva a cabo en cuatro reactores tubulares que están conectados en serie, y también se requieren dos separadores de membrana y tres intercambiadores de calor. En este proceso se utiliza un reactor nuclear para calentar una corriente de vapor, ya que aún no se han probado otros métodos como la energía solar, y esta corriente circula a través del circuito. Los cuatro reactores están dispuestos de dos en dos, en un par se encuentran los compuestos del calcio y en el otro par los compuestos del hierro. Las reacciones 2.16 y 2.19 implican la producción de hidrógeno, y la 2.17 y la 2.18 implican la producción de oxígeno. El hidrógeno y el oxígeno son obtenidos en los separadores de membrana.

El ciclo hierro-cloro no se utiliza ya que la eficiencia no supera el 30%.

A partir de la biomasa

La biomasa es la utilización de la materia orgánica como fuente energética. Se puede decir que la biomasa abarca un amplio conjunto de materias orgánicas, toda aquella generada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, que se puede utilizar como fuente de energía. La biomasa es considerada una fuente de energía limpia ya que no contribuye en el aumento de las emisiones a la atmosfera. La gasificación de la biomasa produce dióxido de carbono pero esta emisión queda compensada por un nuevo crecimiento vegetal.

Con la tecnología existente es posible el uso de biomasa como fuente de energía renovable. Cabe decir que este es un recurso cuya disponibilidad depende en gran parte del país ya que las áreas forestales varían mucho de un país a otro. Pero sea donde sea, un factor importante es que no se puede obtener biomasa en cantidades ilimitadas, lo cual hace que en el caso de la biomasa aun sea más importante optimizar la eficiencia de las tecnologías de conversión y almacenamiento.

Se puede producir hidrógeno a partir de la biomasa mediante dos procedimientos distintos, la gasificación de la biomasa y la pirólisis.

La eficiencia de producir hidrógeno a partir de la biomasa es más alta que la eficiencia de la transformación de la energía contenida en la biomasa en la potencia eléctrica necesaria para la electrolisis, por tanto, no se utiliza la biomasa como fuente de energía para la electrolisis sino que se trata directamente para obtener el hidrógeno.

La única fase para la cual no se puede aprovechar la tecnología disponible es la primera, la gasificación termoquímica, para la cual se han diseñado diferentes modelos de gasificadores. En esta primera etapa la biomasa es transformada en un gas de síntesis que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano, vapor de agua e diferentes hidrocarburos en función del tipo de gasificador usado.

El gas obtenido en esta primera fase se enfría con el fin de eliminar partículas, limpiar el gas, y sobre todo, eliminar el azufre que pudiera quedar, paso muy importante ya que eso previene el posterior envenenamiento de los catalizadores.

Luego cabe también eliminar los hidrocarburos que pueda contener el gas, como por ejemplo el metano, que suele ser habitual que esté presente en el gas de síntesis.

Por tanto, después del enfriamiento se lleva a cabo el reformado de los diferentes hidrocarburos separando el dióxido de carbono.

La reacción de descomposición para el metano por ejemplo es la siguiente:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \textbf{2.20}$$

Finalmente, una vez se han reformado los hidrocarburos presentes se envía el gas a una unidad de adsorción por variación de presión, donde se van sustrayendo los componentes del gas a excepción del hidrógeno. El hidrógeno obtenido es de muy elevada pureza y se pierde muy poco hidrógeno en este proceso de adsorción. El hidrógeno obtenido ya está listo para ser almacenado.

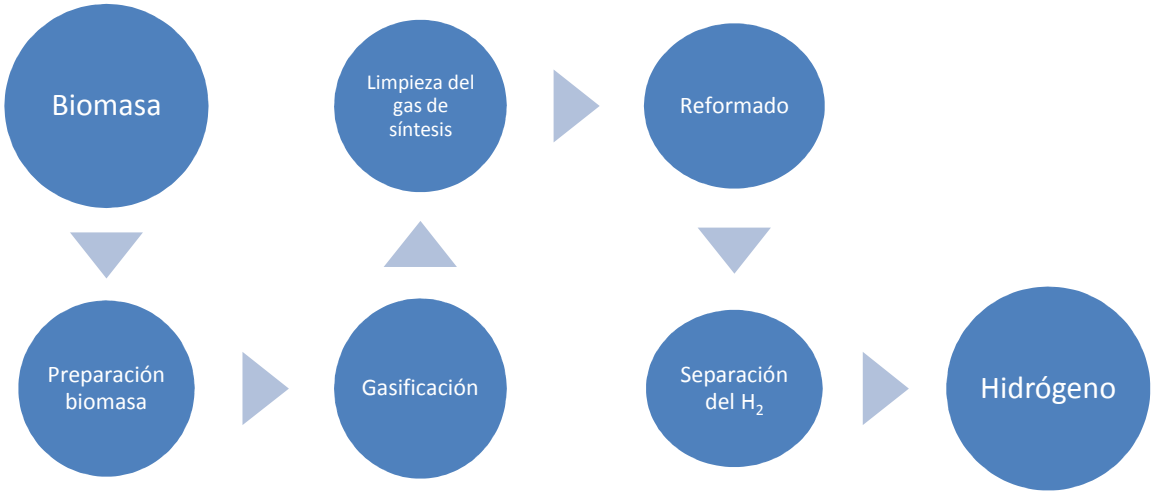

Figura 5. Proceso de obtención de hidrógeno a partir de la biomasa – Fuente: Elaboración del Autor

Producción biotecnológica

Se pueden utilizar sistemas biológicos para producir hidrógeno ya que algunos microorganismos fotosintéticos son capaces de romper la molécula del agua en sus componentes. Algunas algas son capaces de producir hidrógeno si se iluminan con luz visible o también si se mantienen en condiciones anaerobias y sin luz. En especial la especie de alga verde Scenedesmus que produce hidrógeno tanto bajo irradiación de luz como por fermentación en condiciones anaerobias, utilizando almidón como fuente reductora. Diferentes tipos de cianobacterias también producen hidrógeno por fermentación en ausencia de luz y condiciones anaerobias.

Por tanto, existen diferentes tipos de procesos metabólicos para producir biológicamente el hidrógeno.

Uno seria la biofotólisis del agua, que puede ser directa o indirecta, otro la fotofermentación y la fermentación oscura.

Proceso	Microorganismo
Biofotólisis directa	Microalgas, cianobacterias
Fotofermentación	Bacterias Púrpuras, microalgas
Fermentación oscura	Microorganismos fermentativos

Tabla 5. Microorganismos utilizados en los procesos biotecnológicos para la obtención de hidrógeno

Aún hace falta mucho avance en este campo para llegar a obtener eficiencias suficientemente elevadas, aunque se podría compensar la eficiencia por los bajos costes de inversión que se requieren para llevar a cabo este proceso.

2.4 Futuro del hidrógeno

El futuro depende en gran medida de los avances que se logren en la búsqueda de un método seguro y eficiente de almacenamiento y transporte de hidrógeno, ya que es el principal problema que presenta el hidrógeno.

Se está avanzando a un ritmo importante en el campo de la producción de energía eléctrica a partir de hidrógeno. El empleo de pilas de combustible tendrá una gran relevancia en la introducción del hidrógeno en el sistema energético actual, como se va a explicar más adelante.

La Unión Europea ha considerado el hidrógeno y las pilas de combustible conceptos de importancia estratégica como un suministro sostenible y seguro de energía.

3. Pilas de combustible

3.1 Concepto

Son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica, en presencia de un oxidante, oxígeno o aire.

La conversión de combustibles fósiles en energía eléctrica es un proceso poco eficiente ya que hay diferentes etapas y en cada etapa se pierde una porción considerable de energía liberada en forma de calor. En la planta de energía más eficiente solo se convierte alrededor de un 40% de la energía química original en electricidad. Las reacciones de combustión son reacciones redox[8] y es mejor llevarlas a cabo por procesos electroquímicos directamente a fin de aumentar la eficiencia de producción de energía. Aquí es donde aparece la celda de combustible, que requiere un aporte continuo de reactivos para su funcionamiento.

Los componentes básicos de las pilas de combustible son dos electrodos, el positivo llamado cátodo y el negativo llamado ánodo, que están separados por un electrólito.

El electrólito es un medio dieléctrico que es mal conductor de la electricidad pero que permite pasar ciertos iones, permite pasar los iones de H^+ (protones) al cátodo y, como no deja pasar la electricidad, los electrones son enviados al cátodo mediante un circuito externo. En cada electrodo se produce una reacción electroquímica. En el caso de que el combustible sea hidrógeno en el ánodo se reduce el H_2 y en el cátodo reacciona H^+ y O_2 formando agua. En la siguiente imagen se puede observar el funcionamiento de una celda:

[8] Ver en vocabulario (8)

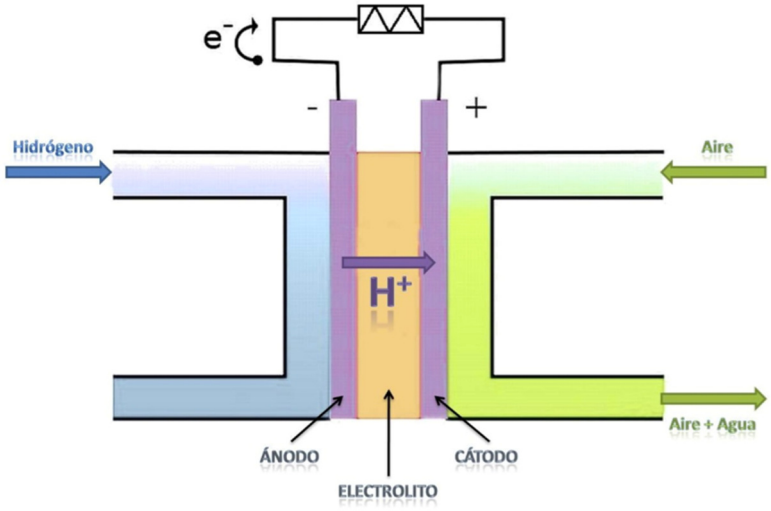

Figura 6. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible – Fuente: Centro Nacional del Hidrógeno [14]

Las reacciones en una pila de combustible de membrana polimérica (PEM) son las siguientes, las cuales irán siguiendo un patrón más o menos parecido en los diferentes tipos de pila.

En el ánodo se disocia la molécula de hidrógeno en dos iones H^+ y sobran dos electrones. La consecuente reacción es la siguiente:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad \textbf{3.1}$$

En el cátodo se disocia la molécula de oxígeno en iones $O^=$ y se unen con los iones H^+ para formar agua:

$$^1/_2\, O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad \textbf{3.2}$$

Reacción global:

$$H_2 + {}^1/_2\, O_2 \rightarrow H_2O \quad \textbf{3.3}$$

En el ánodo, por dónde llega el hidrógeno, se disocia su molécula en protones y electrones, dos iones H^+ y como se puede ver los dos electrones que sobran. Los electrones son conducidos al cátodo a través de un circuito externo generando una corriente eléctrica. El electrólito deja pasar los protones a través suyo y en el catalizador del cátodo las moléculas de oxígeno reaccionan con los electrones que se han conducido a través del circuito externo y los protones H^+ para formar agua.

Los electrodos realizan dos funciones, sirven como conductores eléctricos y también proporcionan la superficie necesaria para la descomposición inicial de las moléculas en átomos antes de que se transfieran los electrones. Es decir, son electrocatalizadores.

Los catalizadores más habituales en pilas de combustible son metales, los nobles como platino (Pt) o paladio (Pd), o más convencionales como el níquel (Ni) o el hierro (Fe). Generalmente son mezclas con elevado contenido en platino junto con contenidos más reducidos de níquel o estaño.

El catalizador, como se ha indicado en el apartado de vocabulario, es una sustancia química que facilita o provoca una determinada reacción química en presencia de los reactivos y en unas condiciones ambiente determinadas. Por tanto, se sitúa algún material de este tipo junto los electrodos para facilitar las reacciones. Los catalizadores se pueden degradar y perder eficacia.

Las reacciones en ánodo y cátodo generan un potencial electroquímico entre sí, que se manifiesta en un voltaje eléctrico. Los electrones que se han liberado en el ánodo no pueden llegar al cátodo a través del electrólito y, por tanto, como se ha explicado, se requiere un circuito eléctrico externo entre ánodo y cátodo. Estos electrones fluyendo entre ánodo y cátodo forman una corriente eléctrica útil.

Es decir, el electrólito lleva los protones de un electrodo a otro y el catalizador acelera las reacciones en los electrodos. Por tanto, el electrólito tiene un papel clave en la celda ya que solo debe dejar pasar los iones apropiados entre los electrodos. Si pasan otras sustancias a través del electrólito se verá muy afectada la eficiencia de la celda.

Podemos diferenciar entre celda o célula de combustible y pila de combustible. La celda es la unidad básica que permite la reacción global, y está compuesta por los dos electrodos y electrólito, más los componentes necesarios para llevar los reactantes (combustible y oxidante) hasta los electrodos. La pila de combustible es el resultado de apilar varias celdas de combustible para lograr mayores potencias. Habitualmente se utilizan ambos términos indistintamente pero también depende del idioma, por ejemplo en español y en francés se suele usar más pila, mientras que en inglés o alemán se prefiere celda. En inglés se reservan la palabra *stack* para el apilamiento pero no para el conjunto que se denomina *fuel cell*.

Para que los reactantes (combustible y oxidante) lleguen al electrodo, es necesario que los electrodos permitan el paso a través de dichos reactantes. La configuración típica de una celda de combustible consiste en una capa de electrólito en contacto con un ánodo y un cátodo poroso, uno en cada lado.

El compartimento anódico se alimenta con el combustible y el catódico se alimenta continuamente con un oxidante, como por ejemplo oxígeno del aire.

3.2 Diferencias con una batería

Las celdas de combustible y las baterías tienen componentes y características muy similares, pero se diferencian en algunos aspectos. La batería es un acumulador de energía y la máxima energía disponible está determinada por la cantidad de reactante químico almacenado dentro de la misma batería, y por tanto, cuando se hayan consumido los reactantes químicos estará descargada y no producirá energía eléctrica. En una batería de acumuladores, los reactantes se regeneran por recargas, lo cual supone introducir energía en la batería mediante una fuente externa. En cambio las pilas de combustible se alimentan externa y continuamente y la energía se genera en el interior.

Es importante saber que la pila de combustible no está cargada con hidrógeno sino que el suministro de combustible es externo, por lo que mientras tenga combustible dará energía al usuario. En cambio en las baterías, como su máxima energía disponible depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados, requiere un tiempo de recarga.

En conclusión, se puede decir que la batería convencional almacena energía y las pilas de combustible convierten energía con lo cual producirá energía sin interrupciones siempre que se le suministre combustible y oxidante.

3.3 Historia de las pilas de combustible

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

Ya en 1838, Christian Friederich Schoenbein, catedrático en la Universidad de Basilea, envió a Michael Faraday una carta en la cual mencionaba experimentos en los cuales habían descubierto que un electrólito ácido era capaz de generar corriente eléctrica a partir de hidrógeno y oxígeno o clorina sin que los electrodos de platino sufriesen cambios químicos.

A pesar de esto, el origen de las celdas de combustible deben su origen a los experimentos y estudios el cual llevados a cabo por el abogado inglés William (más tarde sería sir William) Grove en 1843, el cual las llamó *Grove cell*. Grove se dio cuenta que lo que había descubierto Schoenbein era el proceso inverso de la electrólisis del agua y que, por tanto, era un generador electroquímico continuo.

El experimento de Grove consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas. Estas celdas constaban de un electrodo de platino inmerso en ácido nítrico y otro electrodo de zinc inmerso en sulfato de zinc. Este primer dispositivo generaba 12 amperios de corriente a 8 voltios y es la llamada "Grove cell". En la siguiente imagen se puede observar un esquema de la "Grove cell":

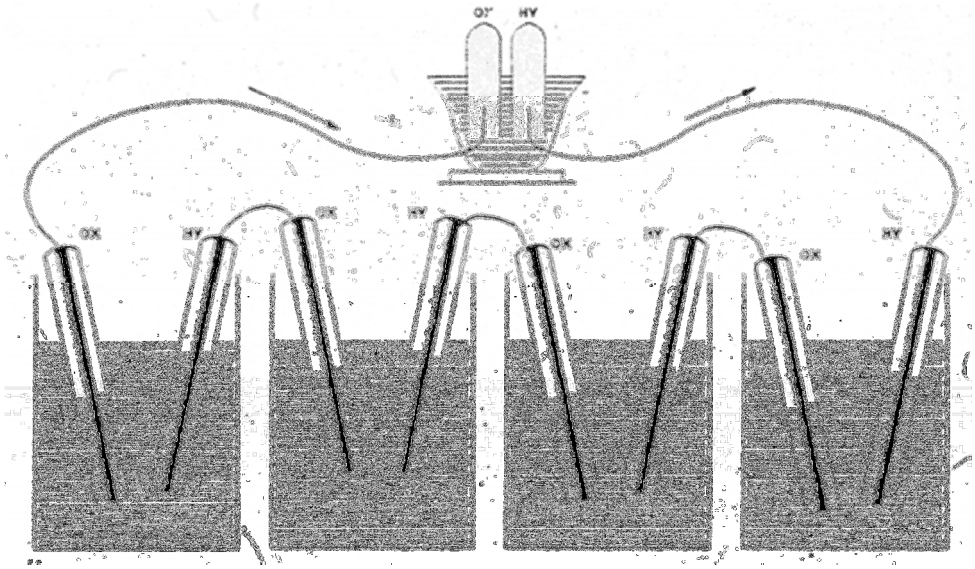

Figura 7. Esquema del experimento de Grove – Fuente: ABS. What happened to fuel cells (on ships)?

Luego creó una celda compuesta por dos electrodos formados por láminas finas de platino, uno con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por un electrólito que consistía en una disolución de ácido sulfúrico. Con esto comprobó que la reacción de oxidación en el electrodo negativo combinada con la reducción del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica que se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno a la vez. Para probar esto combino unas cincuenta celdas de estas, que fue lo que llamó "batería de gas".

Ya en el año 1889 los químicos británicos Ludwing Mond y Charles Langer ampliaron los trabajos de Grove tratando de construir el primer dispositivo práctico de la batería de gas utilizando aire y gas de carbón industrial. Llamaron al dispositivo como "fuel cell" o pila de combustible en español, nombre que finalmente adoptó.

Francis T. Bacon fue el primero en desarrollar un dispositivo de celdas de combustible con éxito en el año 1932. Bacon consiguió abaratar la pila de combustible sustituyendo los electrodos de platino por electrodos de níquel y usando un electrólito de potasio cáustico en vez de ácido sulfúrico. Pero no fue hasta el año 1959 que Bacon junto con sus compañeros demostraron por primera vez un dispositivo útil de 5 kW. Este retardo desde que desarrolló el primer dispositivo hasta que fue demostrado con un dispositivo útil es una indicación de la dificultad de progreso en este campo.

A pesar de los descubrimientos hechos hasta el momento, no fue hasta el año 1960 que las pilas de combustible encontraron una utilidad en el campo práctico, cuando la NASA las empleo en las misiones Apolo y Géminis para proveer electricidad y agua a las naves espaciales.

Otro episodio que incentivo la investigación y el desarrollo de las pilas de combustible fue la primera crisis del petróleo, que empezó en 1973.

En esta década de los setenta, debido a la preocupación por la escasez de energía y el elevado precio del petróleo, desde muchos gobiernos y grandes empresas se impulsaron muchos proyectos de investigación con el fin de encontrar formas más eficientes de producir energía. Eso supuso grandes avances, en especial de la tecnología PAFC (será comentada más adelante). Hubo avances significativos en grandes estaciones de generación de energía con esta tecnología, como una unidad capaz de generar 1 MW. La tecnología MCFC también tubo avances relevantes gracias a la financiación de las compañías eléctricas y los militares estadounidenses, como por ejemplo en el reformado de gas natural para obtener hidrógeno. El uso de grandes infraestructuras para el reformado del gas natural fue un factor clave en el desarrollo de pilas de combustible para grandes plantas estacionarias de generación de energía.

Ya en los años ochenta se investigó y desarrollo sobre el uso de las pilas de combustible en el campo de los transportes. La marina norteamericana (US Navy) estudió como se podían usar las pilas de combustible en sus submarinos ya que ofrecían numerosas ventajas; no había emisiones y eran prácticamente silenciosas.

En la década de los noventa se centró la atención a las tecnologías PEMFC y SOFC para pequeñas aplicaciones, ya que ofrecían una pronta posibilidad comercial debido al coste más bajo por unidad y un mayor número posible de mercados potenciales.

También fue impulsado el desarrollo de las PEMFC para la automoción, debido a las políticas gubernamentales a favor del transporte limpio. Esto hizo que grandes compañías de coche como General Motors o Toyota contribuyeran a la investigación.

Otra de las tecnologías que se desarrollo fue la DMFC ya que las PEMFC fueron adaptadas para funcionar directamente con metanol, en especial para dispositivos portátiles. Las primeras aplicaciones fueron en dispositivos como ordenadores portátiles o teléfonos móviles.

En la última década, a partir del año 2000, ha incrementado la preocupación por parte de gobiernos, empresas o consumidores por la seguridad energética, la eficiencia energética y las emisiones de gases de efecto invernadero. Esto se ha visto reflejado en un aumento de los fondos destinados a investigación y desarrollo de nuevas tecnologías como las pilas de combustible.

Muestra de ello es el proyecto HyFleet/CUTE en Europa, China y Australia, que ha puesto decenas de buses en funcionamiento en distintas ciudades. Los buses son una aplicación muy prometedora en este campo de las pilas de combustible debido a que tienen una alta eficiencia, cero emisiones y al tener una ruta establecida, se puede rellenar sus depósitos con hidrógeno regularmente en sus bases.

Pero no se puede decir que empieza la comercialización de las pilas de combustible hasta el año 2007, cuando se empezaron a vender una variedad de aplicaciones debido a que se fueron adaptando a las normas y estándares de cada mercado. Se debe en gran parte a que las tecnologías PEMFC y DMFC fueron muy vendidas como unidad auxiliar de energía, como por ejemplo en embarcaciones o auto caravanas. También se empezaron a vender cantidad de pilas de combustibles micro en aplicaciones móviles como juguetes. La demanda militar fue también grande ya que los soldados no tenían que llevar pesadas baterías para los equipos de comunicación y/o vigilancia.

El sector estacionario se vio beneficiado por los programas sobre sistemas de energía de reserva que realizan los Estados Unidos, y es que en situaciones de emergencia u operaciones de rescate se necesita un sistema de energía fiable para las telecomunicaciones. El huracán Katrina mostró la insuficiencia de los generadores diésel ya que muchos se quedaron sin combustible con lo cual se alteró la red de telecomunicaciones y se complicó la labor de rescate.

Otro factor que favorece el crecimiento de esta tecnología es la necesidad energética de países en desarrollo. A finales de la década del 2000 se empezaron a vender PEMFC, ya sean alimentadas con hidrógeno o gas natural, para proporcionar energía, en algunos casos como fuente de energía principal y en otros de reserva, a las antenas de telefonía móvil de India y el este de África. En estos países cada vez hay más teléfonos móviles y más demanda energética, y la red de energía no puede soportar este ritmo de nuevas demandas. Por tanto, las pilas de combustible se plantean como una solución a este problema.

En el sector del transporte, los coches que funcionan con pila de combustible actualmente solo se pueden encontrar en alquiler, pero los fabricantes ya hace tiempo que están ganando experiencia y se prevé un lanzamiento comercial en el año 2015. En cambio, los autobuses con pilas de combustible ya se están vendiendo desde hace unos años y, aunque su coste sea casi cinco veces superior a uno diésel y se requiera de la infraestructura de hidrógeno para llenar el depósito, ya se están utilizando en diferentes ciudades debido al beneficio ambiental. Son grandes ciudades con elevados niveles de contaminación con lo cual estos autobuses suponen un pequeño paso en la reducción de la contaminación.

A finales de la década de los 2000 llego la gran recesión económica mundial, que perjudico a determinadas compañías de pilas de combustible. Empezaron más restricciones en la financiación proveniente de los gobiernos, muchas empresas disponen de menos crédito y sin contar la poca rentabilidad de empresas que se dedicaban aún a I+D+i. Sin embargo, otras empresas encontraron en

esta crisis económica ayuda para orientarse comercialmente y aprovechar para desarrollar sus competencias más fuertes, es decir, una mayor especialización.

Algunos gobiernos ven esta tecnología como una oportunidad de crecimiento económica en un futuro y de crear empleo, por eso han invertido más recursos en su desarrollo. Diferentes países tratan de enfocar su economía hacia la fabricación de tecnologías de alto valor y sobretodo ambientales, es decir, respetuosas con el medio ambiente. Esto significa que las pilas de combustibles podrían entrar un periodo de crecimiento sostenible.

El éxito de recientes aplicaciones con pilas de combustible ha hecho que se postule como una solución viable para producir energía en diferentes segmentos del mercado, ya sean sistemas auxiliares de energía o para alimentar vehículos aéreos sin tripulación.

3.4 Ventajas e inconvenientes de las pilas de combustible

Se genera la corriente eléctrica por una oxidación directa de combustible, sin procesos de combustión. Al no haber combustión ni transmisión de la energía en forma de calor permite, teóricamente, sobrepasar la máxima eficiencia posible para máquinas térmicas. En la práctica se consiguen eficiencias muy altas, del 50% o incluso más.

Las pilas de combustible reaccionan rápido frente a una demanda eléctrica, en el rango de décimas de segundo, aunque no tanto como los acumuladores electroquímicos que están en el rango de milisegundos. Las pilas de baja temperatura, que más adelante se verán, necesitan muy pocos segundos para arrancar desde paro. Las de alta temperatura, en cambio, sólo pueden arrancar desde cero con procesos muy lentos que pueden llegar a durar varios días. Y también hay incluso pilas que no deben pararse nunca.

Al carecer de partes móviles su funcionamiento es completamente silencioso. En las máquinas térmicas un fluido genera trabajo mecánico, lo cual es más ruidoso. Pero las pilas de combustible necesitan sistemas adicionales para poder funcionar como son la alimentación del combustible, la refrigeración y la alimentación del aire. Para este último caso se suele utilizar un compresor de aire que si gira a altas revoluciones puede producir cierto ruido.

La pila de combustible es un dispositivo de conversión de energía que tiene la capacidad de producir energía eléctrica mientras se suministre combustible y oxidante a los electrodos. Con eso se evita la necesidad de recargas como sucede en las baterías aunque se requiere suministro externo de combustible, que en el caso del hidrógeno suele ser costoso.

Las pilas, como anteriormente se ha comentado, están compuestas de celdas iguales concatenadas y, por tanto, pueden dimensionarse para lograr el voltaje que se necesite. También la corriente depende del área de la celda, de manera que seleccionando el tamaño de la celda y apilando celdas se puede lograr la potencia requerida. Pueden generarse potencias entre mW y MW, aunque las grandes potencias (superiores a la decena de kW) están muy desfavorecidas por los altos costes de las pilas.

Como ventaja también se puede destacar que para su funcionamiento se pueden usar distintos combustibles. Ha de ser una sustancia capaz de oxidación química y que pueda ser suministrada continuamente como un fluido. Igualmente, el oxidante puede ser cualquier fluido que pueda ser reducido con un caudal suficiente.

Uno de los preferidos es el hidrógeno gaseoso debido a su alta reactividad cuando se usan los catalizadores adecuados. Pero en muchos tipos de pila la calidad del hidrógeno que se debe suministrar es muy exigente, de forma que el pre tratamiento del combustible se complica y encarece.

El oxidante más común es el oxígeno gaseoso, disponible en el aire de forma rápida y económicamente. Incluso es fácilmente almacenable para aplicaciones espaciales.

Además, mientras se alimente con hidrógeno la única emisión posible de la pila es agua, ya sea en forma de vapor o condensada como líquido. Como no hay combustión no se producen óxidos de nitrógeno.

Pero si se alimenta con algún combustible que tenga carbono como metanol, gas natural o diésel se va a generar CO_2 en el proceso del tratamiento del combustible, que se va a emitir a la atmósfera.

Actualmente las pilas tienen una durabilidad superior a las 4000 horas de funcionamiento continuo. Se conocen durabilidades mucho mayores, del orden de las 10000 horas de funcionamiento, pero aún no se llega a la vida requerida para determinadas aplicaciones.

La vida de las celdas de combustible se ve limitada por la degradación, la corrosión o fallos en los componentes, aunque como aún está en desarrollo se está mejorando constantemente.

No se conoce muy bien su comportamiento en situaciones de carga variable y muchos arranques y paradas.

Una de las principales desventajas que tienen por el momento las pilas de combustible es que son equipos muy caros en comparación con otras tecnologías como los motores de combustión o las baterías convencionales. Los motores de combustión están al orden de los 50-100€/kW mientras que el coste de las pilas está alrededor de los 6000€/kW. En muchos casos se debe analizar el coste global de la disponibilidad de la energía, ya que puede ser que acabe siendo un ahorro a la larga. Por ejemplo, no

sería lo mismo tener tres baterías e ir cargándolas debido a la necesidad de su uso continuo, que disponer de una sola pila de combustible.

El elevado coste de las pilas de combustible es debido en gran parte a los materiales utilizados, a la cantidad de desarrollo que han requerido recientemente ya que se ha necesitado alta tecnología, a las soluciones no optimizadas, por ejemplo sobredimensionamiento de materiales o redundancias, y el factor más importante es que aún no se producen en serie, sino que se trabaja sobre pedido. Además la mayoría de los fabricantes montan las pilas manualmente.

Para favorecer el desarrollo de reacciones electroquímicas los electrodos incorporan catalizadores. Pero estos catalizadores no pueden entrar en contacto con los llamados venenos catalíticos, como el monóxido de azufre o los compuestos de azufre ya que esto provoca su desactivación irreversible. Por tanto hay que trabajar para sustituir estos catalizadores por otros materiales más resistentes.

Si se comparan las pilas de combustible con las máquinas térmicas se puede decir que las pilas tienen una mayor eficiencia energética, producen menos ruido, no producen emisiones, tienen una respuesta rápida y otro hecho que ofrece ventaja es la modularidad.

En cambio, tienen una menor durabilidad y un precio más elevado.

Si se comparan con los acumuladores electroquímicos, la ventaja que ofrecen las pilas de combustible es un funcionamiento continuo sin recargas, pero tienen una menor eficiencia energética, una respuesta menos rápida y un mayor precio.

3.5 La necesidad de las pilas de combustible

Las pilas de combustible son una tecnología energética con un campo de aplicación muy elevado y con grandes expectativas de futuro. Sus propiedades hacen que sea una atractiva tecnología, sobre todo cuando se comparan con otros métodos convencionales.

Ofrecen una alta eficiencia, muy superior a la de los actuales motores de combustión interna con lo cual se posicionan como un potencial sustituto de ellos. A más a más, como tiene una eficiencia tan alta como la de centrales térmicas se pueden emplear como sistemas de generación descentralizados.

El uso de pilas de combustible puede ser una estrategia política ya que el hidrógeno necesario se puede obtener de fuentes como la energía renovable, la energía nuclear o el carbón, con lo cual se reduce la dependencia del petróleo y el gas natural. Todo este proceso se tendría que acompañar con el desarrollo de las infraestructuras necesarias para la producción y distribución de hidrógeno, lo que sería la llamada economía del hidrógeno (2.1).

El objetivo debe ser llegar a un ciclo donde solo se utilice agua y energías renovables para la producción del hidrógeno y establecer así una especie de bucle.

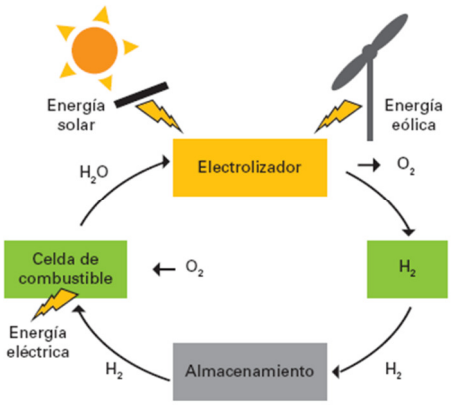

Figura 8. Esquema del ciclo del agua en la generación de energía eléctrica utilizando hidrógeno producido por electrólisis usando energías renovables – Fuente: Hidrógeno y celdas de combustible, sueños y realidades [15]

Las emisiones de las pilas de combustible son muy bajas o incluso pueden ser cero si se producen mediante energías renovables o energía nuclear, ya que solo se genera calor y agua. Esta característica las hace ideales para el uso en espacios cerrados como puede ser un submarino. Se debe seguir desarrollando en este campo ya que actualmente se utiliza mayoritariamente el reformado por vapor de hidrocarburos (gas natural) que hace que existan emisiones de dióxido de carbono, aunque muy inferiores a las producidas por combustión.

También se puede decir que son sistemas simples, compuestos por elementos repetitivos y no tienen partes móviles. Por eso se calcula que a la larga podrán ser producidas de forma masiva con unos costes iguales o menores que las actuales tecnologías de conversión de energía. La investigación se centra en sustituir los materiales costosos como materiales nobles o las membranas poliméricas.

Al no tener partes móviles las pilas de combustible pueden llegar a tener una vida útil muy larga.

Otra característica que las hace interesante es la posibilidad de aumentar la potencia aumentando el número de celdas, ya que es modular. Eso significa que su producción en grandes cantidades puede ser menos costosa que grandes centrales térmicas y, a parte, no tienen por qué ser un sistema de generación centralizado como las centrales.

Otra de las ventajas que se ha comentado en el apartado anterior es que son silenciosas, con lo cual se elimina una gran cantidad de contaminación acústica presente sobre todo en las ciudades.

3.6 Tipos de pilas de combustible

Se pueden encontrar distintos tipos de pilas clasificadas según el electrólito usado. Cada tipo de celda tendrá sus propias características funcionales, ofreciendo cada una ventajas para un tipo de aplicación u otra. Esto hace que las pilas de combustible sea una tecnología muy versátil. Su rango de aplicación es mucho más amplio que cualquier otra tecnología ya que se puede usar desde pequeñas aplicaciones como móviles hasta grandes plantas de generación, pasando por vehículos o para generar corriente en una casa.

Los tipos de pilas de combustible más usuales son los siguientes:

- Celda de membrana polimérica (PEMFC)
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- Celda de combustible alcalina (AFC)
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)
- Celda de uso directo de metanol (DMFC). Es la única que no se clasifica según su electrólito sino según el tipo de fuel.

Es muy importante la temperatura de operación ya que pueden determinar el tipo de combustible que se puede utilizar en una celda. En las celdas de baja temperatura, como son las PEMFC, las AFC y las PAFC con electrólitos acuosos quedan limitadas en la mayoría de aplicaciones a utilizar hidrógeno únicamente como combustible. En cambio en las celdas de alta temperatura, las dos restantes (MCFC y SOFC) se puede usar CO o CH_4 ya que la cinética de las reacciones electródicas es más rápida y que a altas temperaturas no requieren una alta actividad catalítica.

3.6.1 De membrana polimérica (PEMFC)

Este tipo de celda también es comúnmente llamada celda de combustible de membrana de intercambio de protones.

En este caso el ánodo y el cátodo están separados por un electrólito sólido, una membrana de intercambio iónico. Suele ser un polímero de ácido sulfónico fluorado u otros polímeros similares.

Se utilizan electrodos porosos de carbono de difusión de gases, formados por una capa de platino, el catalizador, sobre una tela o papel de carbono poroso impermeabilizada con ciertos materiales, de aquí que sean electrodos porosos de carbono.

El hidrógeno se introduce en el ánodo y es disociado en protones y neutrones gracias al catalizador;

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \quad \textbf{3.4}$$

A través de la membrana pasan los protones que se han generado hasta el cátodo, donde es suministrada la corriente de oxígeno y se genera agua como residuo. En cambio, los electrones no pueden pasar a través de la membrana y son obligados a pasar por el circuito externo hasta el cátodo, generando la corriente eléctrica que finalmente proporciona la pila.

La reacción en el cátodo es la siguiente:

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad \textbf{3.5}$$

Y la reacción global de la celda es la que sigue a continuación:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + energía \quad \textbf{3.6}$$

No requieren el uso de fluidos corrosivos, como se verá en otras pilas, y solo necesitan hidrógeno, oxígeno y agua. Como el único fluido es el agua son mínimos los problemas de corrosión. Es muy importante la correcta gestión del agua en la membrana y es que afecta en que el funcionamiento sea eficiente. Es vital que el agua que se obtiene como subproducto no se evapore más rápido de lo que es producida por la membrana ya que dicha membrana debe mantenerse hidratada.

Generalmente la temperatura de operación no es superior a los 80°C debido a la limitación que impone el polímero. Esto permite que arranquen rápidamente porque necesitan menos tiempo de calentamiento. También comporta un menor desgaste entre los componentes del sistema y, por tanto, aumenta su durabilidad. Al arrancarse rápidamente resultan muy adecuadas para vehículos.

Al trabajar a temperaturas relativamente bajas se necesitan cargas catalíticas muy altas lo cual encarece mucho el sistema, ya que como se ha comentado se utiliza platino en el catalizador. La principal desventaja que tiene este catalizador, a parte del precio, es que es extremadamente sensible a la contaminación por CO y por tanto, el contenido en CO del gas combustible debe ser limitado a una pocas ppm mediante un reactor adicional. Cabe decir que se está investigando como sustituir estos catalizadores por otros que presenten más resistencia a la contaminación por CO. Una opción sería poder trabajar a mayor temperatura, por encima de los 150°C para poder utilizar hidrógeno de menor pureza. A menos de 150°C el CO se une con el platino muy fuertemente de manera que ocupa lugares a los que no puede acceder el hidrógeno. También se están probando catalizadores compuestos por platino y rutenio, que resisten mejor la contaminación.

Otra desventaja que presenta este tipo de pilas es que no se puede aprovechar el calor residual para cogeneración o cualquier otro uso energético útil.

Se utilizan placas bipolares para unir el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente. También deben distribuir uniformemente los gases reactivos sobre la superficie del ánodo y el oxígeno del aire sobre el cátodo. Puede ser que estas placas necesiten llevar un líquido refrigerante, siempre que se lleve por separado de los otros gases reactivos.

A continuación se ve un esquema gráfico con el fin de poder ver claramente la estructura de la pila PEM con los respectivos electrodos, la membrana y las placas bipolares. En la imagen se indica que los colores que aparecen en el esquema no son los reales de una pila de este tipo.

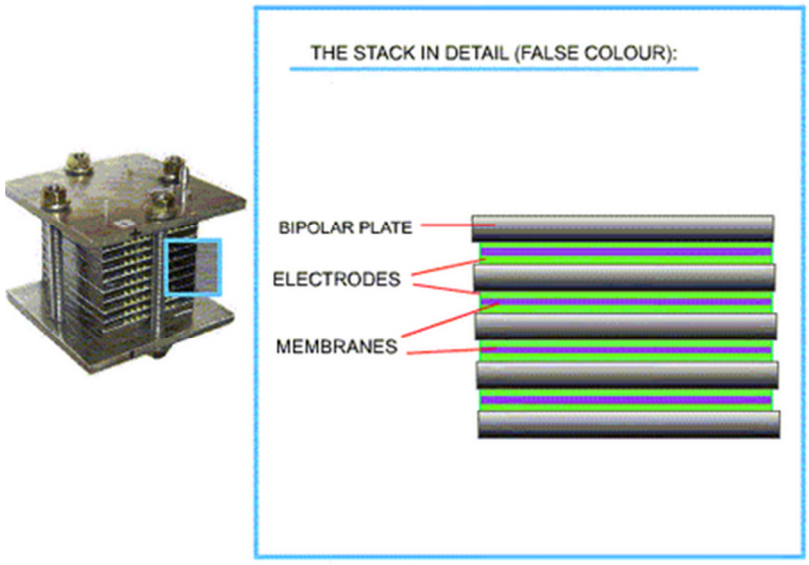

Figura 9. Estructura de una pila de combustible PEM – Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge)

3.6.2 De ácido fosfórico (PAFC)

El electrólito es ácido fosfórico líquido concentrado al 100%, los electrodos son de carbono poroso que contienen un catalizador de platino. Para contener el ácido se usa universalmente una matriz de carburo de silicio (SiC).

Opera a una temperatura entre 150°C y 220°C ya que a temperaturas más bajas el ácido fosfórico es un mal conductor iónico, y además sería muy grave el envenenamiento por CO del electrocatalizador de platino en el ánodo.

Por eso, una de sus ventajas es que es más resistente a la contaminación por CO. Tolera una concentración de CO de alrededor del 1,5%.

Tiene la desventaja de tener menos eficiencia que otros tipos de pila, como la PEMFC, para la producción de electricidad. Aunque como opera a temperatura bastante alta, el agua expulsada se puede convertir en vapor y utilizarlo para la cogeneración se puede llegar a eficiencias del 80%.

Otras desventajas pueden ser el gran tamaño, otros tipos de pilas ofrecen más potencia a mismo tamaño, y la dificultad en la puesta en marcha, ya que el ácido fosfórico está en estado sólido por debajo de los 40°C.

Se utilizan básicamente para generadores de energía estacionarios con una potencia de entre 100 y 400 kW, y también pueden encontrarse en vehículos de gran tamaño como autobuses.

La mayoría de pilas vendidas antes del año 2001 eran de este tipo.

3.6.3 Alcalina (AFC)

Estas fueron de las primeras tecnologías en pilas de combustible que se desarrollaron. Fueron originalmente empleadas por la NASA para un programa espacial con el fin de producir electricidad y agua a bordo de una nave espacial.

Presentan un magnífico funcionamiento con hidrógeno y oxígeno en comparación con otras celdas debido a la alta velocidad a la que las reacciones químicas tienen lugar y su flexibilidad para usar un amplio rango de electrocatalizadores, característica que ofrece una gran flexibilidad. Por eso son generalmente alimentadas con hidrógeno puro. Esta elevada velocidad de las reacciones proporciona conversiones de fuel a electricidad muy eficientes, que en algunas aplicaciones pueden llegar hasta un 60%.

Utilizan un electrólito alcalino como puede ser hidróxido de potasio en agua (KOH). Las primeras pilas alcalinas operaban a una temperatura de entre 100°C y 250°C, pero actualmente la temperatura típica de funcionamiento está alrededor de los 70°C.

El níquel es el material más usado en los electrodos, aunque también se puede usar plata, óxidos metálicos, espinela o metales nobles.

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

Reacción:

$$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^- \quad \textbf{3.7}$$

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

Reacción:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad \textbf{3.8}$$

Como inconveniente se puede destacar que el aporte de combustible se limita a componentes no reactivos. Tanto el hidrógeno como el oxígeno deben ser de elevada pureza ya que el electrolito es muy sensible a la contaminación por CO y CO_2. El CO_2 reaccionaría con el KOH para formar K_2CO_3, carbonato potásico, que no es soluble y precipita, alterando de este modo el electrolito y reduciendo la eficiencia de la pila. Incluso se debe considerar una pequeña cantidad de CO_2 en el aire ante una degradación a largo plazo, por lo que usualmente se destina esta tecnología a aplicaciones espaciales. Actualmente está bastante en desuso, lo cual también es debido a que tiene una vida útil bastante corta.

3.6.4 De carbonato fundido (MCFC)

Las pilas de combustible de carbonato fundido utilizan como electrólito una sal de carbonato fundido en suspensión en una matriz cerámica porosa de óxido de litio-aluminio ($LiAlO_2$). Las sales más usadas incluyen carbonato de potasio y carbonato de sodio.

El ánodo está generalmente formado por polvo de níquel sinterizado y en el cátodo el material más común es el óxido de níquel.

El ánodo es alimentado con hidrógeno y monóxido de carbono, que reaccionan con los iones carbonato del electrolito formándose una mezcla de dióxido de carbono, agua y electrones.

Reacciones:

$$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^- \quad \textbf{3.9}$$

$$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^- \quad \textbf{3.10}$$

Los electrones son dirigidos por el circuito externo hasta el cátodo generando una corriente eléctrica. El dióxido de carbono, en cambio, es dirigido mediante un conducto auxiliar al cátodo donde reacciona con el oxígeno para obtener iones carbonato de nuevo.

Reacción:

$$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-} \qquad \textbf{3.11}$$

Operan a alta temperatura, alrededor de los 650°C, ya que durante el proceso se genera energía térmica. La alta temperatura conlleva numerosos beneficios.

- La temperatura de funcionamiento alta mejora la cinética de la reacción y, por tanto, no hace falta un catalizador de metal noble para impulsarlas. Se suele usar un catalizador de níquel.
- La celda no es tan propensa a la contaminación por CO como las celdas de baja temperatura. Eso comporta que se puedan utilizar una gran variedad de combustibles como metano, gas natural o gas derivado del carbón del combustible, lo cual evita la necesidad de reformadores externos.
- Se puede aprovechar el calor residual para cogeneración, para impulsar una turbina de gas o producir vapor de alta presión para la turbina de vapor, ya que se tiene suficiente temperatura.

Este tipo de pilas también presentan algunos inconvenientes. Las desventajas surgen del uso de un electrolito líquido en lugar de uno sólido y de la necesidad de inyectar dióxido de carbono al cátodo ya que los iones de carbonato son consumidos en las reacciones producidas en el ánodo. Puede haber problemas debido a la corrosión a alta temperatura o a la naturaleza corrosiva del electrolito líquido, aunque actualmente ya se controlan estos problemas de manera que se puede conseguir una vida útil aceptable.

Las altas temperaturas provocan problemas en los materiales, en especial de estabilidad mecánica lo cual afecta a la vida.

Se utilizan para la generación estacionaria de energía a gran escala. La mayoría de plantas de generación de energía con pilas de combustible con capacidad para megavatios utilizan este tipo de pilas. También se utilizan para plantas de generación combinada de calor y electricidad (cogeneración). Las pilas de combustible de carbonato fundido pueden llegar a funcionar con una eficiencia del 60% y a más del 80% con cogeneración.

3.6.5 De óxido sólido (SOFC)

Utilizan un electrólito cerámico sólido, como puede ser zirconia estabilizada con itrio, que es una cerámica basada en óxido de circonio, en la cual su particular estructura cristalina de óxido de circonio se vuelve estable a temperatura ambiente por la adición de óxido de itrio.

Los electrodos tienen que cumplir con ciertas propiedades para un buen funcionamiento de la pila de combustible. Deben tener una gran superficie, una alta conductividad eléctrica, una elevada actividad catalítica y deben ser compatibles e interconectar con el electrólito.

Debido a la alta temperatura de funcionamiento de estas pilas se pueden usar catalizadores más económicos, ya que no tiene que ser platino.

La eficiencia de la pila depende en gran mesura de la reacción de oxidación, por tanto, es de gran importancia el material del cátodo. No es posible utilizar metales básicos debido a que se opera en un entorno muy oxidante y no hay otra solución que encontrar un compromiso. Un nuevo material, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM), cumple con las propiedades adecuadas y ya que las temperaturas de trabajo están actualmente por debajo de los 1000ºC se puede mezclar este material con la zirconia estabilizada con itrio (YSZ) al 50/50 para formar la primera superficie del electrolito.

En el ánodo se utiliza níquel porque es barato y tiene un gran rendimiento. Presenta serias desventajas debido a la adherencia y a los diferentes coeficientes de expansión, ya que se despega fácilmente del electrólito a no ser que se mezcle con óxido de circonio, creando un cermet[9].

La alimentación consta de hidrógeno y monóxido de carbono, que reaccionan en el ánodo con los iones oxígeno del electrolito. El resultado es agua, dióxido de carbono y electrones, haciendo pasar estos últimos por un circuito externo hasta el cátodo generando una corriente eléctrica.

Reacciones:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \qquad \textbf{3.12}$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \qquad \textbf{3.13}$$

Los electrones reaccionan en el cátodo con el oxígeno del aire y se vuelven a formar los iones oxígeno que retornan al electrolito.

[9] Ver en vocabulario (6)

Reacción:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \qquad \textbf{3.14}$$

Este tipo de pilas de combustible son las que trabajan a mayor temperatura, entre 800ºC y 1000ºC.

El hecho de operar a tan alta temperatura presenta algunas ventajas. Los hidrocarburos de bajo peso molecular pueden ser reformados dentro de la misma pila y se evita la necesidad de reformadores externos de combustible, lo cual significa que se pueden utilizar una variedad de hidrocarburos. También hace que sean relativamente resistentes a una pequeña cantidad de azufre. Otra ventaja de la alta temperatura, como ya se ha comentado en otros tipos de pilas, es que mejora la cinética de las reacciones eliminando la necesidad de un catalizador de metal, como se ha comentado anteriormente.

Hay otras ventajas debido al uso de un electrólito sólido y no líquido, se evita la corrosión y también impide el paso directo del gas de un electrodo a otro.

Las desventajas que se presentan por operar a tan alta temperatura son varias. Tardan más tiempo en ponerse en marcha y alcanzar la temperatura de trabajo. Este problema puede ser resuelto en aplicaciones móviles mediante el uso de supercondensadores en los primeros minutos de funcionamiento. Los materiales deben ser resistentes al calor y robustos, lo cual provoca serias restricciones para la selección de los materiales.

Al ser el electrólito sólido existen tres diferentes configuraciones para este tipo de celdas, la plana, la tubular y la monolítica. Las más extendidas son la plana y la tubular. En el diseño plano, los componentes se ensamblan de forma apilada, con el aire y el combustible fluyendo a través de unas ranuras hechas en el ánodo y en cátodo. En cambio, en el diseño tubular los componentes se ensamblan en la forma de un tubo hueco, la celda está construida en capas alrededor de un cátodo tubular, por tanto, el aire fluye a través de los tubos y el combustible por el exterior.

Este concepto se verá más claro con la siguiente representación:

<u>Diseño plano</u>

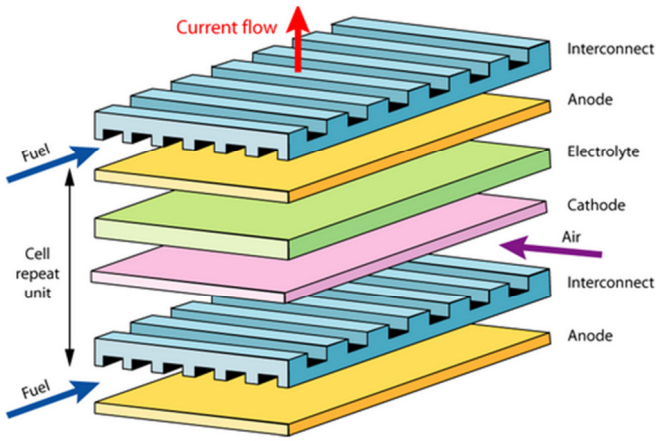

Figura 10. Configuración plana de la celda de combustible SOFC – Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge)

Diseño tubular

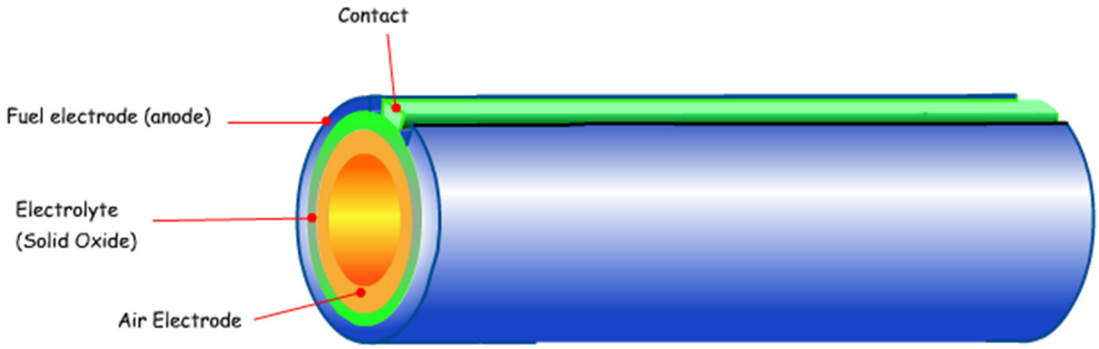

Figura 11. Configuración tubular de la celda de combustible SOFC - Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge)

Las SOFC pueden llegar a tener eficiencias de más del 60%, y si se aprovecha el calor puede llegar a ser superior al 80%.

El uso más extendido de las SOFC es en grandes plantas de generación de electricidad, de varios cientos de kW. También se han usado en el campo de los vehículos, por ejemplo BMW la ha utilizado en un coche que tanto puede funcionar con hidrógeno que con gasolina sin plomo.

Actualmente se está investigando sobre las SOFC con el fin de reducir la temperatura de funcionamiento y poder utilizar este tipo de pilas en el campo de los transportes.

3.6.6 De uso directo de metanol (DMFC)

La aparición de las DMFC es relativamente reciente ya que fue inventada y desarrollada en los años 90 por investigadores de diversas instituciones de los Estados Unidos, incluyendo la NASA.

Este tipo de pilas de asemejan a las PEMFC ya que también utilizan como electrólito una membrana polimérica, por tanto, usan un electrólito sólido. Su rango de temperatura de trabajo está entre los 50ºC y los 120ºC. Sin embargo, el catalizador sobre el ánodo es capaz de extraer el hidrógeno del metanol líquido, eliminando la necesidad del reformador externo de combustible. Entonces, se puede utilizar metanol puro como combustible.

El catalizador suele estar formado por platino y rutenio en el ánodo. El rutenio se añade para prevenir la contaminación por monóxido de carbono durante la reacción.

En el ánodo se consume agua que al reaccionar con el metanol produce dióxido de carbono, protones y electrones. Por tanto, también se debe suministrar agua al ánodo, que como se verá puede ser obtenida del cátodo, dónde como resultado de la reducción se produce agua. Los protones pasan a través de la membrana de intercambio de protones hacia el cátodo y los electrones, como se ha visto en el resto de pilas, son transportados al cátodo mediante un circuito externo generando una corriente eléctrica.

Reacción ánodo:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2 \qquad \textbf{3.15}$$

En el caso del cátodo el catalizador más usado es el de platino y carbono aunque se sigue investigando para encontrar nuevos catalizadores más económicos y más activos. En el cátodo se sigue el mismo proceso que en una celda de combustible PEM, por tanto:

Reacción cátodo:

$$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O \qquad \textbf{3.16}$$

Y la reacción global de la pila es la siguiente:

$$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \textbf{3.17}$$

En el ánodo la solución de metanol debe ser débil, ya que el metanol en altas concentraciones tiende a difundirse a través de la membrana hacia el cátodo donde la concentración es aproximadamente cero porque es consumido rápidamente por el oxígeno. La solución a este efecto, llamado "crossover", son las concentraciones bajas, pero eso limita mucho la corriente máxima que se puede alcanzar.

En la práctica se hace pasar la solución por el ánodo, vuelve a salir y se añade metanol y vuelve a entrar al ánodo. Es decir, se crea un bucle donde la solución de metanol va entrando y saliendo del ánodo.

Otro suceso relevante es la pérdida del circuito que alimenta el ánodo, debido a que los protones que se forman en el ánodo arrastran una serie de moléculas de agua al cátodo, a través de la membrana. Depende de la temperatura y del tipo de membrana si se lleva más o menos moléculas.

El uso de metanol como fuel ofrece varias ventajas. Es barato y además tiene una densidad energética relativamente alta, mayor que la del hidrógeno aunque menor que la gasolina. Puede ser transportado y almacenado con facilidad. Se puede suministrar metanol a la pila mediante un depósito líquido que se puede ir rellenando o mediante unos cartuchos que se pueden sustituir rápidamente cuando se agotan.

Suelen ser utilizadas en pequeñas aplicaciones como teléfonos móviles, ordenadores portátiles o como baterías para otras aplicaciones electrónicas. Otras aplicaciones no tan pequeñas podrían ser la alimentación de la electrónica de barcos, en generadores para camping o incluso en carretillas elevadoras, donde se está vendiendo bastante debido a que se elimina la necesidad de cargar las baterías de las carretillas durante horas, con unos pocos minutos llenas el depósito de metanol.

3.6.7 Comparativa

En las celdas de combustible de baja temperatura (PEMFC, AFC, PAFC) los mejores portadores de carga en el electrólito son los protones o los iones hidroxilos, mientras que en las celdas de alta temperatura, MCFC Y SOFC, los iones carbonato y los iones oxígeno son los portadores de carga respectivamente.

Para pequeñas aplicaciones móviles como cargadores de baterías o generadores portátiles para militares se usan las PEMFC o las DMFC. Ya se están desarrollando una gran cantidad de pequeñas aplicaciones con estos tipos de pilas y van llegando al mercado aplicaciones como por ejemplo

cargadores de teléfonos móviles, suministro de energía para la iluminación de la alfombra roja en premios de cine y música y en la lanzadera de la NASA.

Otra aplicación que usa estos dos tipos de pila son las carretillas elevadoras, mayoritariamente en Estados Unidos, donde en muchos almacenes tienen una estación para recargar hidrógeno y de esta manera siempre pueden tener las carretillas disponibles.

En el sector de los transportes la pila más usada es la tipo PEM, ya sea en coches, buses o como generador en las autocaravanas.

Para las grandes aplicaciones estacionarias, en cambio, se utilizan más las pilas de combustible de alta temperatura, como las MCFC, PAFC, SOFC y a veces incluso las PEMFC. Estamos hablando de sistemas desde 100 kW hasta 5 MW. Estas pilas se pueden instalar como parte de la red eléctrica o en paralelo con ella, y es una fuente de energía de garantías ya que no se interrumpiría el suministro en caso de apagón, lo cual representa un enorme beneficios en muchos lugares.

La mayoría de estos sistemas de pilas de combustible utilizan gas natural como combustible, aunque cada vez se utiliza más el ADG (gas digestor anaeróbico), derivado de aguas residuales, de procesos de fabricación o de residuos de cultivos o animales. Básicamente se utiliza este combustible en algunas plantas de tratamiento de aguas o en instalaciones de procesamiento agrícola.

En aplicaciones estacionarias más pequeñas la pila de combustible que reina es la PEMFC. Es el caso del sector de las telecomunicaciones como repetidores u otros sistemas electrónicos que requieran una gran fiabilidad. Se está hablando de aplicaciones de entre 1 kW y 5 kW. También pueden ser aplicaciones domesticas donde se aproveche el calor para calentar la casa por ejemplo.

En la siguiente imagen se puede observar el funcionamiento de los diferentes tipos de pilas de combustible comentados con las temperaturas aproximadas de funcionamiento.

Lo que faltaría en esta imagen es la representación de la corriente eléctrica generada, que iría de ánodo a cátodo.

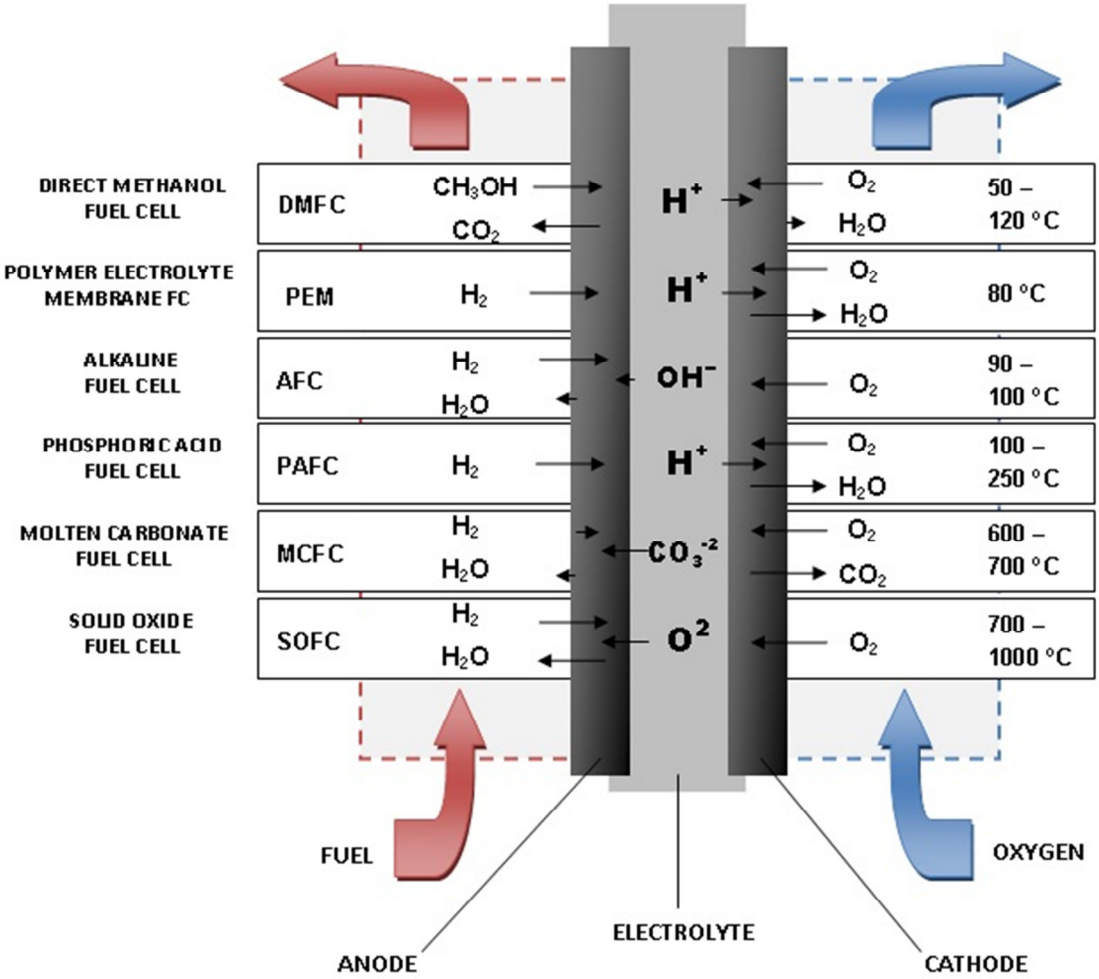

Figura 12. Comparación de funcionamiento de los diferentes tipos de celdas de combustible – Fuente: Fuel Cells 2000

En el caso de producir el hidrógeno mediante la electrólisis del agua, el equipo encargado de la electrólisis es el electrolizador. En los electrolizadores se produce la electrólisis mediante reacciones de oxidación y reducción, haciendo pasar una corriente eléctrica entre los dos electrodos, ánodo y cátodo, que están separados por un electrolito. Es decir, sería el proceso inverso respecto las pilas, en los electrolizadores el objetivo es obtener hidrógeno a partir de electricidad y agua y en las pilas se produce electricidad mediante hidrógeno y oxígeno.

Los electrolizadores se clasifican en función del electrólito, el medio por el que se conduce la carga de un electrodo a otro. Según esta clasificación existen principalmente tres tipos de electrolizadores, el alcalino, las membranas poliméricas (PEM) y el de óxido sólido.

Los diferentes electrolitos empleados determinan los materiales usados en cada tipo, la constitución interna del equipo y las reacciones químicas que se producen en el cátodo y el ánodo. En la siguiente tabla se puede ver un resumen general de todo eso:

Tipo de electrolizador	Alcalino	PEM	Óxido sólido
Carga transportada	OH-	H+	O_2-
Reactivo	Agua	Agua	Agua/CO2
Electrólito	Hidróxido de sodio o potasio	Polímero	Cerámico
Electrodos	Níquel	Grafito con plata o polímero	Níquel o cerámico
Reacción en el cátodo	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O_2^-$
Reacción en el ánodo	$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$O_2^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

Tabla 6. Características de los diferentes tipos de electrolizadores.

3.7 Proyectos con pilas de combustible en buques

Actualmente ya se están realizando diferentes proyectos con el fin de insertar las pilas de combustible en diversas aplicaciones, como por ejemplo los buques, objeto de estudio en este proyecto de fin de grado. Algunos de los proyectos más significativos son los siguientes.

3.7.1 e4ships – Proyecto para probar la viabilidad de las pilas de combustible en grandes buques

Este es un proyecto actualmente en marcha que tiene el objetivo de reducir las emisiones procedentes de los grandes buques, con el fin de llegar a cumplir las cada vez más estrictas regulaciones. Sobre todo por la preocupación acerca de la contaminación que producen los grandes buques en las ciudades en cuyo puerto se encuentran. A parte de la reducción en las emisiones de gases nocivos, otra ventaja que la producción de energía con pilas de combustible representa es la mejora en la eficiencia de las instalaciones del buque.

Para la mejora del suministro de energía a bordo de grandes buques se está planificando el uso de pilas de combustible del tipo PEM, con lo cual se reducirían las emisiones y el consumo de combustible.

Se han puesto diferentes sub proyectos en marcha para conseguir sus objetivos. Los proyectos son los siguientes:

- Proyecto Toplaterne
- Proyecto Pa-X-ell
- Proyecto SchlBZ

Proyecto Toplaterne

En este proyecto se tratan todas las cuestiones referentes a la evaluación ecológica, tecnológica y comercial del uso de pilas de combustible en los buques.

También incluye la cooperación en la formulación de regulaciones y estándares para la certificación e instalación de celdas de combustible en buques, y para el uso de combustibles que produzcan menos emisiones.

Los principales objetivos son los que vienen a continuación:

- Comparar y evaluar los buques que ya utilizan sistemas de generación de energía con hidrógeno y/o pilas de combustible en los distintos proyectos desde el punto de vista de la sostenibilidad ecológica y la eficiencia energética.
- Determinar el coste de inversión y operación de los sistemas con pilas de combustible, para ver cómo se pueden optimizar económicamente estos sistemas para hacerlos viables, y observar las variaciones de los diferentes parámetros y su influencia en la viabilidad comercial.
- Elaborar una visión general de las estrategias tecnológicas para la utilización de las pilas de combustible y su desarrollo en relación con los típicos requisitos de peso, empacho y rendimiento.

Proyecto Pa-X-ell

Aquí se van a probar las pilas de combustible de alta temperatura en un crucero. Su implementación se va a realizar en dos pasos.

El objetivo de la primera fase será la creación de un módulo de energía estándar para uso universal. Este módulo estándar será implementado y usado para apoyar las operaciones a bordo de un buque de pasajeros.

En la segunda fase se creará un nuevo sistema de distribución energética altamente eficiente a través de la integración de los módulos de energía. Con esto se obtiene un elevado grado de libertad en la realización de los diseños de distribución energética de un buque de pasajeros, pudiendo llegar a superar los conceptos de seguridad existentes. El primer objetivo es la implementación de un módulo de

energía que proporcione 1,2 MW y sea capaz de funcionar de manera autónoma suministrando energía a una parte concreta del buque. La experiencia proporcionada por este proyecto será utilizada por el proyecto Toplaterne para intercambiar información y hacer uso de la sinergia[10].

Proyecto SchIBZ

Dentro de este proyecto se va a desarrollar y fabricar un generador de 500 kW para un buque. Este generador se destinará a proporcionar energía a la red de un determinado buque, ya sea solo o en combinación con un generador diésel.

Se va a desarrollar un sistema de pilas de combustible adecuado para el uso en el mar y se va a probar posteriormente en un buque durante unos diez meses.

Se espera que este nuevo sistema generador conlleve una gran reducción en la contaminación ambiental, implantándolo a la larga a todos los sistemas del buque consiguiendo una gran eficiencia, ya que además de la alta eficiencia de las pilas de combustible se aprovecharía el calor residual.

En este caso, pero, es muy posible que no se llegue a usar hidrógeno ya que se van a utilizar combustibles con una red logística existente, con lo cual el hidrógeno queda apartado.

Este ejemplo significa que ya se está tratando de avanzar hacia el uso de pilas de combustible incluso en el sector marítimo. Los responsables del proyecto e4ships no esperan un uso generalizado de pilas de combustible en buques antes del año 2020.

Más especialmente tratan de mejorar en el sector de los grandes buques, como megayates, portacontenedores o cruceros, ya que se requieren potencias del orden de MW. Por esto se requieren pilas de combustible de alta temperatura (MCFC) con la capacidad de producir hasta 500 kW con el fin de proporcionar energía a estos buques. En un futuro se espera poder desarrollar pilas de combustible de hasta 1 MW.

Está previsto que este proyecto termine a lo largo del presente año 2014.

[10] Ver en vocabulario (5)

3.7.2 REMKOF – Clean Marine Power and Propulsion

Este proyecto fue iniciado por el proyecto de ARENA llamado "Gass i Vest".

El proyecto Gass i Vest está dirigido por el CMR y IRIS, y está respaldado por Lyse Energy, BKK, Innovation Norway, The Research Council of Norway y por los condados noruegos Rogaland y Hordaland.

CMR es una compañía que lleva a cabo investigaciones sobre tecnologías de alta calidad en diferentes campos de la ciencia.

Innovation Norway es un organismo del gobierno noruego que colabora con las empresas para que estas encuentren sus ventajas competitivas y mejorar en el campo de la innovación.

BKK es una de las principales empresas de energía en Noruega, que se dedica básicamente a la producción, venta y transmisión de energía eléctrica.

Según los profesionales que trabajan en este proyecto las emisiones procedentes de los buques significan un gran impacto en el mundo. Estiman que representan entre un 11% y un 16% de las emisiones globales de NOx, un 8% de las emisiones globales de SOx y un 2% de las de CO_2. Por tanto, el uso de pilas de combustible en los buques ayudaría a reducir significativamente estas cifras.

El objetivo de este proyecto es establecer un clúster de empresas noruegas enfocado al desarrollo y comercialización de sistemas de pilas de combustible para la propulsión marina y la generación de energía. Este clúster abarca desde las áreas de investigación hasta la verificación de los sistemas probando una pila de combustible que funcione con hidrógeno en un ferry que opera en la ciudad de Bergen.

El proyecto también va a poner en contacto al clúster con otras empresas tanto nacionales como internacionales dedicadas a la investigación en este campo con el fin de disponer de la mejor tecnología para que se pueda implantar este sistema de energía limpia en pequeñas embarcaciones a corto plazo. El proyecto va a mejorar la competencia y el estado del arte del uso de las pilas de combustible en pequeñas embarcaciones.

El proyecto de I+D tiene como principal objetivo establecer unas bases de diseño y conocimiento operativo para una integración segura, eficiente y fiable de las pilas de combustible en las pequeñas embarcaciones, focalizándose en la durabilidad que ofrecen y una larga vida operativa.

3.7.3 En veleros

En el campo de los veleros se está poniendo muy de moda el uso de pilas de combustible. Se utiliza cualquier fuel que contenga hidrógeno y aire para alimentar a la pila de combustible que produce energía eléctrica directamente, sin etapas intermedias ni partes móviles, con una gran eficiencia. Estas pilas de combustible se pueden utilizar como baterías o como cargadores de otra batería. Sus ventajas es que son ligeras, compactas y muy silenciosas.

A continuación se ve un esquema del sistema de pila de combustible usado en estos casos.

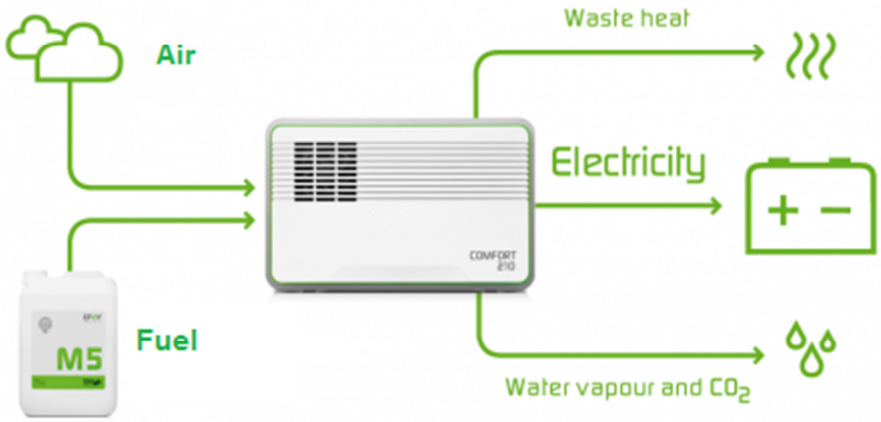

Figura 13. Sistema con pilas de combustible en veleros – Fuente: Ynovex Energy.

En el esquema se puede ver una Efoy Comfort 210 capaz de producir 105 W. Este sistema con la pila de combustible es muy utilizado en la Classe Mini 6.50, que son veleros de competición con una eslora de 6,5 metros.

En la mayoría de casos se utilizan para ir cargando las baterías de litio debido al poco peso de las pilas y su gran eficiencia energética.

3.8 Precedentes – buques que ya incorporan la tecnología de pilas de combustible

Ya se han realizado diferentes proyectos que incluyen pilas de combustible en los buques para mover un motor eléctrico.

Se va a observar que se está investigando en este campo desde hacer varios años, ya que en el año 1998 ya apareció un submarino alemán, la Clase 212, que incluye una pila de combustible que funciona con hidrógeno.

Las pilas de combustible se empezaron a utilizar en submarinos militares debido a que esto les permitía pasar largos periodos sin tener que salir a la superficie, ya que no se requiere aire, pueden llevar el oxígeno almacenado.

Asimismo, al ser una tecnología silenciosa, hace que sea más difícil detectar su presencia, lo cual es de gran interés en el mundo militar.

3.8.1 Submarinos HDW Class 212A

Características

Eslora: 56 m (57,2 m la segunda hornada de esta clase)

Manga: 7m

Propulsión: 1 motor diésel MTU 16V396

9 pilas de combustible Siemens del tipo PEM (entre 30 y 40kW cada una)

2 pilas de combustible Siemens del tipo PEM (120 kW cada una)

1 motor eléctrico Siemens Permasyn

Velocidad: 20 Kn sumergido

12 Kn en la superficie

Luego se han desarrollado otras clases de submarino como la Class 214 o la Class 216 que también incluyen un sistema de pilas de combustible.

El sistema es llamado AIP (air independent propulsión). La ventaja que ofrecen es que transforman la energía química directamente a eléctrica sin hacer ruido y sin combustión alguna. Se utiliza hidrógeno y oxígeno líquido que van almacenados a bordo.

3.8.2 FCS Alsterwasser

El buque FCS Alsterwasser realiza travesías turísticas por el lago Alster y puede llevar hasta 100 pasajeros.

Dispone de una batería de gel de plomo y tiene un sistema de gestión de la energía que coordina la división del trabajo entre pilas y batería. Cuando el barco necesita menos potencia la batería almacena el exceso de energía de las pilas de combustible y, cuando necesita la máxima potencia la batería suministra la energía almacenada.

El Alsterwasser sufrió un incendio durante una prueba de funcionamiento en Abril de 2010 pero fue reconstruido, otra vez con el sistema de pilas de combustible. La investigación determinó que el fuego no fue causado por las pilas de combustible, sino por un batería de plomo que se conectó mal lo cual provocó un sobrecalentamiento.

Se calcula que en el año 2012 se consiguió un ahorro de alrededor de 13300 kg en las emisiones de CO_2.

Características

Eslora: 25,5 m

Manga: 5,2 m

Combustible: Hidrógeno gaseoso

Depósitos hidrógeno: 12

Capacidad total depósitos: 50 kg

Presión almacenamiento: 350 bar

3.8.3 Viking Lady

Otro caso es el Viking Lady, buque utilizado como apoyo a plataformas offshore en el Mar del Norte. En este caso, por eso, la pila de combustible no funciona mediante hidrógeno sino con LNG (Gas Natural Licuado). Este sistema hibrido le permite ahorrar entre un 20 y un 30% en el consumo de combustible gracias a un funcionamiento más suave y eficiente de los motores y la pila de combustible.

Características

Nombre: Viking Lady

Compañía: Eidesvik ASA

Eslora total: 92 m

Manga: 21 m

Motores principales: 4x Wärtsilä 6R32DF 2010kW

Tipo de celda de combustible: MCFC

Energía eléctrica suministrada: 330 kW

Combustible celda: LNG

3.8.4 Xperiance NX hydrogen

Esta es una pequeña embarcación de 7 metros de eslora que funciona mediante un motor eléctrico el cual recibe la electricidad de una pila de combustible. Se utiliza un sistema intercambiable de tanques para el repostaje. Dispone de 4 tanques de 30 litros cada uno a 200 bar.

Características

Eslora: 7 m

Manga: 2,35 m

Tipo de pila: PEMFC

Potencia pila: 1,2 kW

Autonomía: 220 km

Combustible: Hidrógeno

4. Selección de la potencia necesaria

4.1 Yate de referencia

El yate de referencia es el Viudes 45, y dispone de los siguientes motores y generadores.

4.1.1 Motores

El yate de referencia incorpora dos motores Caterpillar C32 Acert B, cada uno de los cuales desarrolla una potencia de 970 kW a 2100 rpm.

4.1.2 Generadores

El Viudes 45 dispone de tres generadores de las siguientes potencias y marca:

- 1x Kohler 125 kW
- 1x Kohler 100 kW
- 1x Kohler 50 kW

Para el arranque se dispone de un juego de dos baterías de 24 V, corriente continua. Estas se cargan con el generador mediante un cargador.

También se dispone de otras baterías para el servicio general, luces de navegación, circuitos auxiliares, equipos electrónicos e iluminación. Estas baterías también son de 24 V a corriente continua.

Finalmente, es necesaria una batería de emergencia que cubra como mínimo los servicios normales en el fondeo.

En la sala de control se encuentra el cuadro eléctrico principal 230/400 V con una frecuencia de 50 Hz.

Cabe destacar que todos los subcircuitos están protegidos con interruptores diferenciales.

También debe haber una conexión a tierra, a parte de la conexión de teléfono y televisión debe haber una salida trifásica de 400 V con la misma frecuencia de 500 Hz. Si los puertos estuvieran adaptados a energías renovables como se ha comentado en otro apartado sería lo ideal.

Por tanto, si se quiere sustituir estos elementos por pilas de combustible que puedan funcionar con combustibles no fósiles, las pilas deberán poder suministrar la misma potencia.

4.2 Balance eléctrico

Con el fin de seleccionar que pilas de combustible se van a usar y el número de ellas va a ser necesario realizar un balance energético aproximado.

Para un buque se pueden considerar diferentes condiciones de carga para la realización del balance, como pueden ser fondeo, maniobra, puerto, navegación o emergencia.

Se va a hacer primero una lista con los elementos que consumen electricidad del yate, indicando su consumo y número de unidades.

Servicio	Consumidor	Cantidad	Consumo (W)
Contraincendio y sentinas	Bomba Achique	3	144
	Bomba sentina	2	140
	Bomba contraincendio	2	1500
	Bomba emergencia contraincendio	1	156
	Otras bombas	1	210
Agua salada	Bomba de agua de la toma de mar	2	750
Agua dulce	Calentadores de agua	2	15000
	Planta desalinizadora	1	500
	Watermaker – hacer agua potable	1	18000
	Bomba de circulación	1	110
	Bomba de agua dulce	1	80
Aguas grises y negras	Planta de tratamiento de aguas	1	3200

	Bomba aguas residuales	1	500
	Bomba de circulación	1	700
Combustible	Bomba trasiego	2	500
	Bomba de baja	4	220
Aceite	Bomba aceite lubricante	5	45
Aire acondicionado	Aire acondicionado	1	117000
	A/C compresor	1	600
Hélices	Hélice de proa	1	100000
Ventilación	Ventilador de extracción	3	600
	Fire damper	5	6
Equipos	Nevera	1	800
	Lavadora	1	2200
	Campana extractora con luz	1	25
	Secadora	1	12500
	Lavavajillas	1	6850
	Vitrocerámica con horno	1	7600
	Horno microondas	1	1800
	Máquina de café	1	350
	Tostadora	1	4000
	Máquina de hielo	1	320
	Compactador de residuos	1	1800
	Molinete	1	25000
	Cabrestante para la zodiac	1	1340
	Máquina de planchar	1	1500
	Máquina de helados	1	2000
	Cabrestante	1	1700

Iluminación	Iluminación principal		
	Focos camarote armador	5	10
	Vestidor camarote armador	2	25
	Estudio	3	25
	Lavabo	2	10
	Timonera	8	10
	Salones	24	25
	Cabina del capitán	4	10
	Pasillos	20	10
	Escaleras	10	2
	Sala de máquinas	10	10
	Lámparas de mesa	5	2
	Comedor tripulación	25	10
	Lavandería	3	1,5
	Luces exteriores	20	10
	Luces rojas	3	3
	Otros	8	2
	Iluminación de emergencia		
	Sala de máquinas	6	15
	Cerca de escaleras	10	15
	Cada camarote	11	15
	Pasillos	15	15
	Luces de navegación y señalización	12	40
Equipos de navegación	ENC Combinado GPS Marino: Ecosonda y Plotter	1	600
	Radar	1	340
	AIS class B Transponder	1	12
	Piloto automático	1	75

	Conning display (pantallas)	3	120
	Aparato de gobierno	1	8000
Estabilizadores	Estabilizadores	2	26000
Otros	Altavoces resistentes al agua	10	60
	Receptor de audio y video	1	700
	Grabadora de audio digital	1	150
	iPod	4	4
	Panel táctil	5	4,5
	LCD 40''	3	134
	Reproductor DVD	12	80
	Receptor satélite	16	8
	Subwoofer	1	420
	LCD 26"	7	56
	LCD 19"	2	21
	LCD 15"	4	18
	Sistema de alarma	1	250
	Antena de tv por satélite	1	10
	Cámaras CCTV	9	3,20
	Antena Tv/FM omnidireccional	1	22

Tabla 7. Aproximación de elementos consumidores de energía en un yate de eslora de 45 metros.

Todos los consumos se han obtenido de productos reales de diferentes marcas comerciales. Los elementos son aproximados, puede ser que en la realidad haya más o menos consumidores.

Teniendo el listado de elementos se va a proceder a realizar el balance energético considerando las diversas condiciones de carga.

Se ha utilizado un factor de utilización[11] y un factor de carga[12], ya que en los elementos considerados no hay una demanda máxima de forma continua, el consumo es menor que eso.

En la potencia máxima no se tiene en cuenta el factor de carga porque es como si hubiera la demanda máxima todo el rato. En cambio en la potencia media sí que se tiene en cuenta este factor de carga. Finalmente encontramos la potencia real máxima, donde se tiene que tener en cuenta el factor de simultaneidad, que se utiliza para tener en cuenta que no estarán todos los elementos conectados simultáneamente a la red eléctrica. Este factor es el cociente entre la potencia máxima que proporciona una instalación eléctrica y la suma de todos los receptores que están conectados. Es decir, la potencia simultanea máxima de un grupo de artefactos eléctricos respecto la suma de sus potencias individuales máximas.

Puerto

Potencia media total(W)	Potencia max total(W)	Potencia max real total (W)
80288,99	248593,8	237043,15
En kW:	En kW:	En kW:
80,28899	248,5938	237,04315

Tabla 8. Análisis de potencia para la condición de puerto.

Navegación

Potencia media total (W)	Potencia máxima total (W)	Pot máxima real total (W)
118073,34	279981,8	262618,2
En kW:	En kW:	En kW:
118,07	279,9818	262,6182

Tabla 9. Análisis de potencia para la condición de navegación.

[11] Ver en vocabulario (9)

[12] Ver en vocabulario (10)

Fondeo

Potencia media total (W)	Potencia max total (W)	Pot max real total (W)
151393,39	281321,8	262772,2
En kW:	En kW:	En kW:
151,39339	281,3218	262,7722

Tabla 10. Análisis de potencia para la condición de fondeo.

Maniobra

Potencia media total (W)	Potencia max total (W)	Pot max real total (W)
131045,99	278247,8	259056,4
En kW:	En kW:	En kW:
131,04599	278,2478	259,0564

Tabla 11. Análisis de potencia para la condición de maniobra.

Emergencia

Potencia media total (W)	Potencia max total (W)	Pot max real total (W)
32300,84	77725,8	70550,6
En kW:	En kW:	En kW:
32,30084	77,7258	70,5506

Tabla 12. Análisis de potencia para la condición de emergencia.

Una vez realizado el balance eléctrico conocemos la demanda real de energía del buque.

4.3 Motores finales del yate

Concluimos que se van a mantener los motores diésel en el yate pero se va a añadir un motor eléctrico que permita funcionar de manera más silenciosa.

Cuando se quiera navegar a la máxima velocidad se van a utilizar los motores diésel y cuando se quiera navegar tranquilamente, despacio y sin prácticamente ruido se va a poder utilizar el motor eléctrico disponible.

El hecho de añadir el motor eléctrico hace que cambie la condición de navegación en función de si se utiliza el motor eléctrico o únicamente los diésel. En el caso de navegación con motor eléctrico las potencias son las siguientes:

Potencia media total (W)	Potencia máxima total (W)	Pot máxima real total (W)
177581,34	346101,8	328738,2
En kW:	En kW:	En kW:
177,58	346,1018	328,7382

Tabla 13. Análisis de potencia para la condición de navegación teniendo en cuenta el motor eléctrico.

A continuación se va a explicar cómo se ha elegido el motor eléctrico y la hélice correspondiente a dicho motor.

4.3.1 Selección del motor eléctrico

Con el fin de conocer la resistencia al avance del yate se ha utilizado un modelo de casco de 45 metros en Maxsurf, muy parecido al casco del yate Viudes 45.

Mediante este modelo se han obtenido distintos parámetros que se han utilizado para calcular la resistencia al avance con el método de Holtrop y Menen. Se puede utilizar este modelo debido a que el buque modelo está dentro del rango de aplicación, que es el siguiente:

Característica	Mínimo	Máximo	Valor
Fn	0	0,85	0,18
Cp	0,55	0,85	0,64
Lpp/B	3,90	9,50	4,49

Tabla 14. Rangos de aplicación del método de Holtrop y Menen.

Se ha utilizado una hoja de cálculo con la que se ha utilizado para determinar la resistencia total en función de la velocidad, de manera que se ha obtenido una gráfica con la relación velocidad – resistencia. Cabe destacar que esta resistencia no tiene en cuenta la resistencia al avance debido a la fricción del aire con la superestructura porque en Maxsurf se analiza únicamente el casco.

Se ha considerado el uso de una única hélice con un diámetro aproximado de 1,3 metros porque este es el espacio de que se dispone en popa. También se ha puesto que será una hélice de 4 palas y se quiere que esta sea una hélice plegable, que se despliegue cuando no funcionen los motores diésel. Hay que recordar que para la navegación normal se utilizan dos motores diésel con una hélice cada una. Por tanto, se utilizará el espacio que queda en medio para instalar una hélice plegable para la navegación hibrida, con el motor eléctrico.

Con el motor eléctrico la navegación será a menor velocidad como anteriormente se comentaba, a una velocidad de 7 kn, la mitad de la velocidad de crucero con los motores diésel que es de 14,5 kn.

Se ha elegido una hélice de 4 palas debido a que dan una mayor aceleración y un mejor control del yate a velocidades bajas, lo cual va a funcionar muy bien cuando el yate funcione con el motor eléctrico a baja velocidad. También se aumenta la capacidad de navegar con mala mar y disminuye el efecto de cavitación. Otra ventaja es la reducción de las vibraciones del motor.

La desventaja de usar mayor número de palas es que disminuye el rendimiento.

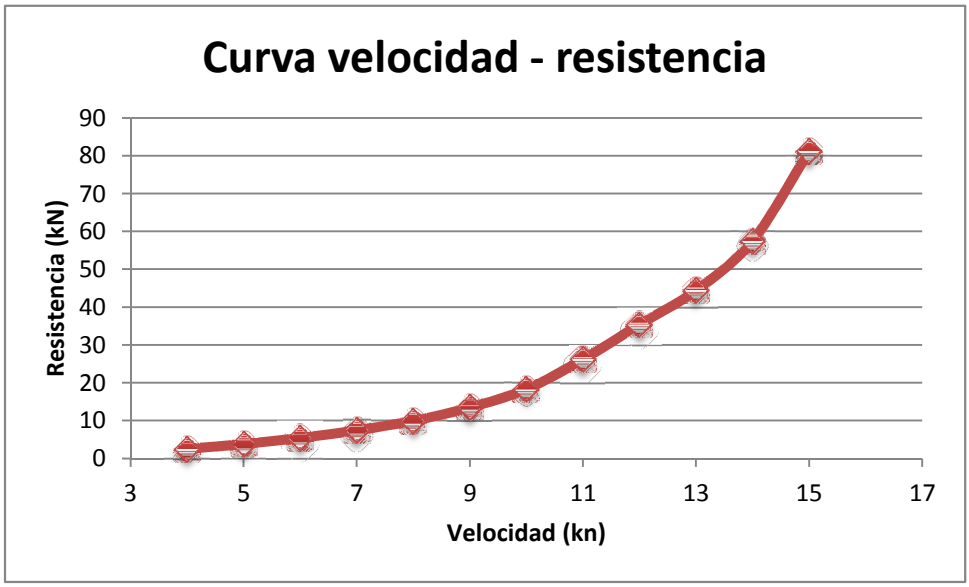

Figura 14. Curva velocidad – resistencia del yate – Fuente: Elaboración del Autor

Cabe destacar que para encontrar el huelgo del propulsor con la línea base y la altura del eje desde la línea base se ha utilizado el programa Rhinoceros, se ha supuesto la ubicación de la hélice y se han hecho las correspondientes mediciones, teniendo en cuenta que el diámetro de la hélice es de 1,3 m.

Ahora se utiliza la hoja de cálculo serie B para la selección de una hélice de serie y hacer una estimación de las características de la hélice. En esta hoja de cálculo se introducen los datos obtenidos en la hoja de cálculos de Holtrop. Se han introducido datos como los coeficientes de estela y succión, la velocidad del buque, la resistencia a esa velocidad, la posición del centro de carena, el diámetro de la hélice, el número de palas, la relación Ae/Ao y el coeficiente prismático. Una vez introducidos los datos se han medido los coeficientes de empuje (K_T) y de par (K_Q) para diferentes grados de avance de la hélice (J).

Para calcular la J se utiliza:

$$J = \frac{V_A}{n \cdot D} \qquad \textbf{4.1}$$

Donde V_A es la velocidad de avance de la hélice, n sus revoluciones por segundo y D su diámetro.

Se ha calculado el empuje necesario de la siguiente forma:

$$t = \frac{T - R}{T} \rightarrow T = \frac{R}{1 - t} \qquad \textbf{4.2}$$

Donde t es el coeficiente de succión y R la resistencia total.

Luego se ha tratado de obtener los distintos rendimientos. Primero se ha obtenido el rendimiento en aguas libres de la hélice utilizando la herramienta Solver del Excel, de manera que el rendimiento sea el máximo posible modificando las revoluciones por minuto de la hélice y la relación paso – diámetro. Para calcular el rendimiento en aguas libres se ha utilizado:

$$\eta_0 = \frac{J}{2\pi}\frac{K_T}{K_Q} \qquad \textbf{4.3}$$

Las condiciones establecidas en el Solver eran la igualdad entre el empuje de la hélice y el empuje obtenido del buque para que concuerde. En la siguiente página se verá el rendimiento obtenido, junto con la relación paso – diámetro y las revoluciones de la hélice.

Para calcular el rendimiento rotativo relativo se ha utilizada la siguiente expresión para buques de una hélice:

$$\eta_{rr} = 0{,}9922 - 0{,}05908 \cdot \frac{A_E}{A_o} + 0{,}07424(c_P - 0{,}0225 \cdot X_{CC}) \quad \textbf{4.4}$$

A partir de los coeficientes de estela y succión también se puede calcular el rendimiento del casco de la siguiente manera:

$$\eta_h = \frac{1-t}{1-w} = \frac{EHP}{THP} \quad \textbf{4.5}$$

Y finalmente se calcula el rendimiento propulsivo, que se calcula con los otros rendimientos:

$$\eta_p = \eta_m \cdot \frac{EHP}{PHP} = \eta_m \cdot \eta_h \cdot \eta_{rr} \cdot \eta_0 \quad \textbf{4.6}$$

Una vez obtenido el rendimiento propulsivo del buque ya se puede calcular la potencia al freno, que será utilizada posteriormente para la selección del motor. La potencia al freno se calcula con la siguiente fórmula:

$$BHP = \frac{R \cdot V}{\eta_p} \quad \textbf{4.7}$$

Donde v es la velocidad de proyecto en m/s y R la resistencia total a esta velocidad.

Los parámetros de la hélice en la hoja de cálculo son los siguientes, donde también se incluyen los resultados obtenidos.

Parámetro		Valor	Unidades
Grado de avance	J	0,471	-
Paso/diámetro	P/D	0,821	-
Empuje	T	9,84	KN

	A_E/A_O	0,333	-
Número de palas	Z	4	-
Diámetro	D	1,3	m
Rendimiento de la hélice	η_0	0,5532	-
Revoluciones hélice	n	245,8	rpm
Coeficiente de empuje	K_T	0,2006	-
Coeficiente de par	K_Q	0,0277	-
Reynolds	Rn	2,97E6	

Tabla 15. Parámetros óptimos de la hélice.

Por tanto la hélice óptima para los valores introducidos, es decir, la hélice de la Serie B con que se obtiene un mayor rendimiento es la siguiente:

A_E/A_O= 0,3330

C= 0,2223 m

P/D= 0,8210

n=245,8 rpm

η_0= 0,5532

Los parámetros del buque en la hoja de cálculo son los siguientes:

Parámetro		Valor	Unidades
Velocidad de avance	V	7	Kn
Resistencia total	R	7,41	KN
Empuje	T	9,84	KN
Coeficiente de estela	w	0,2892	-
Coeficiente de succión	t	0,2469	-
Coeficiente prismático	C_P	0,6204	-
Rendimiento rotativo relativo	η_{rr}	1,014	-
Rendimiento del casco	η_h	1,060	-
Rendimiento propulsivo	η_p	0,594	-
Potencia al freno	BHP	44,95	kW

Tabla 16. Parámetros del yate para la velocidad deseada.

Una vez escogida la hélice, se va a escoger el motor eléctrico utilizando la potencia al freno, llamada Brake Horse Power (BHP). Esta es la potencia del motor y es medida en el acoplamiento del motor al eje mediante un freno.

Para la elección de un motor eléctrico que proporcione la potencia necesaria se va a sobredimensionar esta potencia un 15% con el objetivo de que las situaciones de navegación en la mar se cumplan en todos los criterios de velocidad exigidos (margen de mar).

$$BHP = 1{,}15 \times 44{,}93\ kW = 51{,}66\ kW \approx 52\ kW$$

Se ha calculado la curva de potencia al freno:

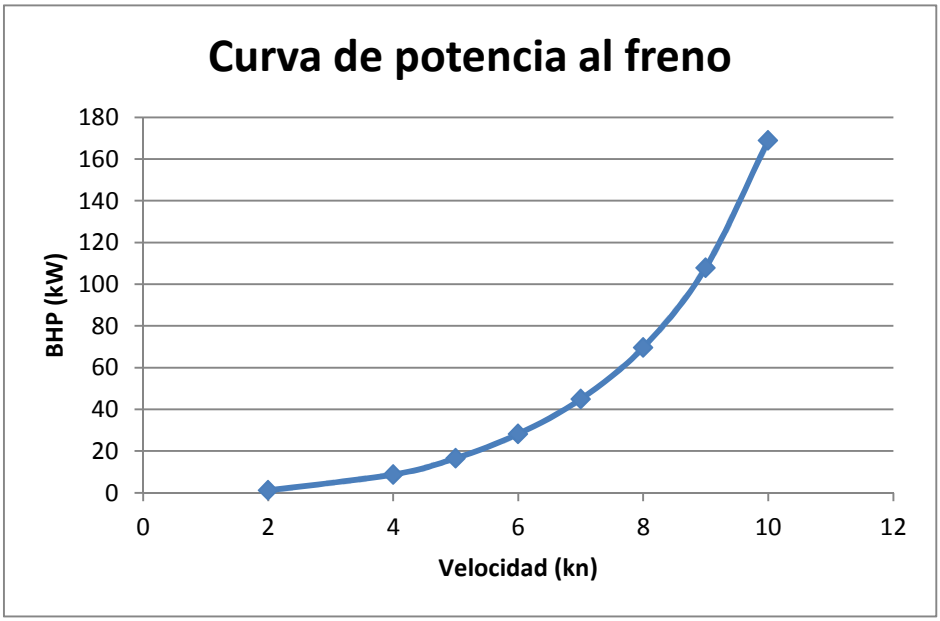

Figura 15. Curva de potencia al freno para el yate con las características deseadas.

Una vez analizadas las necesidades de potencia ya se puede elegir el motor. En este caso el motor eléctrico elegido es del fabricante TEMA, en especial el modelo SPM132-3 a 3600 rpm con una potencia de salida de 57 kW, por tanto se deberá utilizar una reductora 15:1 aproximadamente. Se ha elegido este motor debido a sus numerosos beneficios:

- Dimensiones reducidas
- Poco peso – 148 kg
- Vibraciones muy reducidas
- Alta eficiencia

- Larga vida
- No requiere mantenimiento

Para calcular el consumo de este motor se ha supuesto un rendimiento del 84%, ya que no toda la energía eléctrica se convierte en mecánica y, por tanto, consume más de 57 kW.

4.4 Selección generadores del yate

Los generadores serán sustituidos por los módulos de potencia formados por pilas de combustible de la marca Siemens. Estos van a generar la energía eléctrica necesaria a bordo y van a proveer al motor eléctrico de energía cuando sea requerido.

Se han elegido pilas de combustible del tipo PEM debido a los siguientes parámetros:

- Muy adecuadas para el uso en transportes
- Temperatura de operación no demasiado elevada, unos 80ºC
- Rápida puesta en marcha y apagado
- No se requiere un electrolito líquido corrosivo
- Poco desgaste y elevada durabilidad (larga vida)
- Permite sobrecargas

Las pilas de combustible son dimensionadas en el siguiente capítulo.

5. Dimensionar pila de combustible

Se ha utilizado una hoja Excel para realizar un dimensionamiento aproximado del módulo de pilas de combustible de 50 kW mediante la aplicación de ecuaciones y de datos experimentales obtenidos de otros recursos como libros o artículos. La explicación y los cálculos aquí expuestos también servirían para dimensionar las pilas de 120 kW que también se han planificado para ir a bordo como se verá en el apartado 5.5.

El dimensionamiento de una pila de combustible es una complicada tarea que concierne una gran cantidad de aspectos. Se han de determinar un gran número de parámetros para crear un modelo de pila de combustible, y prácticamente todos los parámetros tienen cierto grado de incertidumbre en su predicción. Las variaciones que se pueden producir en las predicciones del modelo respecto el funcionamiento real se atribuyen a muchos factores, como por ejemplo la precisión de las ecuaciones empleadas, las propiedades de los materiales, condiciones de funcionamiento desconocidas y un largo etcétera. Así pues, no se va a realizar un detallado dimensionamiento de los módulos de pilas de combustible sino que se va a hacer una aproximación de su funcionamiento con conocidas ecuaciones sin entrar en detalles más sofisticados como el mallado de la membrana o el comportamiento de los flujos por las placas bipolares.

La complejidad se debe a que cada cálculo conlleva parámetros que para calcularlos se deben conocer muchos otros formando una especie de bucle donde todo está relacionado. Para el modelado de las pilas de combustible se pueden considerar diferentes enfoques, en función de la estructura, de las dimensiones, de la dependencia térmica o la temporal. Dentro del modelado de la estructura se encuentran a la vez diferentes tipos de modelos, los analíticos, los semi-empíricos y los mecanicistas.

Los analíticos son los más sencillos y suelen relacionar la corriente y la tensión de la celda con parámetros físicos y de funcionamiento. La limitación que tienen estos modelos es que son estacionarios y se deben calcular los parámetros que conforman el modelo para cada entorno de funcionamiento.

Los semi-empíricos reciben tal nombre debido a que combinan las relaciones teóricas entre las variables, obtenidas a partir de principios físicos básicos, con otras relaciones obtenidas a través de datos experimentales. Se han desarrollado tanto modelos estacionarios como modelos dinámicos. Estos últimos parten del cálculo de los sobrepotenciales de la celda en función de parámetros de funcionamiento como la presión de los gases de alimentación de la celda, la temperatura o la densidad de corriente, y también de parámetros de diseño como el espesor de la membrana o el área activa.

Finalmente, los modelos mecanicistas son aquellos en que se relacionan las variables mediante ecuaciones basadas en principios físico químicos básicos.

La clasificación entre modelos estacionarios y modelos dinámicos es en función de la dependencia temporal de las variables.

Y la clasificación en función de la dimensión significa el número de dimensiones espaciales que se utilizan para los modelos. Pueden ser 0D, 1D, 2D o 3D. Los modelos 1D, 2D y 3D suelen ser modelos mecanicistas, y como más dimensiones se utilicen más complejo será el modelo.

Antes de empezar a trabajar en el modelo hay que entender diversos conceptos no detallados anteriormente de las pilas de combustible y en especial, de las de membrana de intercambio de protones. Los parámetros y/o sistemas que se explican a continuación sirven para ver los diferentes aspectos que realmente se tendrían que tener en cuenta a la hora de diseñar una pila de combustible. No entra en el alcance del trabajo modelar cada uno de los conceptos aquí explicados sino que se van a calcular solo algunos conceptos como las pérdidas de voltaje, la densidad de corriente o el número de celdas necesarias.

5.1 Catalizadores

En las pilas PEM, para que funcione el dispositivo y se produzca potencia eléctrica es necesario acelerar la reacción que se produce entre el hidrógeno y el oxígeno, ya que se produce muy lentamente. La molécula de hidrógeno no llega al ánodo y se disocia inmediatamente en protones y electrones, sino que tiene que superar una energía de activación que ha de ser considerablemente inferior a la energía liberada en la reacción para que esta se dé a un ritmo suficientemente rápido.

Las posibles soluciones son el uso de catalizadores y el aumento de la temperatura de operación, pero esta segunda queda eliminada porque conllevaría problemas con la gestión del agua.

Otro punto a tener en cuenta es que la reducción del oxígeno limita mucho el funcionamiento de este tipo de pilas ya que es muy lenta, del orden de unas cien veces más lento que la oxidación del hidrógeno.

El mejor material hasta la fecha encontrado para trabajar tanto en el ánodo como en el cátodo es el platino, que tiene la gran desventaja del coste, el cual encarece enormemente el precio de las pilas.

Por tanto, hay que llegar un equilibrio entre el uso de la mínima cantidad de catalizador y el buen funcionamiento de la pila.

Los electrocatalizadores se encuentran en los electrodos porosos, ánodo y cátodo, y tienen que cumplir unos requerimientos específicos. Deben poseer una actividad específica elevada, necesaria para la

oxidación electroquímica del hidrógeno en el ánodo y para la reducción del oxígeno en el cátodo, ya que se debe favorecer y mejorar la cinética de reducción de oxígeno disminuyendo la barrera de sobrepotencial del paso lento de cuatro electrones porque como se ha comentado esta reducción es muy lenta.

En la práctica, los electrocatalizadores usados en las pilas de combustible de membrana polimérica están constituidos por nanopartículas de platino dispersas en un sustrato negro de carbón. Para disminuir la cantidad de platino usada y así el coste el sustrato debe ser conductor y proporcionar una superficie específica elevada y estable para que las partículas de platino puedan estar altamente dispersas.

Cabe destacar que el catalizador es una sustancia que participa en la reacción acelerándola pero no se consume ni sufre alteración química permanente.

Cuando el combustible, en este caso hidrógeno, llega al ánodo, se encuentra una capa de electrolito basada en platino que cataliza la disociación de la molécula de hidrógeno en dos átomos de hidrógeno enlazados con dos átomos de platino. Entonces cada átomo de hidrógeno libera un electrón para formar un ion (H^+). El proceso en que hidrógeno y platino entran en contacto es llamado adsorción, y es representado por la siguiente reacción:

$$H + 2Pt \rightarrow 2Pt - H \qquad \textbf{5.1}$$

$$2Pt - H \rightarrow Pt + H^+ + 2e^- \qquad \textbf{5.2}$$

Una vez se ha disociado el hidrógeno, los electrones se dirigen al cátodo mediante un circuito externo formando una corriente eléctrica y los protones pasan al cátodo a través de la membrana polimérica, que generalmente es Nafion. Ya en el cátodo reaccionan los electrones, los protones y el oxígeno para formar vapor de agua.

Estos catalizadores pueden ser fácilmente envenenados si no se utiliza un hidrógeno de elevada pureza. Elementos como el monóxido de carbono o el azufre pueden llegar a contaminar el platino. Se incluyen uno o varios metales para evitar el envenenamiento del platino o también para que actúen como catalizadores. Se utilizan combinaciones de dos o tres metales para ayudar a reducir la cantidad de

platino utilizada y a la vez favorecer las reacciones. Los materiales más comúnmente utilizados son el níquel, el cobalto, el rutenio o el estaño.

5.2 Estructura de una celda

5.2.1 MEA

La MEA es la celda elemental en las pilas de combustible de membrana polimérica. Su significado es Membrane Electrode Assembly, y es el ensamblaje del conjunto formado por membrana y electrodos. A parte de la membrana electrolítica y los dos electrodos, ánodo y cátodo, este ensamblaje incluye los catalizadores, presentes en los electrodos, y la capa de difusión de gases, que será explicada a continuación. Finalmente estas celdas se cierran con placas bipolares por donde se introducen los gases.

Todos los componentes de fabrican por separado pero se compactan a altas presiones y temperaturas formando la MEA. Esta celda final tiene un espesor muy pequeño, menor a un milímetro.

Capa de difusión de gases

Esta es una capa porosa, generalmente construida de papel carbón, que tiene diferentes funciones. Tiene que asegurar una homogénea difusión de los gases reactantes por la capa del catalizador para el máximo aprovecho de las partículas de platino. Tiene que ser también un buen conductor eléctrico para conducir los electrones con las mínimas pérdidas óhmicas ya que sirven de conexión eléctrica entre las capas catalíticas (electrodos) y las placas bipolares. En resumen, las características que deben reunir los materiales de la capa difusora son la porosidad, la compresibilidad, la permeabilidad y la conducción eléctrica y térmica.

Es participe en la gestión del agua de la pila permitiendo mantener la hidratación de la membrana. Normalmente se recubre esta capa de teflón (PTFE) para que los poros por donde se difunden los gases no se congestionen con el agua líquida. El teflón es un material inerte, no reacciona con otras

sustancias, y posee una gran impermeabilidad. Este polímero sin embargo no puede utilizarse en gran cantidad ya que aumenta la resistencia óhmica, incluso es utilizado como aislante eléctrico.

5.2.2 Placas bipolares

Las celdas se agrupan en serie para conseguir un mayor voltaje, formando las pilas de combustible, como se ha explicado en el apartado 3.5. Para separar estas celdas entre sí se utilizan las placas bipolares, que están en contacto por ambos lados, ánodo y cátodo, con la parte externa de la capa de difusión de gases.

Estas placas se diseñan con diversos canales que se utilizan para alimentar los electrodos con los gases reactantes (combustible y oxígeno) y también para evacuar los subproductos de la reacción, el agua generada en la pila y los reactantes no utilizados.

Sus funciones principales se pueden resumir en:

- Distribución de los reactivos sobre los electrodos.
- Conexión eléctrica entre las diferentes celdas.
- Soporte estructural de los ensamblajes.
- Facilitar la gestión del agua

Para la correcta realización de sus funciones estas placas deben ser delgadas para disminuir la resistencia óhmica, resistentes a la corrosión ya que se encuentran en un ambiente con hidrógeno, oxígeno, electrólito ácido, calor y humedad, deben ser también impermeables a los fluidos de trabajo, tener una buena conductividad eléctrica y finalmente, destacar que los materiales deben ser lo más económicos posible para no encarecer mucho el precio de la pila.

Se pueden usar distintos tipos de materiales para estas placas, divididos en tres grandes grupos, los no metálicos, los metálicos y los compuestos. Los metálicos pueden llevar o no recubrimiento y los compuestos pueden ser de base metálica o de base de carbón.

El material no metálico más usado es el grafito no poroso, tanto natural como sintético.

Los metálicos como el níquel o el aluminio son buenos conductores pero tienen poca resistencia a la corrosión, con lo cual se suelen recubrir con materiales conductores y con buena adherencia al metal base como puede ser el grafito.

Las placas bipolares representan un 80% del peso de una stack y aproximadamente un 45% del coste total. Por eso es un componente tan importante y sobre el cual hay que realizar una mayor investigación.

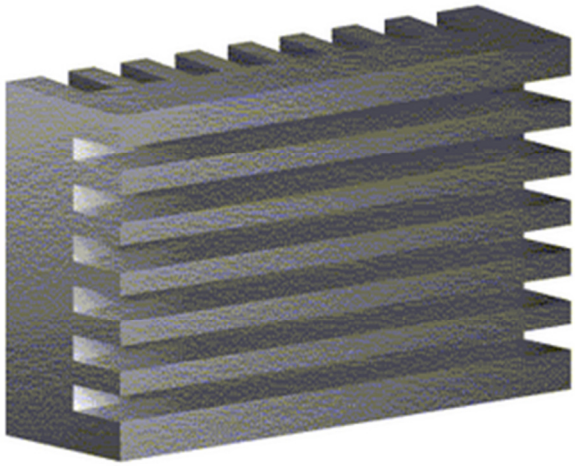

Figura 16. Forma de una placa bipolar – Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge)

A continuación se muestra un resumen gráfico de la estructura de una celda de combustible, con indicaciones de los flujos de reactantes, combustible ("fuel" en la imagen) y oxígeno ("air" en la imagen). Se ve como el combustible, que sería hidrógeno, es dirigido al ánodo y el oxígeno es dirigido al cátodo mediante las placas bipolares.

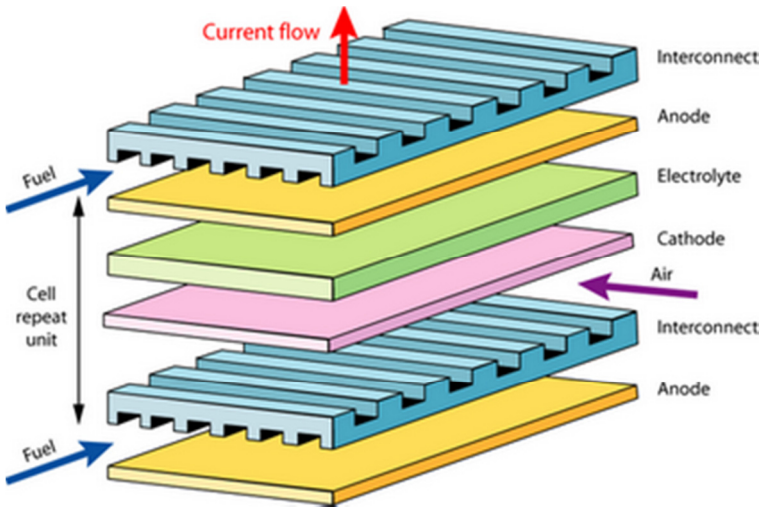

Figura 17. Representación de los flujos de reactantes en una celda de combustible PEM – Fuente: DoITPoMS (University of Cambridge)

5.2.3 Sellos y juntas

Estos elementos son también necesarios en el funcionamiento de una pila ya que son los encargados de evitar fugas de gas al exterior de la pila o el cruce de una cara a otra de la misma celda. Estos elementos pueden venir ya integrados en el electrodo o como elementos individuales.

Generalmente se utilizan como materiales polímeros termoplásticos como el teflón (PTFE) o el floruro de vinildieno (VDF), materiales capaces de soportar las condiciones que se dan en una pila de combustible.

5.3 Otros componentes para el control de las pilas de combustible PEM

A parte de la estructura descrita las pilas de combustible de membrana polimérica requieren también otros componentes para su funcionamiento. Estos otros componentes o subsistemas adicionales a los componentes que forman el apilamiento de las celdas son denominados en conjunto Balance de Planta, generalmente llamado BoP (Balance of Plant). Entre estos componentes que requiere una pila de combustible PEM encontramos:

- Admisión de combustible: reguladores de presión y válvulas.
- Admisión de aire: filtros, compresor o soplante y humidificador.
- Refrigeración: radiador, bombas y soplantes.
- Salida de aire húmedo: condensador de agua.
- Convertidores de corriente, pueden ser DC/AC o DC/DC.

Y es que para lograr una correcta operación del sistema hay que hacer frente a algunos desafíos, entre ellos el suministro adecuado de hidrógeno y aire, la gestión del calor y del agua, y finalmente el acondicionamiento de la potencia generada. Estas son las cuestiones que hay que resolver para tener una conversión de energía con una eficiencia alta con el mínimo consumo de hidrógeno posible y una mayor vida útil del dispositivo.

La generación de potencia en la pila de combustible mediante la reacción electroquímica correspondiente se limita por el flujo de combustible y aire, la regulación de la presión y la gestión del agua y el calor.

El control de la pila consiste en mantener la temperatura óptima, la hidratación de la membrana y la presión de los gases a los dos lados de la membrana para evitar la degradación del voltaje con la consecuente pérdida de eficiencia. Con eso se asegura la vida útil de la pila también.

Los elementos utilizados para ejercer este control son compresores, válvulas, humidificadores, condensadores, expansores, válvulas y bombas.

5.3.1 Nivel de oxígeno en cátodo

Este es un problema severo ya que se debe garantizar suficiente oxígeno en el cátodo ante cambios de la corriente demandada por la carga, como es en el caso de un yate.

Es un problema difícil de resolver ya que el oxígeno reacciona instantáneamente con la corriente y, en cambio, el suministro de aire tiene ciertas limitaciones; la dinámica del compresor y la dinámica de los conductos de alimentación de gases. Si la demanda aumenta rápidamente disminuye el nivel de oxígeno en el cátodo, problema conocido como "oxygen starvation". Las consecuencias son daños en la membrana y disminución de la eficiencia. Esto se puede explicar con las siguientes expresiones.

$$\lambda_{O_2} = W_{O_2,in}/W_{O_2,rct} \quad \textbf{5.3}$$

Donde λ_{O_2}representa un parámetro indicador del exceso de oxígeno en el cátodo, $W_{O_2,in}$ el flujo de oxígeno que ingresa al cátodo y $W_{O_2,rct}$ el flujo de oxígeno que reacciona en el cátodo. La cantidad de oxígeno que reacciona depende de la corriente demandada por la pila:

$$W_{O_2,rct} = M_{O_2} \cdot N \cdot I_{PC}/4F \quad \textbf{5.4}$$

Donde N es el número de celdas de la pila de combustible, F el número de Faraday (96485 Coulombs) y M_{O_2}la masa molar del oxígeno. Por tanto, si I_{PC} aumenta, el valor de λ_{O_2} disminuye. Cuando esto se produzca se deberá aumentar el flujo de oxígeno al cátodo mediante el compresor.

5.3.2 Suministro de hidrógeno

El suministro de hidrógeno debe ser a la misma presión a la que el aire es suministrado, ya que la presión debe ser la misma a ambos lados de la membrana para evitar dañarla. El hidrógeno es consumido en proporción a la corriente eléctrica de la pila, aunque para mejorar la respuesta de la pila ante la demanda de potencia se suele suministrar hidrógeno en exceso, recirculándolo. Se controla el suministro de hidrógeno al ánodo con una servoválvula controlando la diferencia de presión requerida.

Como se recircula el hidrógeno se añade una válvula de purga a la salida del cátodo para eliminar el exceso de agua y que también sirve para bajar la presión del ánodo rápidamente si se fuera necesario.

5.3.3 ¿Cómo regular la potencia de salida de las pilas?

La carga en los vehículos, como es el caso del presente trabajo, varía mucho y se debe regular la potencia generada. Siempre hay cierto grado de incertidumbre en el comportamiento de los componentes de la pila debido a la degradación de materiales, la variación de la temperatura externa y la composición del combustible. Para satisfacer la demanda de la carga se deben manejar correctamente todas las variables de entrada al sistema. Respecto al combustible y al oxidante hay que controlar; flujo, presión y temperatura. Respecto al refrigerante también hay que controlar flujo y temperatura, y finalmente, otro parámetro a tener en cuenta es la corriente de carga.

5.3.4 Gestión del agua y el calor

La gestión del agua y el calor son de los principales problemas que presentan las pilas de combustible PEM. Las propiedades de la membrana polimérica se ven afectadas tanto por un exceso como por una manca de agua o calor.

Manejo del agua

Para obtener una buena conductividad iónica en la membrana de intercambio de protones y en los electrodos se deben humidificar los gases de alimentación de la celda.

Sin embargo, debe haber un control de la humedad para evitar la inundación. Para eso hay un subsistema humidificador.

La falta de humedad hace que sean muy grandes los sobrepotenciales por baja conducción iónica tanto en la membrana como en los electrodos y por tanto baja densidad de corriente de corriente debido a la pobre utilización del catalizador.

Un exceso de humedad resulta muy negativo también, ya que se bloquean los poros, zonas activas del electrodo se vuelven inaccesibles para el oxígeno y se crea un enorme sobrepotencial.

La circulación de agua de ánodo a cátodo se produce por un efecto llamado arrastre electro-osmótico, definido como el número de moléculas de agua que son arrastradas por cada protón que viaja a través de la membrana. En cambio para el paso del agua del cátodo al ánodo se hace por difusión debido a que en el cátodo hay una concentración mayor de agua porque es donde se genera el agua como residuo.

Humidificación

Para el correcto funcionamiento de la pila incluso cuando la cantidad de agua producida en el cátodo por la reacción electroquímica o las condiciones de operación no permiten mantener en la membrana con la correcta hidratación se utilizan humidificadores.

Estos normalmente consisten en un tanque de agua de agua destilada con la temperatura controlada por donde se hacen pasar los gases de alimentación. Así se ajusta la humedad de los flujos de entrada a la pila, lo cual permite mantener una correcta humidificación de la membrana.

Debe ser agua destilada ya que tiene que ser lo más pura posible. Los contaminantes que puede contener el agua reducen la eficiencia de las reacciones.

Generalmente se utiliza un circuito que extrae agua del tanque mediante una bomba, la pasa por un filtro de partículas y un filtro desionizador, en uno se extraen los restos de partículas y en el desionizador se eliminan los aniones y cationes. Los iones provocan que el fluido tenga cierta conductividad y estos se van acumulando durante el funcionamiento normal, y esta conductividad en cualquier fluido que circule a través de las pilas de combustible puede causar cortocircuitos dentro de la celda.

Cuando el agua ya ha pasado por los dos filtros se divide en dos flujos, uno para la humidificación del combustible de entrada a la celda y otro para el aire de entrada a la celda. El agua que no se utiliza para la humidificación de los reactivos vuelve al tanque de agua. El humidificador es calentado para obtener el vapor de agua, ya que circula agua líquida y se quiere vapor de agua. Se utiliza el calor del refrigerante de la pila para calentar el humidificador.

Este calor puede ser extraído directamente usando la misma agua en los circuitos de refrigeración y humidificación o también utilizando un intercambiador de calor entre el refrigerante y el agua de humidificación.

Sistema de refrigeración y control de la temperatura

El objetivo de este sistema es mantener la temperatura de operación de la pila, que generalmente está entre 60 y 80ºC. A mayor temperatura se puede empeorar la degradación de la membrana y los catalizadores, reduciendo el rendimiento de la pila. A menor temperatura tampoco es bueno que trabajen ya que no se favorece la cinética de las reacciones y puede ser que haya inundaciones debido a que las presiones de saturación del agua son inferiores a menor temperatura, problema importante como se ha comentado en el apartado de manejo del agua.

En las pilas de combustible PEM se pueden utilizar distintos métodos de refrigeración:

- Mediante el aumento del suministro de aire al cátodo.
- Mediante un flujo separado de aire.
- Utilizando difusores de calor.
- Refrigeración con líquido, que puede ser agua o algún anticongelante.

El calor generado en las pilas PEM es disipado al entorno mediante convección natural y radiación, y otra parte mediante conducción con un sistema de refrigeración forzada.

En función de la potencia de las pilas se utilizará aire o líquido refrigerante en estos sistemas de refrigeración forzada. Cuando se diseña el apilamiento se tiene en cuenta esto y se utilizan unas ranuras en las placas bipolares para evacuar parte del calor. Este sistema permite realizar un control efectivo de la temperatura y permite la reutilización del calor extraído.

En las pilas PEM se identifican cuatro focos de generación de calor, el calor entrópico de las reacciones, el calor irreversible de las reacciones electroquímicas, el calor de las resistencias óhmicas y el calor que proviene de la condensación del vapor de agua.

Para el dimensionamiento del sistema de refrigeración se calcula la generación total de calor con una sencilla ecuación:

$$q^{"} = \left(E_{tn} - E_{pila}\right) \cdot j \qquad \textbf{5.5}$$

Donde E_{tn} es el llamado el voltaje termoneutral que representa el voltaje máximo imaginario de una pila asumiendo que el cambio de entalpia de la reacción es convertido en energía eléctrica, es decir, cuando el calor producido es nulo lo cual significa una eficiencia del 100%. E_{pila} y j son respectivamente el voltaje de operación de la celda y la densidad de corriente.

5.3.5 Compresores

Se utiliza para impulsar el aire ambiente hacia el cátodo venciendo las pérdidas de carga.
Las desventajas de usar compresores son el consumo de energía, el peso que tienen y el volumen ocupado.

5.3.6 Sistema de acondicionamiento de la potencia

La pila de combustible genera una tensión de corriente continua que no está controlada y que va decayendo a medida que aumenta la corriente como se muestra en la curva de polarización (Figura **18**).

Por eso es necesario algún método de acondicionamiento. Se suelen utilizar convertidores CC/CC o convertidores CC/CA.

Sistema de gestión de la potencia

Este subsistema de gestión de la potencia gestiona la potencia obtenida de la pila de combustible. Si no se tuviera en cuenta este control, la corriente de carga puede ser vista como una perturbación en el sistema.

5.4 Potencial de las pilas

Se puede calcular el potencial teórico para una pila de combustible según la teoría electroquímica pero luego hay que tener en cuenta una serie de pérdidas irreversibles que hacen que el potencial real de la celda sea menor.

5.4.1 Nociones de electroquímica

Para poder determinar el voltaje de una celda cabe definir el concepto de energía libre de Gibbs. Esta es la máxima energía que puede ser aprovechada por una reacción química para realizar un trabajo. En una pila de combustible este trabajo es mover electrones a través de un circuito externo. La energía libre de Gibbs está relacionada con la variación de entalpía y entropía en una reacción química de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \textbf{5.6}$$

No se entrará a profundizar en las variaciones de entalpía y entropía en las reacciones ya que los valores de energía libre de Gibbs se pueden encontrar tabulados, aunque es bueno conocer de dónde se obtienen.

En reacciones químicas el punto cero de energía se asigna a los elementos puros en su estado normal, a una temperatura y presión estándar (25°C y 1 atm). Entonces se utiliza otro término, energía libre estándar de formación de Gibbs, representada por $\Delta G_f{}^{O}$. Esta energía corresponde a la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en estado fundamental. La energía liberada viene dada por el cambio en la energía de formación, mediante la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos y la de los reactivos.

$$\Delta G_f^0 = G_f \; de \; los \; productos - G_f \; de \; reactivos \qquad \textbf{5.7}$$

En la reacción de las celdas de combustible PEM, como la energía libre de formación para los elementos puros en estado estándar es 0 la energía libre de Gibbs de los reactivos es cero y únicamente se tiene en cuenta la del agua. En nuestro caso, con la reacción global que se produce en una celda de combustible la energía libre de formación será:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta G_f^0 = -237{,}1\,\frac{KJ}{mol} \qquad \textbf{5.8}$$

Entonces, se conoce que el trabajo eléctrico es el producto de la carga por el potencial:

$$W_{el} = q \cdot E \qquad \textbf{5.9}$$

Donde W_{el} es el trabajo eléctrico en $Jmol^{-1}$, q la carga en $Coulomb \cdot mol^{-1}$ y E el potencial en voltios.

La carga total transferida por mol de combustible equivale a:

$$q = -n \cdot N_{Avg} \cdot q_{el} \quad \textbf{5.10}$$

Donde n es el número de electrones por molécula de hidrógeno, N_{Avg} el número de Avogrado que es 6,023·10^{23} moléculas/mol y q_{el} la carga de un electrón, equivalente a 1,602·10^{-19} C/electrón.

La forma más usual de encontrar esta ecuación es $q = n \cdot F$ ya que el producto del número de Avogrado con la carga del electrón se conoce como la constante de Faraday, F=96485 Coulomb/electrón·mol.

Por tanto, el máximo trabajo entregado por la celda es igual a:

$$W_{el} = -n \cdot F \cdot E \quad \textbf{5.11}$$

Y como el máximo trabajo es igual al cambio de energía libre de Gibbs de la reacción ($W_{el} = \Delta G$), el potencial teórico de la pila de combustible, la llamada tensión en circuito abierto, queda como:

$$E = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad \textbf{5.12}$$

En el caso de la reacción global de la pila de combustible PEM n será 2 ya que se transfieren dos electrones por cada mol de hidrógeno que reacciona.

$$E = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} = \frac{237100\ {}^{J}/_{mol}}{2 \cdot 96485\ {}^{C}/_{mol}} = 1{,}229\ V \quad \textbf{5.13}$$

Este es el voltaje ideal de una celda de combustible a 25°C, en condiciones estándar, pero si se aumenta la temperatura de operación y la presión, la energía libre de Gibbs cambia. Para deducir el voltaje ideal en otras condiciones se utiliza la ecuación de Nerst, obtenida a través de un balance termodinámico a circuito abierto, sin carga conectada a la celda. La ecuación de Nerst es la siguiente:

$$E_{Nerst} = 1{,}229 - 0{,}85 \times 10^{-3}(T - 298{,}15) + 4{,}31 \times 10^{-5} \cdot T \left[ln(p_{H_2}) + \frac{1}{2} ln(p_{O_2}) \right] \quad \textbf{5.14}$$

Donde E_{Nerst} es el voltaje de la celda a circuito abierto, T la temperatura de operación de la celda, p_{H_2} la presión del hidrógeno y p_{O_2} la presión del oxígeno.

5.4.2 Pérdidas de tensión – Rendimiento electroquímico

Estas pérdidas de voltaje, llamadas polarización o sobrepotencial son la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio.

Cada pila de combustible tiene un comportamiento diferente, y este se muestra en las llamadas curvas de polarización.

La dependencia del potencial de una celda de combustible en función de la corriente viene dada por una gráfica del siguiente tipo, que como se ha comentado es diferente para cada tipo de celda:

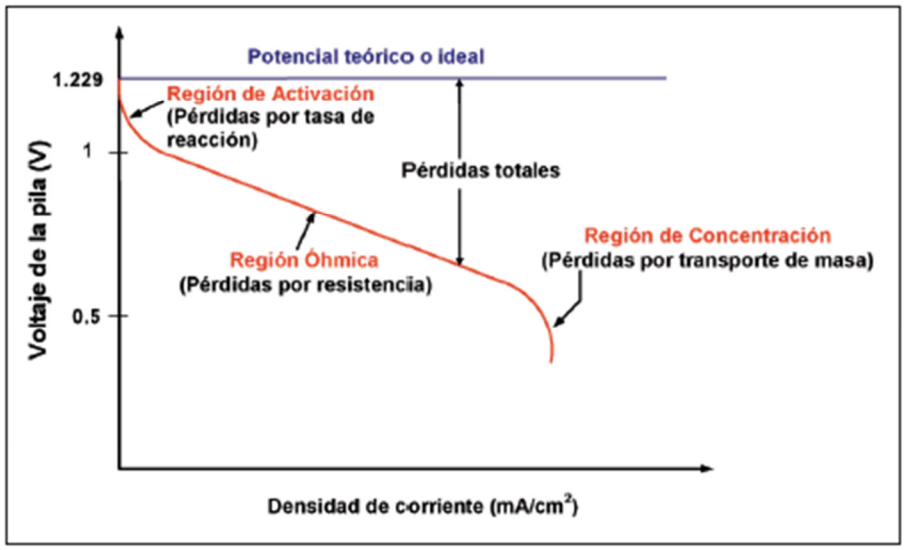

Figura 18. Típica curva de polarización de una celda de combustible – Fuente: Energia2012 [4]

En la curva de polarización se pueden observar básicamente tres fenómenos, que se dan respectivamente a densidades de corriente bajas, medias y altas. Estos fenómenos de pérdidas se van superponiendo. Las pérdidas son:

- Pérdidas por activación. Se dan a bajas densidades de corriente y son causadas por la energía de activación de las reacciones electroquímicas en los electrodos, y es que una parte de voltaje se emplea en transferir electrones desde y hacia los electrodos. Estas pérdidas dependen del material y la microestructura de los electrocatalizadores y de la actividad química de los reactantes.

- Pérdidas óhmicas. Son debidas a la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, la resistencia electrónica en los electrodos y a la resistencia de contacto. Al igual que la resistencia eléctrica, cuanto mayor es la intensidad que circula mayor es la pérdida de voltaje, por tanto, son proporcionales a la densidad de corriente. Dependen del tipo de material, la geometría de la pila y la temperatura.

- Pérdidas por concentración o por transporte de masa. A medida que aumenta la intensidad la reacción en los electrodos es más intensa y puede llegar a ocurrir que los reactantes (combustible y oxígeno) no consigan llegar a la velocidad suficiente o se produzcan pérdidas de concentración de los reactivos en el electrodo, es decir, los reactantes se consumen más rápido respecto a los que llegan a la superficie del electrodo. Es debido a las tasas finitas que hay en la transferencia de masa de los reactantes. Dependen enormemente de la densidad de corriente y también de la estructura de las placas y los electrodos.

Otras pérdidas que se pueden producir son pérdidas por corrientes internas, relevantes a circuito abierto (intensidad nula). Son debidas a que el electrolito deja pasar moléculas de combustible y no tiene una conductividad eléctrica totalmente nula, es decir, a parte de los iones también pasan moléculas de combustible y electrones a través del electrolito.

El voltaje real de la celda se calculará como el potencial teórico, anteriormente explicado, menos estos sobrepotenciales:

$$V = E_{Nerst} - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} - V_{int} \qquad \textbf{5.15}$$

Pérdidas por activación

Para aproximar las pérdidas por activación se puede utilizar la ecuación de Tafel. El sobrepotencial sigue una ley logarítmica con la densidad de corriente:

$$V_{act} = A \cdot ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad \textbf{5.16}$$

Donde A es una constante, j la densidad de corriente y $j_0$la densidad de corriente umbral a partir de la cual comienza la reacción. La constante A se puede calcular teóricamente como:

$$A = \frac{R \cdot T}{2 \cdot \alpha \cdot F} \quad \textbf{5.17}$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta, F la constante de Faraday y α depende del catalizador, se llama el coeficiente de transferencia de carga. Hay que tener en cuenta las pérdidas tanto en ánodo como en cátodo:

$$\Delta V_{act} = A_a \cdot ln\left(\frac{j}{j_{0a}}\right) + A_c \cdot ln\left(\frac{j}{j_{0c}}\right) \quad \textbf{5.18}$$

Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas siguen la ley de Ohm, pero como contribuyen a dichas pérdidas tanto la parte eléctrica como la iónica se tendrán en cuenta las dos resistencias.

$$V_{ohm} = j \cdot (R_{elec} + R_{ionic}) \quad \textbf{5.19}$$

Donde R_{elec} es la resistencia de la parte eléctrica y R_{ionic} la resistencia de los iones. Esta última es la que domina más debido a que es más complicado el transporte de carga a través de la membrana que no la circulación de electrones. La conductividad eléctrica de los materiales es mayor que la conductividad iónica generalmente. Los electrones tienen total libertad para moverse a lo largo y ancho del conductor y, en cambio, los iones se mueven por los espacios vacantes de la estructura cristalográfica. La conductividad iónica depende de la temperatura y la cantidad de agua en el material conductor.

Pérdidas por concentración

Estas se pueden calcular con el procedimiento explicado a continuación.

Primero se tiene en cuenta la ley de Fick ya que expresa que el flujo del reactivo es proporcional a su gradiente de concentración:

$$\dot{\eta} = \frac{D \cdot \Delta_c}{\delta} \cdot A \qquad \textbf{5.20}$$

Donde $\dot{\eta}$ es el flujo del reactante, D el coeficiente de difusión del reactivo, Δ_c el gradiente de concentración, δ la distancia de difusión y A el área activa del electrodo.

Con esta anterior expresión y la ley de Faraday se extrae que la razón a la cual los reactivos son consumidos en la reacción electroquímica es igual al flujo de difusión:

$$j = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot (c_b - c_s)}{\delta} \qquad \textbf{5.21}$$

Ley de Faraday:

$$\dot{\eta} = \frac{j}{nF} \qquad \textbf{5.22}$$

Se forma una corriente límite cuando la concentración de reactivo en el electrodo es cero ($c_s = 0$), cosa que puede llegar a suceder si la demanda supera la velocidad de suministro:

$$j_L = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot c_b}{\delta} \quad \textbf{5.23}$$

Hay expresiones que indican el potencial en el volumen del electrolito, como la siguiente:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln(c_b) \quad \textbf{5.24}$$

Y otras que sirven para indicar el potencial en la superficie del electrodo:

$$E_s = E^0 - \frac{RT}{nF} ln(c_s) \quad \textbf{5.25}$$

Con estos dos potenciales se puede determinar el sobrepotencial que se produce en una interfase cuando existe un gradiente de concentración de reactivos:

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{c_s}{c_b}\right) \quad \textbf{5.26}$$

Y combinando con las anteriores expresiones de la razón a la cual los reactivos son consumidos y la corriente limite, las pérdidas por concentración se calcularán como:

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad \textbf{5.27}$$

Donde R es la constante general de los gases, T la temperatura de operación, n el número de electrones por molécula, F la constante de Faraday, j la corriente generada y j_L la corriente límite.

5.5 Pilas de combustible necesarias

El grupo de generadores debe ser capaz de servir todas las condiciones de carga, por tanto, su capacidad total debe ser superior al mayor consumo máximo de las diferentes condiciones de carga. En el presente trabajo el máximo consumo medio de potencia es de 177,58 kW y la máxima potencia real de 328,74 kW.

Con el fin de garantir el servicio en todas las condiciones de carga se va a disponer de 4 módulos de pilas de combustible, dos de 120 kW y dos de 50 kW con lo cual se garantiza el suministro en todas las situaciones de carga. Estos módulos van a trabajar a una temperatura de 80ºC.

El primer paso va a ser calcular el voltaje que va a ofrecer cada una de las celdas de combustible a 80ºC.

El máximo voltaje posible viene determinado por la energía libre de Gibbs, que en este caso es de 226, kJ/mol (valor obtenido de tablas (Tabla A **20**)) y, por tanto, el voltaje máximo será:

$$E = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} = \frac{226000\ {}^{J}/_{mol}}{2 \cdot 96485\ {}^{C}/_{mol}} = 1{,}17\ V \qquad \textbf{5.28}$$

Esto suponiendo que el hidrógeno y el oxígeno tienen una pureza del 100% y están en condiciones estándar de trabajo, a 25ºC y 1 bar. Pero la energía libre de Gibbs depende de la temperatura y la presión de los reactantes, con lo que si se cuantifican estos efectos la energía libre de Gibbs queda de la siguiente forma:

$$\Delta \bar{g} = \Delta \bar{g}^0 - R \cdot T \cdot ln\, Q \qquad \textbf{5.29}$$

Donde R es la constante universal de los gases, $\Delta \bar{g}^0$ se encuentra tabulado y Q el cociente de la reacción. Q se calcula mediante las concentraciones, en el caso de la celda de hidrógeno y oxígeno:

$$Q = \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\,1/2}}{a_{H_2O}} \qquad \textbf{5.30}$$

Aunque en el caso de los gases la concentración es equivalente a la presión parcial, se tiene en cuenta que se opera con oxígeno puro, con lo cual queda como sigue a continuación:

$$Q = \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad \textbf{5.31}$$

Y finalmente sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = -\frac{\Delta \bar{g}^0}{n \cdot F} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad \textbf{5.32}$$

En el caso del presente trabajo no se va utilizar oxígeno puro sino aire, y la temperatura a que se encuentran los gases no será de 25°C sino que se supone que será de 35°C.

$$E = 1{,}17 + \frac{8{,}31 \cdot 308{,}15}{2 \cdot 96485} \ln\left(\frac{0{,}9925 \cdot \sqrt{0{,}21}}{1}\right) = 1{,}16\ V \quad \textbf{5.33}$$

Se ha considerado que solo hay un 21% de oxígeno en el aire y el hidrógeno tiene una pureza del 99,25%.

5.5.1 Pérdidas de voltaje

En este apartado se va a explicar cómo se calculan estas pérdidas con ecuaciones. Debido a su complejidad y a la cantidad de parámetros que se deberían de calcular antes de poder calcular las ecuaciones aquí expuestas, a la hora de calcularlas se van a hacer una serie de suposiciones como se va a ver en el apartado 5.6.

Pérdidas por activación

Para poder calcular las pérdidas de voltaje por activación se requiere el cálculo de la densidad de corriente de intercambio, un complicado cálculo que sale fuera del alcance del presente proyecto ya que son profundos conceptos acerca de la cinética de las reacciones. A pesar de eso se va explicar cómo se

calcularía. Para esto hay que entender las reacciones de oxidación y reducción que se producen en los electrodos.

Considerando que la reacción en el cátodo es la siguiente:

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad \textbf{5.34}$$

Si la densidad de corriente es cero no es que no se esté produciendo ninguna actividad en el electrodo, sino que la reacción inversa a esta también se está produciendo a la misma velocidad, pero en sentido inverso. Hay un equilibrio expresado de la siguiente forma:

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \leftrightarrow 2H_2O \quad \textbf{5.35}$$

Los electrones van y vienen al electrodo continuamente. Esta densidad de corriente es la que se llama densidad de corriente de intercambio.

Los reactantes se consumen en proporción a su concentración en la superficie del electrodo.

Se definen primeramente las velocidades de las reacciones que tienen lugar.

Velocidad de oxidación:

$$v_{ox} = k_c C_{red} \quad \textbf{5.36}$$

Velocidad de reducción:

$$v_{red} = k_a C_{ox} \quad \textbf{5.37}$$

Donde C_{red} y C_{ox} son las concentraciones de la sustancia reducida y de la sustancia oxidada respectivamente, y k un coeficiente explicado más adelante.

El flujo de electrones que se produce entre las reacciones de la pila genera la corriente eléctrica. Si se divide este flujo por unidad de superficie del electrodo se obtiene la densidad de corriente j, de la que se distingue la densidad de corriente catódica (j_c) y la anódica (j_a).

$$j_c = nFv_{ox} \quad \textbf{5.38}$$

$$j_a = nFv_{red} \quad \textbf{5.39}$$

Recurriendo a la teoría del estado de transición se conoce que a mitad de camino entre una especie reactiva y el producto de la reacción se encuentra una especie intermedia llamada complejo activado. Es una estructura modificada del reactivo pero que aún no se ha convertido en reactivo. Es energéticamente complicado formar esta especie y para eso se requiere la energía de activación. Si la especie reactiva adquiere la energía suficiente para superar esta barrera entonces el estado de transición podrá formarse y puede evolucionar hasta el producto.

K es la constante cinética de la reacción y está relacionada con la barrera energética característica de la reacción para poder producirse. Esta barrera depende de la energía libre de Gibbs de los reactantes. Cada uno de los coeficientes se puede calcular como sigue a continuación:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad \textbf{5.40}$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann (1,38065x10^{-23} J/K), h la constante de Planck (6,626x10^{-34} J·s) y ΔG la energía libre de activación en kJ/mol.

La densidad de corriente neta generada será la diferencia entre dicho consumo o generación de electrones, ya que cada reacción consume o genera electrones:

$$j = j_a - j_c \quad \textbf{5.41}$$

Con lo cual la densidad de corriente será calculada como:

$$j = nF\frac{k_B T}{h} C_{red} e^{\left(-\frac{\Delta Ga}{RT}\right)} - nF\frac{k_B T}{h} C_{ox} e^{\left(-\frac{\Delta Gc}{RT}\right)} \quad \textbf{5.42}$$

Finalmente, es importante mencionar la relación entre la densidad de corriente y el potencial de la pila, que viene dada por la ecuación de Butler - Volmer:

$$j = j_0 \left[exp\left(\frac{-\alpha_{Red} F(E - E_{r)}}{RT} \right) - exp\left(\frac{\alpha_{Ox} F(E - E_{r)}}{RT} \right) \right] \quad \textbf{5.43}$$

Esta ecuación nos indica que la corriente eléctrica producida en la reacción aumenta exponencialmente con la tensión de activación.

En la ecuación anterior el término E_r es el potencial reversible o de equilibrio. Este potencial toma el valor de 0V en el ánodo y, en nuestro caso, de 1,17 V en el cátodo. La diferencia entre el potencial del electrodo y potencial de equilibrio es el llamado sobrepotencial que es el término responsable de la generación de electricidad.

Ahora ya se puede definir la densidad de corriente de intercambio. Cuando las reacciones de ambos electrodos están en equilibrio, la corriente neta es cero, pero hay actividad en los electrodos, como se explicaba en el inicio de este apartado. Por tanto:

$$j = 0 \rightarrow j_a = j_c \quad \textbf{5.44}$$

Con lo cual se definen unas densidades de corriente de equilibrio, que serán iguales las dos, y equivalen a la densidad de corriente de intercambio.

$$j = 0 = j_{a,eq} - j_{c,eq} \Rightarrow j_{a,eq} = j_{c,eq} = j_0 \quad \textbf{5.45}$$

Pérdidas óhmicas

Tres cuestiones importantes que se deben tener en cuenta a la hora de diseñar una celda de combustible con la mínima resistencia interna posible son las siguientes:

- Utilizar electrodos con la máxima conductividad posible.
- El apropiado diseño y el uso de los materiales adecuados para las placas bipolares.
- Hacer el electrolito tan delgado como se pueda. Se debe llegar a un equilibrio entre el nivel de robustez necesario para mantener el flujo de un electrodo a otro y que sea lo suficiente delgado para reducir la resistencia.

5.5.2 Tensión de celda y número de celdas

Se debe encontrar el punto de operación a potencia nominal de la pila, que es aquel que se identifica en la curva de polarización, donde se indica la densidad de corriente a la que se genera la tensión prevista para cada celda. Se va a calcular y representar una curva de polarización propia para la pila de combustible que se quiere dimensionar y se va a identificar este punto de operación.

Según el libro *Fuel Cell Systems Explained* los valores típicos de densidad de corriente están entre 300 y 1000 mA/cm^2. Para que las pérdidas de voltaje sean mínimas este valor no debe ser muy grande ya que como más elevado es este valor mayores serán las pérdidas. Entonces, para dimensionarlo se ha buscado un equilibrio entre las densidades de corriente de intercambio y la densidad de corriente. Según *Fuel Cell Systems Explained* la densidad de corriente de intercambio no suele ser muy elevada, y como más pequeña sea, mayor será la pérdida de voltaje.

Mediante la hoja Excel se han calculado todas las pérdidas considerando distintas densidades de corriente y se ha hecho el gráfico correspondiente.

Para las pérdidas por concentración no se ha utilizado la ecuación 5.27 debido a su complejidad, sino que se ha utilizado una aproximación empírica que se ajusta muy bien a los resultados si las constantes m y n se escogen de forma correcta. La expresión es la que sigue a continuación:

$$\Delta V_{conc} = m \cdot e^{ni} \qquad \textbf{5.46}$$

Donde n es una constante que suele tener el valor de 8x10^{-3} cm^{2}mA^{-1} y m otra constante que se va a obtener del artículo en que se presentó esta forma empírica de calcular las pérdidas por concentración. Este artículo es el de *Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack* [29]. Por tanto, se han cogido los valores experimentales de la resistencia interna y la constante m obtenidos en el proyecto del artículo para una temperatura de 72°C, muy parecida a la deseada para el funcionamiento de la pila de combustible aquí dimensionada. Cabe destacar que los valores de la resistencia disminuyen a medida que aumenta la temperatura. Estos valores son los siguientes:

m= 2,74x10^{-5} V

R= 2,25x10^{-4} kΩ·cm^2

Antes de calcular la tensión de cada celda también vale la pena decir que se considera que la densidad de corriente siempre será mayor que la densidad de corriente de intercambio. La ecuación 5.16 puede ser reescrita como:

$$\Delta V_{act} = A\, ln\, j - A\, ln\, j_0 \qquad \textbf{5.47}$$

Como la segunda parte de esta ecuación es una constante se puede considerar como parte del circuito abierto, con lo cual:

$$E_0 = E + ln\, j_0 \qquad \textbf{5.48}$$

Donde E_0 es el voltaje en circuito abierto de la celda, con lo cual el cálculo del voltaje final de la cada una de las celdas será el siguiente:

$$V_{cel} = E_0 - A \cdot ln\, j - j \cdot r - m \cdot e^{ni} \qquad \textbf{5.49}$$

Para llevar a cabo estos cálculos se ha tomado como valor de densidad de corriente de intercambio 0,04 mA/cm^2.

Finalmente, se ha calculado la curva de polarización para la pila de combustible con diferentes valores de densidad de corriente. A continuación se muestra los valores obtenidos para diferentes densidades y la curva de polarización:

j (mA/cm^2)	Vcell (V)
0	1,16
10	0,9368
50	0,8635
100	0,8244
200	0,7741
300	0,7353
400	0,7009
500	0,6687
600	0,6370
700	0,6043
800	0,5673
900	0,5199
1000	0,4482

Tabla 17. Valores obtenidos de la tensión de cada una de las celdas de combustible en función de la densidad de corriente

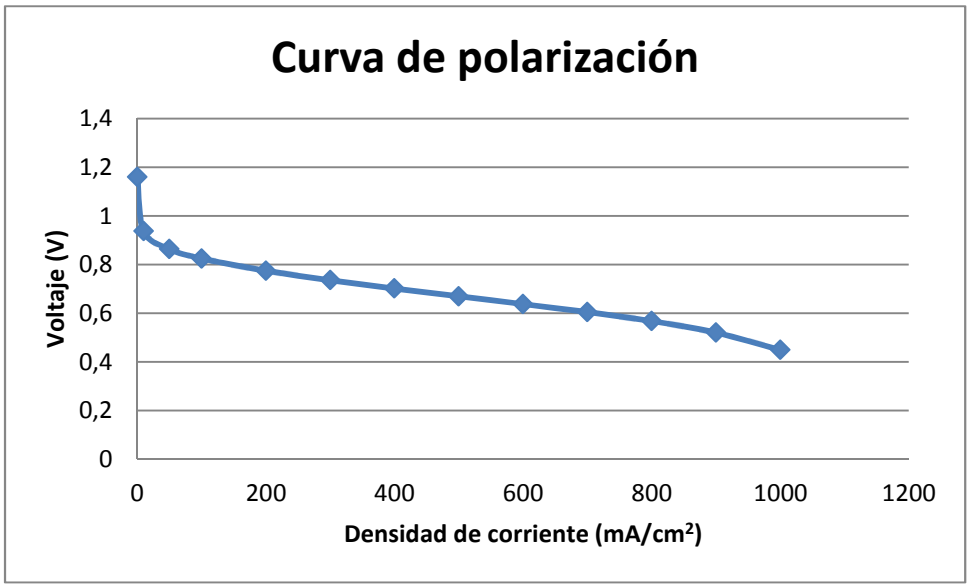

Figura 19. Curva de polarización de la pila de combustible dimensionada – Fuente: Elaboración del Autor

Como se puede observar tiene el comportamiento típico de cualquier curva de polarización, al principio desciende rápidamente la tensión debido a las pérdidas por activación, después más o menos se estabiliza y va disminuyendo conforme las pérdidas óhmicas debidas a la resistencia interna y finalmente a medida que se aumenta más y más la densidad de corriente la tensión cae más rápido.

Como punto de operación a potencia nominal se supone que va a ser a 500 mA/cm^2 con un voltaje de 0,6687 V. Por tanto ya se puede calcular la eficiencia de la celda de combustible, conociendo la tensión teórica que podría entregar y la tensión que realmente entrega en el punto normal de operación:

$$Eficiencia\ de\ la\ celda = \frac{0{,}6687}{1{,}16} \cdot 100\% = 57{,}65\% \qquad \textbf{5.50}$$

Si se relaciona el voltaje con la eficiencia se puede considerar que, si toda la energía del hidrógeno, es decir, su poder calorífico, se transformará en energía eléctrica la tensión vendría dada por:

$$E = \frac{-\Delta \bar{h}_f}{2F} \qquad \textbf{5.51}$$

Si se utiliza el poder calorífico superior este voltaje equivale a 1,48 V y si se utiliza el poder calorífico inferior 1,25 V. Si se calcula la eficiencia respecto a esa tensión, con el poder calorífico superior, la eficiencia de la pila será la siguiente:

$$Eficiencia\ celda = \frac{0{,}6687}{1{,}48} \cdot 100\% = 45{,}18\% \qquad \textbf{5.52}$$

Número de celdas necesarias

Finalmente se va a calcular el número de celdas de combustible necesarias para obtener los 50 kW necesarios para el módulo.

Se conoce que la tensión total del apilamiento es igual al sumatorio de la tensión de cada una de las celdas, asimismo con un sencillo cálculo se obtienen el número de celdas necesarias para el apilamiento.

La potencia es igual a voltaje por intensidad. Se ha ajustado de manera que el voltaje será de 400 V y la intensidad de 125 A. El número de celdas será:

$$N = \frac{400}{0{,}6687} = 598{,}17 \cong 599\ celdas \qquad \textbf{5.53}$$

En las siguientes tablas extraídas de la hoja Excel se pueden observar los cálculos y resultados del proceso anteriormente explicado:

Parámetro	Valor	Unidades
Potencia deseada=	50000	W
T operación pila=	253,15	K
$\Delta \bar{g}_0$ tablas=	226000	J/mol
E_0=	1,17	V
E cond no estándar=	1,16	V
Vapilamiento=	400	V
N=	598,207	celdas
Ntot=	599	celdas
I=	125	A
j=	5	A/cm2

j=	500	mA/cm2
Vcelda=	0,668664654	V

Tabla 18. Cálculo de distintos parámetros de la pila de combustible

Pérdidas de voltaje		
Pérdidas por activación		
A=	0,04	
j_0=	0,04	mA/cm^2
A*ln j_0=	-0,128755033	
Pérdidas óhmicas		
R=	0,000225	kΩ·cm2
Vohm=	0,1125	V
Pérdidas por concentración		
Vconc=	0,001495989	V
m=	0,0000274	V
n=	0,008	cm^2/mA

Tabla 19. Valores utilizados en Excel para el cálculo de las pérdidas de voltaje

Hay que destacar el cálculo de la constante A para el cálculo de las pérdidas por activación. Esta constante se ha calculado como se indica en la fórmula 5.17, tanto para el ánodo como para el cátodo, obteniendo prácticamente el mismo resultado. Para el ánodo se ha tenido en cuenta que se utiliza como material la mezcla $Pt_{90}Ni_{10}/C$ con coeficiente de transferencia de carga de 0,25 y para el cátodo una mezcla de $Pt_{70}Sn_{30}/C$ con un coeficiente de transferencia de carga de 0,24.

5.5.3 Sistema de arranque

Para poner en marcha todo el sistema de pilas de combustible mediante la activación de compresores y demás elementos necesarios para iniciar las reacciones dentro de las pilas se propone el uso de unas innovadoras baterías. Estas baterías son creación de Power Japan Plus y reciben el nombre de Ryden.

Este tipo de batería surgió de la necesidad de una batería con un rendimiento mejorado pero sin comprometer aspectos como el precio, la fiabilidad o la seguridad.

Son baterías de carbono, con carbono tanto en el ánodo como en el cátodo. Tienen la misma capacidad energética que las baterías tradicionales de iones de litio pero se recargan hasta veinte veces más rápido.

Además esta batería es más segura, duradera y rentable. El hecho de que el precio sea más competitivo y que sea una batería más sostenible es debido a que acompañando al carbón en el ánodo y el cátodo solo hay no metales, no hay metales pesados ni metales difíciles de encontrar. Asimismo el precio no depende de posibles interrupciones en el suministro de metales pesados o tierras raras ni dependen de la subida repentina de los precios de estos.

Este diseño de doble carbono combinado con un electrolito orgánico permite una corriente de flujos única dentro de la batería. Los iones positivos de litio fluyen hacia el ánodo y aniones cargados negativamente se dirigen al cátodo con lo cual se acorta la distancia del flujo de corriente dentro de la batería permitiendo que se cargue más rápidamente.

Otras características de estas baterías son que debido a su estabilidad térmica no requieren de un sistema de refrigeración y que se adaptan a cualquier factor de carga.

Estas baterías operan a 4 V y son mucho más potentes que las baterías más avanzadas de la actualidad.

Además son las primeras baterías que ofrecen el ciclo de vida demandado por consumidores, considerado de más de 3000 ciclos de carga. Es capaz de operar en ambientes complicados lo cual las hace viables para una gran cantidad de aplicaciones, por ejemplo satélites. Se muestra a continuación un diagrama donde se observa que la capacidad de la batería no decae con los ciclos de carga:

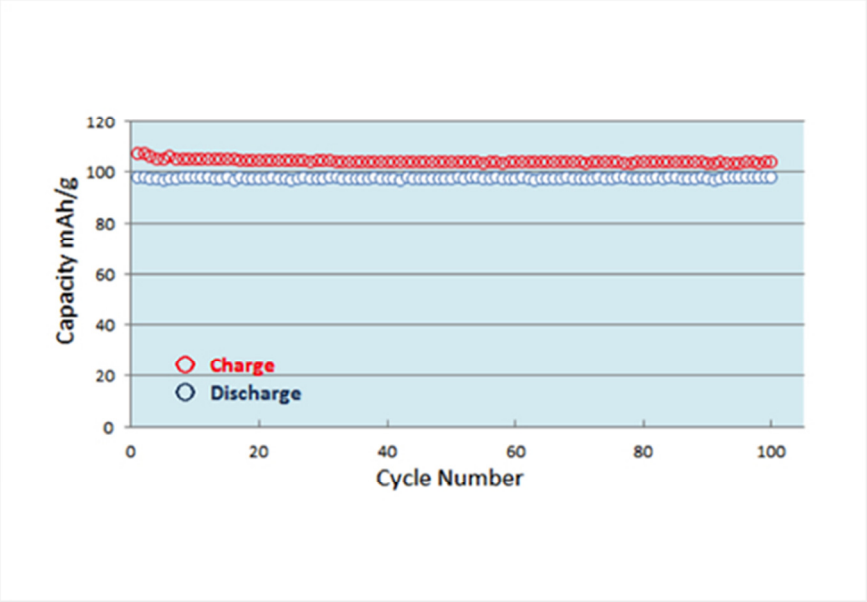

Figura 20. Variación de la capacidad de la batería Ryden en función del número de ciclos de carga – Fuente: Power Japan Plus.

6. Conclusiones

6.1 Conclusiones generales

Analizando el hidrógeno se llega a la conclusión de que la mejor forma de utilizarlo como combustible es en su forma gaseosa, debido al gran esfuerzo que requiere mantenerlo en su forma líquida. Por tanto, debido a las características del hidrógeno gaseoso se tendría que disponer en el yate de sensores de hidrógeno, de otro tanque con nitrógeno para situaciones de emergencia y de una buena ventilación.

Otro punto es la producción de hidrógeno, que no serviría de nada producirlo a partir de combustibles fósiles puesto que el presente trabajo no tendría sentido porque lo que se ahorra por un lado se gastaría por otro. Así pues, el hidrógeno tiene que ser generado a partir de energías renovables como la eólica o la solar, utilizando estas energías para romper la molécula del agua y posteriormente almacenar el hidrógeno generado como vector energético que es.

Las pilas de combustible son dispositivos que económicamente salen más caros que otros generadores diésel convencionales debido al precio de producción del hidrógeno utilizado como combustible, la pureza que debe tener este hidrógeno y los caros materiales empleados en la misma pila. Esto se puede contrarrestar con la posibilidad de aumentar la potencia aumentando el número de celdas del apilamiento además del hecho de no producir emisiones nocivas con el medio ambiente.

El tipo más adecuado de celda de combustible a utilizar en vehículos son las PEM, ya que se ha demostrado su funcionamiento en otros buques similares como los submarinos HDW Class 212 y los modelos posteriores o, por ejemplo también, en autobuses urbanos de diferentes ciudades como Madrid y Barcelona. Sus características son las ideas para utilizarlas en el sector de los transportes, y es que presentan una rápida puesta en marcha y apagado, tienen poco desgaste y durabilidad superior a los otros tipos y la temperatura de operación no es muy elevada ya que está alrededor de los 80ºC.

Una vez realizado el balance eléctrico se llegó a la conclusión de que solo se incluiría un único motor eléctrico y se mantendrían los motores diésel, ya que si se proporcionase toda la potencia necesaria para la propulsión del yate con motores eléctricos incrementaría demasiado la cantidad de pilas de combustible y el empacho de esas sería demasiado grande para un yate de pasajeros, se debería quitar espacio habilitado a otras necesidades del armador, lo cual no gustaría mucho. En otros buques donde el espacio no sea un problema quizá se podría sustituir.

Se ha utilizado el método de Holtrop y Mennen para analizar la potencia necesaria para que el buque navegase a una velocidad de siete nudos, con lo cual se ha obtenido que se requiere una potencia al freno de 52 kW, y a partir de aquí se ha seleccionado un motor eléctrico comercial, del fabricante TEMA [46].

Finalmente, se ha llegado a la conclusión de que es muy complicado el modelado de una pila de combustible y que la realización de esto podría ocupar un trabajo entero. Se pueden utilizar distintos tipos de modelos pero los más utilizados calculan muchos parámetros de forma experimental.

Igualmente cabe tener en cuenta muchos factores como la gestión del agua o el calor, el control de la potencia de salida, el control de los flujos de los reactivos y otros que hacen que sea una larga y laboriosa tarea la de calcular todos los parámetros.

Mediante ecuaciones relativamente sencillas y algunas suposiciones sacadas de datos experimentales de otros autores, se ha podido calcular la curva de polarización, identificar el punto de operación y así poder determinar el número de celdas de combustible que serán necesarias para el apilamiento.

6.2 Grado de cumplimiento de los objetivos

A continuación se va a hacer una reflexión sobre el cumplimiento de los objetivos que perseguía el presente trabajo.

Respecto al uso de hidrógeno como sustituto de los combustibles fósiles ha quedado demostrado que se puede utilizar tomando las medidas de seguridad necesarias, aunque este conlleve un mayor gasto económico. Se ha visto que existen una gran cantidad de métodos para generar hidrógeno, tanto a partir de fuentes fósiles como a partir de fuentes renovables y, por tanto, el suministro de hidrógeno no debe ser un problema.

En relación con la generación de electricidad mediante pilas de combustible a bordo, se concluye que es posible alimentando estas pilas con hidrógeno gaseoso, que puede ir almacenado en un tanque a bordo, y aire, que se puede obtener del exterior del yate sin ningún problema.

En cuanto al dimensionamiento de las pilas de combustible el proceso ha sido más complicado de lo que se creía y no se ha podido dimensionar más que los parámetros generales como voltaje de cada celda, densidad de corriente y otros sin entrar en detalle en el dimensionamiento de los flujos de alimentación de la pila o del dimensionamiento del sistema de refrigeración, ya que se hubiera complicado mucho el trabajo. Otro aspecto que no se ha podido calcular es el espacio ocupado por la pila de combustible de 50 kW dimensionada, de manera que no se ha podido comparar su empacho con el de los generadores diésel que utiliza el yate de referencia.

Por lo que se refiere a la implementación de un motor eléctrico para propulsar el yate se ha realizado pero no se ha podido hacer que el uso de este motor eléctrico elimine la necesidad de los motores diésel, ya que se requerirían demasiadas pilas de combustible a bordo para generar tanta electricidad, con lo cual se ocuparía una gran cantidad de espacio dentro del yate.

Acerca del estudio acerca de los intereses económicos y políticos que afectan a tecnologías como el hidrógeno o las pilas de combustible se aborda en el Anexo 2, logrando el objetivo marcado.

Finalmente, el objetivo principal de reducir la contaminación reduciendo las emisiones nocivas para el medio ambiente de los buques, ha quedado demostrado que con las pilas de combustible así sería ya que si se utiliza hidrógeno como combustible el único residuo que generan es agua. Se quería calcular el ahorro en las emisiones de gases nocivos como CO, CO_2, NOx o SOx pero en la hoja de características del fabricante de los generadores diésel utilizados en el yate no se especifica ninguno de esos datos.

6.3 Líneas de futuro

Para que se pueda utilizar el hidrógeno en distintas aplicaciones se debería de poder producirlo in situ, en el mismo lugar donde se vaya a utilizar, alimentando el sistema únicamente con agua. Este es un tema que algunos inventores ya han conseguido, como se va a ver en el Anexo 2, pero que parece que no ha interesado ya que no se ha desarrollado más, en el Anexo 2 se van a analizar posibles causas de porque puede ser que esto sea así.

Si se quiere seguir utilizando hidrógeno gaseoso se deberá de seguir innovando en las juntas y los sellos de cualquier sistema que contenga hidrógeno ya que debido a su baja viscosidad se producen fugas difíciles de detectar.

Otro camino por el que se tiene que seguir investigando es el de los materiales utilizados en las pilas de combustible ya que tienen un gran efecto en los precios de estos dispositivos. Si se consiguiera abaratar las pilas como han hecho los investigadores japoneses de Power Japan Plus con las baterías Ryden, donde se ha conseguido su funcionamiento sin costosos metales, sería un gran avance que permitiría impulsar la producción en serie de las pilas de combustible.

La mejora de las placas bipolares es considerada también como factor clave, se debe investigar acerca de nuevos materiales y nuevas formas geométricas. Las placas bipolares tienen una gran importancia en

el global de la celda porque representan un 80% del peso del stack y el 45% del coste total aproximadamente.

Bibliografía

[1] Almarza, J. Diseño y Fabricación de una Pila de Combustible de Hidrógeno de Baja Potencia. Proyecto Fin de Carrera. UPC, Escuela Técnica Superior de Ingenierías Industrial y Aeronáutica de Terrassa, Departamento de Ingeniería Mecánica, 2010 [en línea].

[2] Aporta, C.; Martínez, P.; Pasquevich, D. Estudio de los ciclos termoquímicos para la producción de hidrógeno nuclear. En: CNEA. *Comisión Nacional de Energía Atómica* [en línea]. 2011, núm. 41-42, p. 5-10. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/pdfs/revista_cnea/41/ciclos-termicos.pdf> [Consulta: Mayo 2014]

[3] Asociación Española de Pilas de Combustible. Disponible en: <http://www.appice.es/app.php> [Consulta: Abril 2014]

[4] Barreras, F.; Lozano, A. Hidrógeno: Pilas de combustible tipo PEM [en línea]. LITEC-CSIC, Universidad de Zaragoza. Disponible en: <http://www.energia2012.es/sobre-energ%C3%ADa/otras-fuentes-de-energ%C3%ADa/hidr%C3%B3geno-pilas-de-combustible-de-tipo-pem> [Consulta: Abril 2014]

[5] Botas, J.A.; Calles, J.A.; Dufour, J.; San Miguel, G. La economía del hidrógeno – una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. En: *Asociación Española de Científicos* [en línea]. Móstoles: Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos. Disponible en: <http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LAECONOMIADELHIDROGENO.pdf> [Consulta: Abril 2014]

[6] Brey, J.J. Hidrógeno y pilas de combustible: seguridad y sostenibilidad energética. *Revista Ambienta* [en línea]. 2012, núm. 100. Disponible en: <http://www.revistaambienta.es/WebAmbienta/marm/Dinamicas/secciones/articulos/Brey.htm> [Consulta: Mayo 2014]

[7] Bruun,K.; Ovrum,E. Fuel Cell for Ships. En: DNV. *Det Norske Veritas*. Høvik, 2012. Disponible en: <http://www.dnv.com/binaries/fuel%20cell%20pospaper%20final_tcm4-525872.pdf> [Consulta: Marzo 2014]

[8] Caterpillar. Acert B Marine Propulsion. Disponible en: <https://marine.cat.com/cda/files/1377726/7/Cat%20C32%20ACERT%20Spec%20Sheet%20-%20Commercial.pdf> [Consulta: Mayo 2014]

[9] Chang, R. Química. Séptima edición. México, D.F.: McGraw-Hill, 2003. ISBN 970-10-3894-0.

[10] Chenoy, B. Un genio sin luz. *El País* [versión digital], 3 Enero 2010. Disponible en: <http://elpais.com/diario/2010/01/03/domingo/1262494365_850215.html>

[11] Chow, S. Petroquímica y Sociedad. Historia del petróleo. En: *Biblioteca Digital* [en línea]. Disponible en: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_7.html> [Consulta: Marzo 2014]

[12] Cid, I. Hidrógeno: Vector energético del siglo XXI. Proyecto fin de carrera, UNIZAR, Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial, 2010 [en línea]. Disponible en: <http://zaguan.unizar.es/TAZ/EUITIZ/2010/5452/TAZ-PFC-2010-395.pdf>

[13] CMR Prototech. Projects. Proyecto REMKOF – Clean Marine Power and Propulsion. Disponible en: <http://www.prototech.no/index.cfm?id=256192> [Consulta: Mayo 2014]

[14] CNH2. Centro Nacional del Hidrógeno. Info H2. Disponible en: <http://www.cnh2.es/info-h2/pilas-de-combustible/> [Consulta: Marzo 2014]

[15] Corti, H. Hidrógeno y celdas de combustible, sueños y realidades: La tecnología de la segunda civilización solar. *Ciencia hoy*. 2007, vol. 17, núm. 99, p. 34-45.

[16] Delpizzo, R. What happened to fuel cells (on ships)? En: *ABS* [en línea]. Washington: Junio 2013. Disponible en: <http://higherlogicdownload.s3.amazonaws.com/SNAME/c94aa3c4-ac81-452f-83a9-e8fdbd2e7837/UploadedFiles/What%20Happened%20to%20Fuel%20Cells%20(On%20Ships).pdf> [Consulta: Junio 2014]

[17] E4ships. Proyecto de demostración del uso de pilas de combustible en diferentes barcos. Disponible en: <http://www.e4ships.de/e4ships-home.html> [Consulta: Abril 2014]

[18] FECYT. Pilas de combustible de hidrógeno: Tipos de pilas. En: FECYT. *Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología* [en línea]. Disponible en: <http://www.fecyt.es/especiales/hidrogeno/tipopilas.htm> [Consulta: Abril 2014]

[19] Feroldi, D.; Serra, M.; Riera, J. Control de Sistemas Basados en Pilas de Combustible Tipo PEM [pdf]. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña, 2006. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/30326/1/doc1.pdf> [Consulta: Mayo 2014]

[20] Fierro, J.L. El hidrógeno: metodologías de producción. *Lychnos* [en línea]: *Cuadernos de la Fundación General CSIC*. 2011, núm. 6, p. 50-54. Disponible en: <http://www.fgcsic.es/lychnos/upload/publicacion.10.ficPDF_castellano.LYCHNOS_6_ESP_WEB.pdf>. ISSN 2171-6463. [Consulta: Mayo 2014]

[21] Fuel Cell Today. Disponible en: <http://www.fuelcelltoday.com/> [Consulta: Abril 2014]

[22] Fuel cells 2000. The Port of the Future. Disponible en: <http://www.fuelcells.org/uploads/Port-of-the-Future.pdf> [Consulta: Junio 2014]

[23] Gas Natural Fenosa. Innovación y Futuro. Almacenamiento de hidrógeno en el parque eólico de Sotavento. Disponible en: <http://www.gasnaturalfenosa.es/es/conocenos/innovacion+y+futuro/lineas+de+actuacion/almacenamiento+de+energia/1297131825644/parque+eolico+de+sotavento.html> [Consulta: Mayo 2014]

[24] HyWeb. Hydrogen and Fuel Cells. Energy mix hydrogen. Disponible en: <http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energiew-eng3.html> [Consulta: Mayo 2014]

[25] IEA. Hydrogen Coordination Group. Hydrogen Production and Storage [pdf]. En: IEA. *International Energy Agency*. Paris, 2006. Disponible en: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf> [Consulta: Mayo 2014]

[26] Keith, D.W.; Farrell, A.E. Rethinking hydrogen cars. *Science*, 2003, vol. 301, p. 315-316.

[27] Laborde, M.A.; Rubiera, F. La energía del hidrógeno. Madrid: Ediciones CYTED, 2010. ISBN: 978-987-26261-0-5.

[28] Larminie, J.; Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained [en línea]. 2ª ed. Chichester: Wiley, 2003. Disponible en: <http://lat.mb.fh-osnabrueck.de/download/Schutz/Download/Fuel%20Cell%20Systems%20Explained.pdf> [Consulta: Marzo-Junio 2014].

[29] Laurencelle, F. et al. Characterization of a BallardMK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack. Fuel Cells [en línea]. 2001, núm. 1, p. 66-71. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1615-6854(200105)1:1%3C66::AID-FUCE66%3E3.0.CO;2-3/pdf> [Consulta: Junio 2014]

[30] netinform. Topics. Hydrogen and Fuel Cell. Disponible en: <http://www.netinform.net/H2/Start.aspx> [Consulta: Abril 2014]

[31] NREL. Hydrogen and Fuel Cell Research. Hydrogen Production and Delivery. En: NREL. *National Renewable Energy Laboratory* [en línea]. Actualizado 13 Mayo 2014. Disponible en: <http://www.nrel.gov/hydrogen/proj_production_delivery.html> [Consulta: Mayo 2014]

[32] NREL. National Renewable Energy Laboratory. Wind-to-hydrogen Project. Disponible en: <http://www.nrel.gov/hydrogen/proj_wind_hydrogen.html> [Consulta: Mayo 2014]

[33] Perez, A. Demostración real del motor de agua Pantone. En: Stop Secrets [en línea]. 7 Junio 2012; 9:45 CET. Disponible en: <http://stopsecrets.ning.com/profiles/blogs/demostracion-real-del-motor-de-agua-pantone> [Consulta: Junio 2014]

[34] Port of Helsinki. Publications. Customer Magazine Port of Helsinki, December 2013. Disponible en: <http://www.portofhelsinki.fi/instancedata/prime_product_julkaisu/helsinginsatama/embeds/helsinginsatamawwwstructure/16276_PH0213-PDF-WWW-HQ.pdf> [Consulta: Junio 2014]

[35] Power Japan Plus. Ryden Dual Carbon Battery. Disponible en: <http://powerjapanplus.com/battery/> [Consulta: Junio 2014]

[36] Pozas, P. Energía libre: Nikola Tesla. En: Liberación Ahora [en línea]. Diciembre de 2009. Disponible en: <http://liberacionahora.wordpress.com/energia-libre-nikola-tesla/> [Consulta: Junio 2014]

[37] Proton Motor Fuel Cells. PM Module S25. Actualizado Enero 2014. Disponible en: <http://www.proton-motor.com/wp-content/uploads/2014/05/Data_Sheet_PM_Module_S25_rev05_English.pdf> [Consulta: Junio 2014]

[38] PTEHPC. ¿Qué es el hidrógeno? ¿Qué son las pilas de combustible? [pdf]. En: PTEHPC. *Plataforma Tecnologica Española del Hidrógeno y de las Pilad de Combustible*. Madrid. Disponible en: <http://ptehpc.org/images/stories/PDFS/triptico%20h2o.pdf> [Consulta: Marzo 2014]

[39] Quimitube. Teoría 21 Termoquímica: Energías libres de Gibbs de formación y reacción. Disponible en: <http://www.quimitube.com/videos/termodinamica-teoria-21-energias-libres-de-gibbs-de-formacion-y-de-reaccion/> [Consulta: Junio 2014]

[40] Rubio, M.A. Modelado dinámico de pilas de combustible en el contexto del control automático. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Informática, Departamento de Informática y Automática, 2008 [en línea].

[41] Romm, J. The hype about hydrogen. *Issues in science and technology* [en línea], 2013. Disponible en: <http://issues.org/20-3/romm/> [Consulta: Marzo 2014]

[42] Sandia National Laboratories. Pilas de combustible para proveer energía en los puertos. Disponible en: <https://share.sandia.gov/news/resources/news_releases/fuel_cell/#.U14dLvl_t1Y> [Consulta: Abril 2014]

[43] SEED Ciencia. Fuentes de energía alternativa: energía de celdas de combustible. En: SEED. *Schlumberger Excellence in Educational Development* [en línea]. Disponible en: <http://www.planetseed.com/es/node/15755> [Consulta: Marzo 2014]

[44] SERC. Schatz Energy Research Center. Schatz Solar Hydrogen Project. Disponible en: <http://www.schatzlab.org/projects/archive/schatz_solar.html> [Consulta: Mayo 2014]

[45] State of Green. Fuel Cell Powered Vessel. Disponible en: <http://www.stateofgreen.com/en/Profiles/Serenergy/Solutions/Fuel-Cell-Powered-Vessel> [Consulta: Abril 2014]

[46] TEMA. Permanen Magnet Motors. SPM 132. Disponible en: <http://www.tema.hr/storage/pdf/SPM_tema.hr.pdf> [Consulta: Junio 2014]

[47] ThyssenKrupp Marine Systems. Products + services. Submarines. Disponible en: <https://www.thyssenkrupp-marinesystems.com/en/hdw-class-212a.html> [Consulta: Marzo 2014]

[48] UAM. Universidad Autónoma de Madrid. Museo Virtual. Tabla Periódica. Hidrógeno. Disponible en: <http://www.uam.es/docencia/museovir/web/Museovirtual/tperiodica/elementos2/h.htm> [Consulta: Marzo 2014]

[49] University of Cambridge. DoITpoMS. Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science. Teaching and learning packages library. Tipos de pilas de combustible. Disponible en: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/types.php> [Consulta: Abril 2014]

[50] USC. University of South Carolina. Center for fuel cells. Disponible en: <http://www.che.sc.edu/centers/PEMFC/about_fuelcell_1.html> [Consulta: Mayo 2014]

[51] Vargas, R. Tendencias energéticas mundiales. En: *Energía a debate* [en línea]. Enero/Febrero 2010. Disponible en: <http://www.energiaadebate.com/Articulos/Enero2010/VargasSuarez.htm> [Consulta: Junio 2014]

[52] Viudes Yachts. Viudes 45 Specification. Disponible en: <http://www.viudes.com/#viudes 45/specification_table_45.html> [Consulta: Mayo 2014]

[53] Wärstilä. Marine. References. Viking Lady. Disponible en: <http://www.wartsila.com/en/references/Viking-Lady> [Consulta: Marzo 2014]

Anexo 1. Puertos del futuro

Para poder adaptarse al cambio hacia el uso del hidrógeno como combustible de las pilas de combustible los puertos necesitan una importante reestructuración. A parte de las hidrogeneras (estaciones de hidrógeno) para suministrar hidrógeno a los barcos que pasan por el puerto, se puede pensar en un mayor cambio que afecte a las infraestructuras generales del puerto, con el fin de reducir al máximo las emisiones en las ciudades. Y es que en el puerto se encuentran diferentes puntos de contaminación; camiones, carretillas elevadoras, diferentes tipos de grúas, ferrocarriles y un largo etcétera.

Mayormente se utiliza el motor diésel para generar energía, con lo cual se emiten una gran cantidad de gases nocivos para el medio ambiente y la salud humana, ya que se empobrece la calidad del aire.

Otro beneficio del uso de pilas de combustible en los puertos sería la reducción en la contaminación acústica, muy presente en la mayoría de puertos.

A1.1 Estaciones de servicio de hidrogeno

Respecto las hidrogeneras todavía no existe ninguna reglamentación europea aplicable a estaciones para buques. La ONU sí que aprobó un detallado reglamento sobre la seguridad de vehículos de hidrógeno en 2013, aunque ese reglamento atiende básicamente a automóviles. La ISO publicó también un estándar para estaciones de servicio de hidrógeno que suministran hidrógeno gaseoso a toda clase de vehículos terrestres, con lo cual no afecta a buques. Por tanto, una de las líneas de futuro sería la regulación de estaciones de servicio para alimentar los buques, así como regulaciones para el sistema de hidrógeno de a bordo con el fin que todos se adapten a las estaciones de servicio.

A1.2 Proyecto Demo2013

Este es un proyecto demostrativo planificado para insertar pilas de combustible en el puerto de Vuosaari, en Helsinki. Este puerto está pegado a la ciudad, como muchos lo están, y por tanto es una buena prueba con el fin de reducir la contaminación acústica y las emisiones de gases contaminantes.

Para alimentar todas las pilas de combustible que están planificadas se requiere una estación de servicio de hidrógeno, que ya está disponible desde Marzo de 2014. Esta estación de servicio también puede ser usada por vehículos como los autobuses de transporte público u otros vehículos privados.

Primeramente el hidrógeno no será producido en el puerto sino que se transportará a él pero a largo plazo se espera su producción en el mismo puerto.

Las pilas de combustible se implementarán en una variedad de aplicaciones del puerto, para el suministro de electricidad, en el manejo de la carga de los buques, en las comunicaciones del puerto y en la logística. Actualmente solo se utiliza el hidrógeno como fuente de energía secundaria para la estación base de telecomunicaciones pero se prevé la implantación de un sistema de pilas de combustible SOFC Wärtsilä de 50 kW, pilas de combustible portátiles y la tecnología de almacenamiento en hidruros de metal Hydrocell para embarcaciones.

A1.3 Pilas de combustible en los puertos

Las pilas de combustible pueden ser utilizadas en diferentes aplicaciones dentro de los puertos, desde los vehículos que mueven contenedores y cargas por el puerto hasta el sistema de refrigeración de los contenedores refrigerados, llamados reefer.

En los puertos hay una gran cantidad de vehículos que se dedican a mover cargas. Suele haber grúas especializadas para la estiba y desestiba de la carga, carretillas elevadores especiales para contenedores y también camiones y trenes que transportan la carga fuera del puerto. Todos estos vehículos se suelen mover con motores diésel y son responsables de una gran parte de las emisiones nocivas y del ruido del puerto. Como dato significativo se puede decir que en el año 2010 ese conjunto de vehículos fue el responsable de una tercera parte de las emisiones de monóxido de carbono del puerto de Los Angeles, un 6% de las emisiones de dióxido de carbono y alrededor de un 10% de las emisiones de óxidos de nitrógeno.

Las pilas de combustible pueden proporcionar a estos vehículos la misma potencia que los motores diésel pero sin emisión de partículas nocivas, sin ruido ni olor. Las pilas podrían ayudar a los puertos a cumplir con las cada vez más restrictivas regulaciones sobre contaminación y emisión de gases de efecto invernadero. Además, también tendría efecto positivo en la salud de las personas que trabajan en el puerto puesto que se evita el ruido y no se emiten los humos que se asocian a posibles dolores de cabeza. Otro factor positivo es que la recarga de combustible es similar a la de vehículos diésel, no como baterías que van perdiendo tensión a medida que se consumen los reactivos.

Otro uso que se quiera dar a las pilas de combustible en los puertos es el de suministrar energía a los buques atracados en el puerto. Cada vez son más estrictas las regulaciones respecto las emisiones que producen los buques en los puertos, con lo cual en la mayoría puertos se obliga a los buques a conectarse al sistema eléctrico de tierra.

La idea sería colocar diferentes pilas de combustible estacionarias por el puerto, ya que se pueden situar en diferentes lugares y ofrecerían mucha flexibilidad a los puertos. Además estos dispositivos son independientes de la red eléctrica con lo cual si hay un corte de luz no se verán afectadas las operaciones portuarias. En grandes puertos con sistemas automatizados de rastreo de contenedores o con sistemas de seguridad que requieren un suministro continuo de energía las pilas de combustible representarían una fuente fiable de energía y sin ningún tipo de contaminación.

Estas pilas de combustible estacionarias también podrían suministrar energía a los diferentes edificios del puerto.

En conclusión, se puede decir que este sistema independiente de energía podría ser un gran atractivo para muchas empresas ya que, por ejemplo, evitaría las pérdidas de dinero por retrasos.

Finalmente, también se pueden utilizar como unidades auxiliares de potencia a bordo, para la calefacción o aire acondicionado de las cabinas y/o contenedores cuando el buque está atracado. También se puede utilizar en diferentes sistemas electrónicos de a bordo. Otro uso de las unidades auxiliares de potencia sería en los barcos del puerto como remolcadores o barcazas cuando se encuentran operando cerca del puerto. Otra opción no considerada anteriormente es que en lugar de suministrar energía a cruceros o portacontenedores mediante pilas de combustible estacionarias que se encuentran en el puerto es que ellos mismos tengan sus propias unidades auxiliares de potencia para que las utilicen mientras se encuentren atracados.

Una imagen que resume a la perfección el sistema de pilas de combustible en puertos es la siguiente:

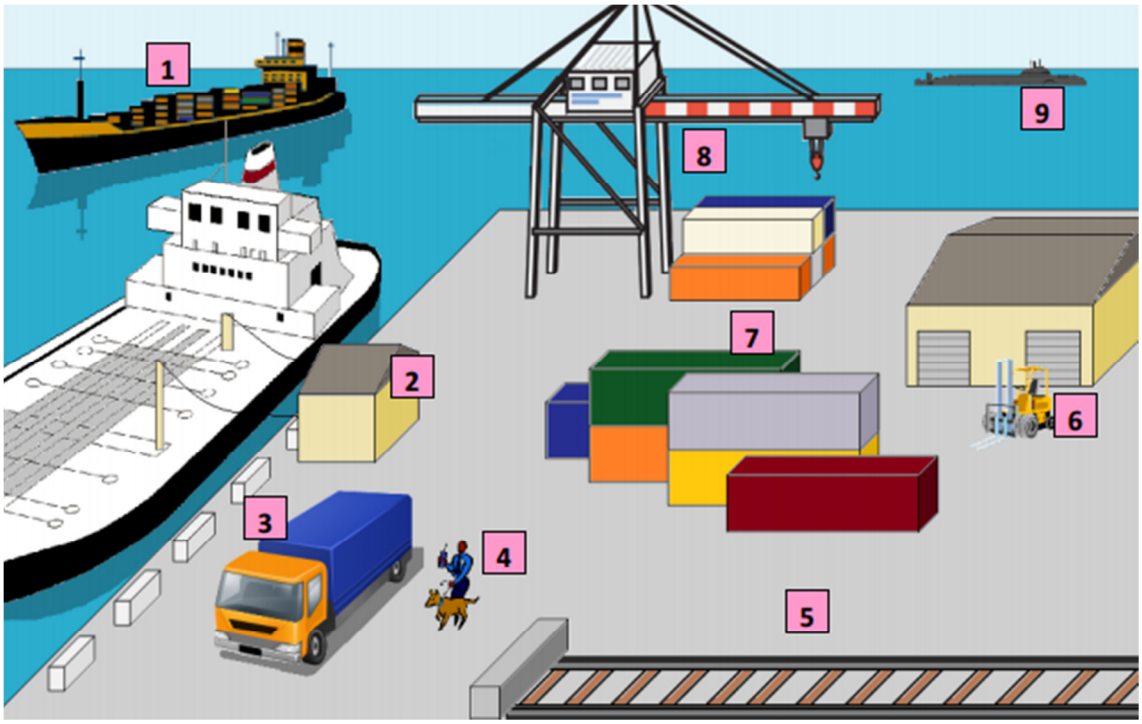

Figura A 21. Representación del uso de pilas de combustible en los puertos – Fuente: Fuel Cells 2000

El número uno significa la inserción de un sistema de pilas de combustible en los buques para ser utilizado cuando se acerquen a baja velocidad al puerto.

El dos significa lo explicado anteriormente de las pilas de combustible estacionarias para suministrar energía a los buques mientras están atracados para evitar el uso de los generadores diésel de dichos buques.

El tres se refiere al uso de pilas en los vehículos del puerto, como camiones que llevan carga, vehículos de pasajeros u otros utilizados dentro del puerto. Cabe destacar que la contaminación procedente sobre todo de los camiones que pasan por el puerto es muy elevada ya que pueden pasar largos tiempos esperando para cargar o descargar la mercancía. Se calcula que en el Puerto de Los Angeles en el año 2010 esta fuente de emisiones represento el 43% de las emisiones totales de dióxido de carbono del puerto y un 20% de las emisiones de óxidos de nitrógeno.

El cuatro representa el uso de pilas de combustible en el sistema de seguridad, que requiere el suministro de energía 24 horas al día 7 días por semana, como por ejemplo el circuito cerrado de cámaras de vigilancia. Otros sistemas críticos que también requieren suministro continuo de energía pueden ser el sistema de comunicaciones, los almacenes, los edificios, centros de logística, etc.

El cinco va más allá y propone que los trenes de mercancías que entran al puerto tengan como sistema auxiliar o primario pilas de combustible.

El seis se refiere a las carretillas elevadoras del puerto, que pueden usar pilas de combustible como los vehículos comentados anteriormente.

En el siete se muestran contenedores reefer con lo cual significa que a estos contenedores se les puede suministrar la energía necesaria mediante las pilas.

El ocho se refiere a las grúas que se encuentran en los puertos para la estiba y desestiba de la carga, que normalmente o tienen un motor diésel en lo alto de la grúa o se alimentan de la energía eléctrica de tierra. Por tanto se pueden utilizar pilas de combustible para reemplazar o complementar estos sistemas.

Y, finalmente, el nueve se refiere a la tecnología de pilas de combustible en aplicaciones militares, incluyendo los submarinos, sistema el cual ya es una realidad como se ha podido ver en el apartado de precedentes (3.8).

Anexo 2. Intereses económicos

A2.1 Inventos fracasados

Muchos son los inventos referentes al uso de hidrógeno que no han visto la luz debido a intereses económicos y políticos por parte de gobiernos y/o compañías petroleras.

Uno de los casos más destacado es el del inventor filipino Daniel Dingle, que ha realizado él mismo más de un centenar de coches que se alimentan únicamente con agua. Este señor incluso llegó a realizar una vuelta en uno de esos coches con la entonces presidenta de Filipinas Cory Aquino, presidenta entre 1986 y 1992. La presidenta comentó a Dingle que ese era el milagro que había estado esperando, pero luego se supo que el Gobierno de Filipinas no podía ayudar de ninguna manera pues debido a un acuerdo entre el Fondo Monetario Internacional y el Banco Mundial de que, como la economía asiática estaba en deuda, estos no podían producir nada que permita competir contra ellos, y sin el 40% de los impuestos del petróleo no habría más ingresos para el gobierno.

Lo que consiguió Daniel Dingle fue dividir el agua con una pequeña corriente eléctrica proveniente de una sola batería, pero este invento no ha tenido el apoyo necesario ni el soporte de nadie con lo cual ha quedado muerto y el inventor fue condenado en 2008, a la edad de 82 años, a veinte años de cárcel.

Otro caso es el coche de agua inventado por Stan Meyer, que consiguió romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno a base de impulsos positivos a varios kilovatios y frecuencias de entre 10 y 15 kilohercios en lugar de utilizar corriente continua. Con este método la electrólisis se mantenía durante un tiempo después de desconectar el circuito, con lo cual se ahorraba energía eléctrica y se producía una mayor cantidad de gas, en parte gracias a la resonancia y en parte gracias a la estructura capacitiva de su célula electrolítica, muy parecida a los supercondensadores.

Su buggy podía funcionar con cualquier tipo de agua, agua de la lluvia, agua salada, agua del grifo…Los países productores de petróleo ofrecieron hasta mil millones de dólares por la patente, que nunca quiso vender. Quizá por este motivo fue encontrado muerto, ya que muchos son los que piensan que fue envenenado con el fin de reprimir su tecnología, puesto que con este invento no se utilizarían derivados del petróleo lo cual representaba una seria amenaza para las compañías petroleras.

En España se puede destacar el caso de Arturo Estévez Varela, inventor extremeño que en 1971, debido a la primera crisis del petróleo, desarrolló y demostró que su moto podía funcionar cargando el depósito

con agua y otro mineral, que se cree que era boro aunque no se sabe exactamente, con lo cual se generaba hidrógeno que es lo que alimentaba el motor. Cedió su patente gratuitamente al Estado español para el bien de todos pero la realidad fue que nunca más se llegó a saber nada de este invento, las patentes quedaron desaparecidas.

Otro caso con gran repercusión mediática fue el de Paul Pantone. Pantone patentó un sistema llamado "procesador multicarburantes GEET" (Global Environmental Energy Technology) que se trataba de un sistema que mejoraba la eficiencia del combustible y reducía las emisiones de gases contaminantes en un 90%.

El invento de Pantone consistía en mezclar la nafta con el agua en un circuito cerrado, combinando el tubo de escape y el carburador en una sola unidad. Los gases salen por el escape y pasan por el reactor, formado por una varilla de acero inoxidable, una tubería de hierro y otra tubería más grande, una dentro de la otra siendo la varilla de acero inoxidable el núcleo. En este caso los gases pasan entre la tubería de hierro interior y la tubería exterior hasta un burbujeador. En este burbujeador hay una mezcla de agua y gasolina, y de aquí se obtienen los gases que se utilizan para alimentar el motor, haciéndolos pasar por el llamado reactor, pero ahora entre la barra de hierro y la varilla de acero inoxidable calentándolos e ionizándolos justo antes de entrar.

El combustible principal es agua ya que se necesita muy poca gasolina, únicamente utilizada para cebar al motor.

En 2002 se inculpó a Pantone de un delito de fraude y fue encerrado en un centro psiquiátrico, pero este ya había publicado los planos y explicaciones de su motor libremente, ya que al no encontrar financiación se vio obligado a difundirlo de esta forma.

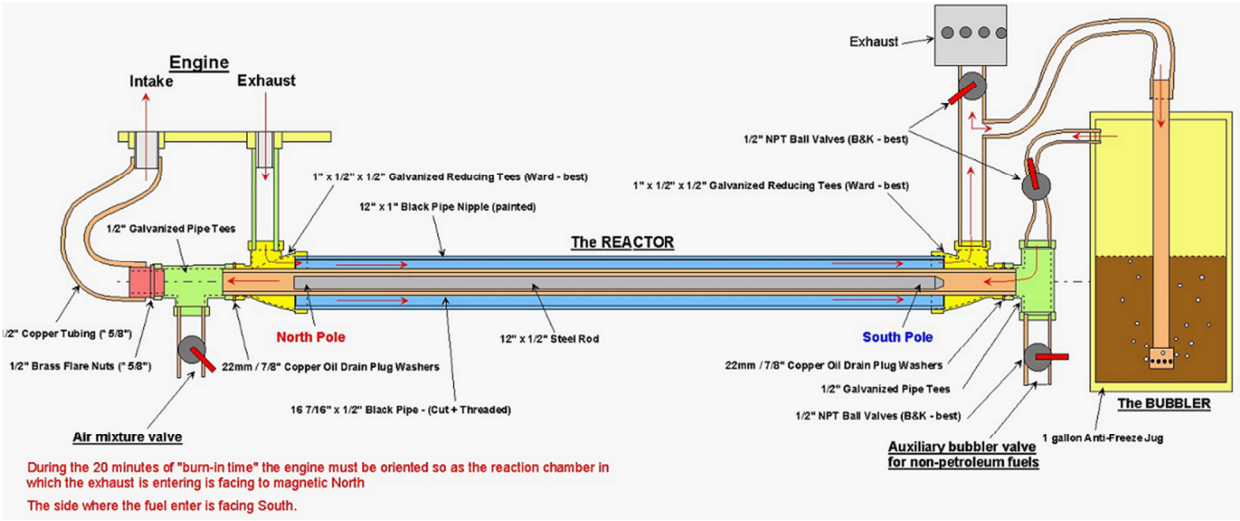

Figura A 22. Esquema del sistema Pantone – Fuente: Stop Secrets [33]

Muchos otros son los casos en que inventos revolucionarios como los citados anteriormente desaparecen y se intentan borrar.

En los últimos 60 o 70 años han aparecido una gran cantidad de nuevas tecnologías de eficiencia y reemplazo energético, pero ninguna de ellas ha conseguido salir nunca adelante. Muchas de las patentes han sido expropiadas, algunas destruidas, y se dice que los inventores, como se ha visto en algún caso anterior podrían haber sido asesinados o silenciados.

Ante estos hechos se puede hacer una larga reflexión acerca de los intereses que mueven el mundo. Muchas son las personas que piensan que en el actual sistema económico mundial no son realmente los gobiernos de los diferentes países los que deciden hacia donde se quiere ir o, simplemente, no son los que tienen la última palabra sobre diferentes decisiones que afectan a todos, sino que hay una serie de compañías por encima de ellos que deciden sobre que se puede o no se puede hacer, con el fin de protegerse a ellas mismas y asegurarse de tener ese poder durante muchos años más.

Esta esclavitud energética de la que se hablaba está establecida por grandes corporaciones petroleras junto con el Banco Mundial que las financia, y con la colaboración de la clase política.

En la actualidad todo el mundo está acostumbrado a tener que pagar por todo e incluso sería raro poder disponer de algo gratuitamente, y más si se habla de energía. Si esto ocurriera una serie de empresas irían perdiendo poder hasta quedar prácticamente sin utilidad alguna, nadie querría pagar por algo que se pudiera obtener sin coste alguno. Con el fin de evitar llegar a estos extremos se dice que los organismos anteriormente mencionados actúan haciendo lo necesario.

A2.2 Nikola Tesla

Un nombre que no se puede olvidar cuando se habla de estos temas es el de Nikola Tesla, nacido en el año 1856. Fue el asistente de Thomas Edison pero este no le respetaba, haciéndolo trabajar unas 18 horas al día resolviendo sus problemas técnicos.

Más tarde, después de trabajar en la construcción por un tiempo, creó su propio laboratorio en Nueva York.

Tesla tenía el sueño de la energía libre y gratuita para todos, y buscaba que sus inventos ayudaran a la humanidad, principio que siempre le acompañaba, no buscaba ni reconocimiento ni grandes cantidades de dinero. Estaba muy concienciado de las diferencias económicas que ya había en el mundo, donde muchos morían de hambre y su objetivo, por tanto, era ayudar a esas naciones menos privilegiadas.

Pero el querer hacer la energía eléctrica accesible y disponible para todas las personas del planeta hizo que se ganara muchos enemigos, gente que intentaba hundir su carrera profesional. Él, sin embargo, siguió promoviendo su plan para la transmisión inalámbrica de energía con la Bobina Transformadora de Tesla, que patentó en 1891.

Ese plan de transmisión de energía sin alambres no llegó a funcionar porque los magnates banqueros de aquella época ya habían comprado las minas de cobre para inundar el país de redes de cable para la transmisión de la energía.

Para seguir con su plan de transmisión de la energía libre construyó una torre de alta tensión en el laboratorio que abrió en 1889 en las montañas de Colorado Springs, pero para seguir con la investigación pidió más dinero lo cual le fue denegado de forma premeditada por los motivos expuestos en el párrafo anterior. Su torre tuvo que ser destruida ante la falta de presupuesto.

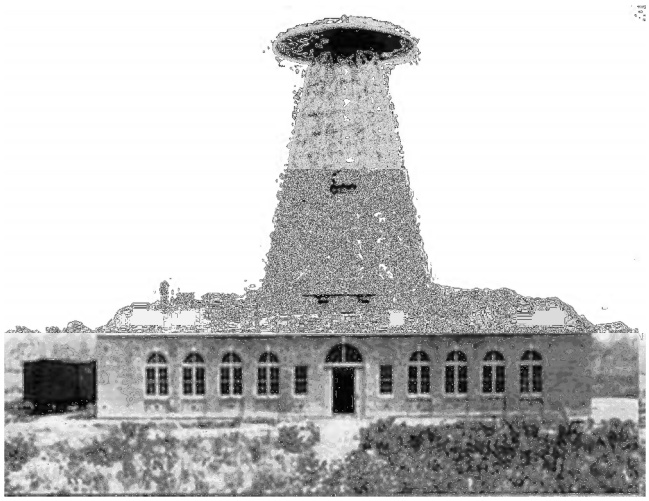

Figura A 23. Torre de alta tensión construida por Tesla – Fuente: Liberación ahora [36]

Cuando murió todos sus inventos fueron olvidados, desaparecieron del mapa. Por ejemplo, cuando Marconi mando la primera señal de radio en 1901 utilizó 17 patentes de Tesla, y en el año 1943, con Tesla muerto, la Corte Suprema lo arregló para que no apareciera su nombre por ningún lado.

Tesla fue encontrado muerto en la habitación de su hotel y, al mismo día, el FBI se encargó se requisar todo aquello que fuese suyo, cuadernos de notas, cajas…y se registraron todos aquellos sitios donde Tesla pudiera tener notas o referencias de sus inventos. Todo esto con el fin de borrar su huella.

Dos aspectos que quizá ayudaron a que no fuera buen visto fue que se negó a enviar sus artículos a las entidades académicas con lo cual estas se opusieron a cualquier invento que él hiciera, y su lucha por

obtener energía libre y gratuita para todo el mundo, cuando el mundo ya estaba preparado para ser explotado por los señores del poder económico.

Su trabajo era considerado por la industria cómo una amenaza para sus ingresos.

Se atribuyen a Tesla una gran cantidad de logros, la invención de la radio, del motor de corriente alterna, el radar, los rayos X, el microscopio electrónico, la resonancia, la transferencia inalámbrica de energía y un largo etcétera.

A2.3 Consecuencias para el hidrógeno

Los diferentes acontecimientos históricos demuestran la dificultad de introducir nuevas tecnologías limpias al mercado. En la actualidad la mayoría del hidrógeno es producido a partir del gas natural o petróleo, como se ha podido ver en el apartado 2.3, por tanto, el hecho de utilizar hidrógeno como combustible es un hecho que por el momento no debe desagradar a las corporaciones que poseen los hidrocarburos.

La economía del hidrógeno, en cambio, no les debe hacer mucha gracia ya que consiste en producir el hidrógeno a partir de energías renovables, de forma descentralizada, sin contaminación alguna. Por tanto, no se utilizarían los hidrocarburos con lo cual esas grandes compañías no estarían contentas pues no ganarían dinero y junto con eso se asocia la pérdida de su poder sobre los gobiernos.

A no ser que se produzca un gran cambio en el sistema económico mundial actual, estas tecnologías de producción de hidrógeno de forma limpia o incluso de forma instantánea, como se ha visto en los motores mencionados anteriormente, no parece viable, por lo menos, hasta que se agoten las reservas de petróleo o gas natural. Por ese entonces, se supone que estas compañías de gran influencia mundial, junto con el Banco Mundial y los gobiernos de los diferentes países, ya tendrán algún plan para suministrar algún tipo de energía teniendo que seguir pagándoles.

Se ve muy lejana la opción de que cada uno genere su propia energía, utilizando únicamente agua como combustible ya que esto no se tendría que pagar y se disiparían las diferencias establecidas entre países. Desgraciadamente los recursos energéticos se presentan como un factor de poder, como los es la capacidad militar, y por tanto, a ciertos países les preocuparía perder su gran influencia mundial y esa idea de energía libre no gusta demasiado.

Se ha llegado a tal nivel que los países poco desarrollados no tienen la capacidad de destinar fondos para el desarrollo de las energías renovables, con lo cual asocian la mejora económica al uso de fuentes de energía asequibles y baratas. Y esos países las fuentes de energía más asequibles son las centrales de generación eléctrica que utilizan como combustible carbón, petróleo o gas natural.

No existe ningún organismo mundial que regule la gestión de las fuentes energéticas sino que cada país va por libre. Igualmente no existe colaboración entre los más desarrollados y los menos desarrollados sino todo lo contrario, los más desarrollados tienen la posibilidad de quitar recursos de otros países sin ofrecer nada a cambio. Asimismo es imposible llegar a un acuerdo para ir cambiando progresivamente el modelo energético global y repartir los recursos y conocimientos de manera justa, ya que la energía se obtiene de la naturaleza, está por todas partes y solo se tiene que transformar de una manera u otra.

En conclusión, el uso del hidrógeno como combustible es muy posible en un futuro no muy lejano siempre y cuando se produzca de manera centralizada, en un escenario donde solo unos pocos controlen su generación y sean los que vendan y distribuyan el hidrógeno como actualmente pasa con la gasolina, el diésel, el gas natural y todos los combustibles que provienen de hidrocarburos. Lo que es totalmente imposible dentro del sistema económico mundial actual es la producción de hidrógeno descentralizada, donde solo con agua cada uno sea capaz de producir hidrógeno para alimentar sus motores, pilas de combustible o cualquier dispositivo capaz de funcionar con este combustible.

Anexo 3. Energía libre de Gibbs de formación

Para la reacción básica de las celdas de combustible ($H_2 + {}^1/_2\, O_2 \rightarrow H_2O$) a diferentes temperaturas los valores de la energía libre de Gibbs de formación son los siguientes:

Estado del agua del producto	Temperatura (°C)	$\Delta\overline{g}_f$ (kJ/mol)
Liquido	25	-237,2
Liquido	80	-228,2
Gas	80	-226,1
Gas	100	-225,2
Gas	200	-220,4
Gas	400	-210,3
Gas	600	-199,6
Gas	800	-188,2
Gas	1000	-177,4

Tabla A 20. Valores de la energía libre de Gibbs de formación en función de la temperatura y el estado del agua – Fuente: Fuel Cell Systems Explained [28]