

## **3.2 Almacenamiento del hidrógeno**

### **3.2.1 Introducción**

Uno de los temas que más preocupan al hablar de la economía del hidrógeno es su almacenamiento. Este es un problema aún sin resolver. Las tecnologías de almacenamiento del hidrógeno tienen que mejorar significativamente para que el establecimiento de un sistema basado en el hidrógeno sea posible. Se podría hablar de dos tipos fundamentales de almacenamiento, el estacionario y el no estacionario. El primero sería el que se tendría en los puntos de producción, en los puntos de distribución y en los puntos de consumo estacionario. El segundo grupo sería el almacenamiento para la distribución y el almacenamiento para consumo durante el transporte. Este último es el que más preocupa, ya que el almacenamiento del combustible a bordo no debería de ocupar un espacio excesivo ni representar un alto porcentaje del peso del vehículo. De hecho una de las mayores barreras para generalizar la aplicación de la propulsión basada en el hidrógeno, es el desarrollo de un sistema de almacenamiento a bordo que pueda suministrar una cantidad suficiente de hidrógeno con un volumen, peso, coste y seguridad aceptables. La mayoría de los métodos de almacenamiento de hidrógeno establecidos tienen ventajas y desventajas, pero ninguno, hasta la fecha, es claramente superior al resto.

Las elecciones de **sistemas de almacenamiento** de hidrógeno viables se limitan a:

- Tanques de almacenamiento de hidrógeno comprimido.
- Tanques de almacenamiento de hidrógeno líquido criogénico.
- Hidruros químicos.
- Materiales en estado sólido:
  - Hidruros metálicos compuestos.
  - Nanoestructuras de carbono.

A continuación se describirán cada uno de estos sistemas, señalando sus ventajas e inconvenientes. En principio no se señalará que sistema es el más adecuado para las aplicaciones estacionarias o no estacionarias, tema que se tratará más adelante en las conclusiones de este capítulo. En general, se aplican cuatro técnicas diferentes para estudiar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno: volumétrica, gravimétrica, métodos de extracción caliente y liberación térmica espectroscópica.

### 3.2.2 **Hidrógeno comprimido**

El hidrógeno a temperatura ambiente se encuentra en estado gaseoso. Debido a su baja densidad energética por unidad de volumen ( $12\text{MJ}/\text{m}^3$ ), el hidrógeno gas es normalmente almacenado bajo altas presiones, en un rango entre 200-700 bar. En estos términos, se necesita el uso de contenedores a presión especialmente construidos para este fin. Dichos contenedores son caros y, además, consumen energía en las aplicaciones a gran escala. El almacenamiento del hidrógeno en forma de gas comprimido tiene grandes retos en las áreas de relativamente baja densidad energética, coste del sistema, resistencia de impacto y empaquetamiento en vehículos.

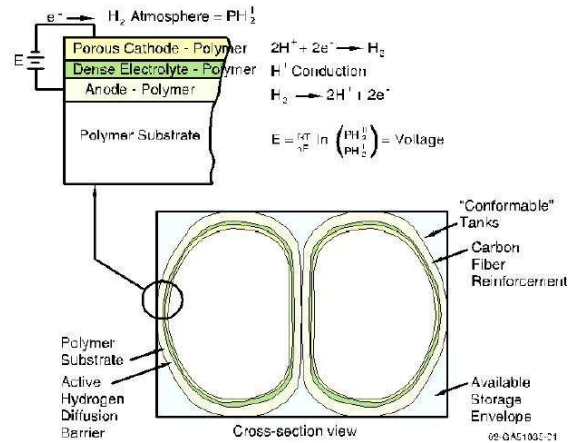
Actualmente los tanques de almacenamiento de gas a alta presión consisten en un revestimiento interior hecho de un polímero como una malla de polietileno o nylon cubierta con una fibra continua de grafito y capa de reforzamiento epoxy. Estos tanques se han utilizado satisfactoriamente para almacenar gas metano a alta presión y hay un deseo de extender la aplicación de este tipo de tanques al hidrógeno de alta presión. Sin embargo, el hidrógeno tiene una tasa de permeabilidad a través de estos revestimientos poliméricos considerablemente mayor que el metano. Dicha penetración no sólo genera una pérdida gradual de la presión de hidrógeno, sino que además el hidrógeno al salir puede dañar y debilitar la capa de reforzamiento del tanque. Este debilitamiento podría generar una fatiga cíclica u otros fallos en el tanque.<sup>77</sup> Una solución a este problema sería desarrollar una barrera de difusión de hidrógeno que pueda ser aplicada al revestimiento interior polimérico. La barrera tendría que tener los siguientes atributos:

1. Baja permeabilidad al hidrógeno.
2. Buena adhesión al revestimiento polimérico.
3. La rigidez (módulos) de la capa debería ser igual a la del polímero para evitar la rotura cuando se presuriza el tanque.
4. El método de aplicación debería permitir por la capa interior que un tanque con un cuello pequeño resultara en capas herméticas desprovistas de agujeritos.
5. El material y el método de cubrición no deberían constituir una cantidad apreciable ni del coste total ni del peso total del tanque.

---

<sup>77</sup> P. A. Lessing. *Low Permeation Liner for Hydrogen Gas Storage Tanks*. Idaho National Engineering & Environmental Laboratory (INEEL) and University of California at Los Angeles (UCLA), Los Angeles, CA. USA. 2003

Un proyecto realizado por la Universidad de California ha empezado a desarrollar una barrera de hidrógeno electroquímicamente activa, fabricada a partir de polímeros. Un esquema de esta barrera se muestra en la figura siguiente.



Schematic Showing Tri-layer Hydrogen Barrier Concept

**Figura 53 – Esquema de una barrera de hidrógeno.**

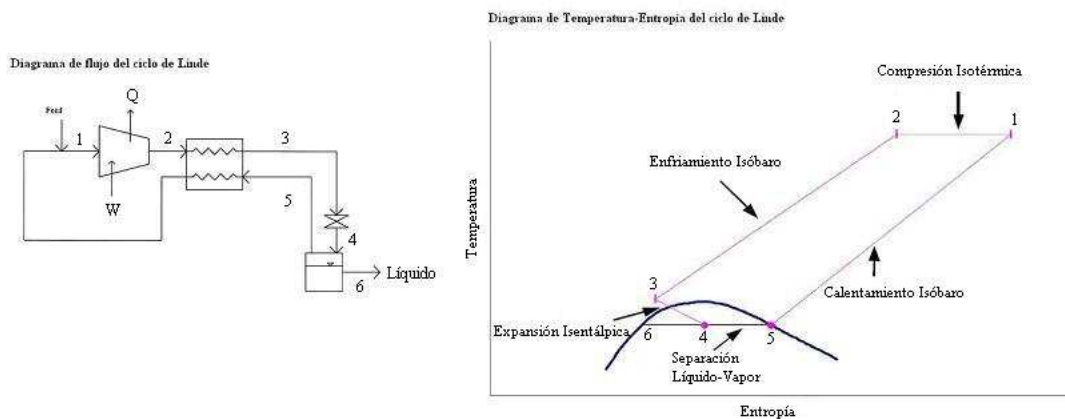
La empresa QUANTUM afirma ser la primera compañía en el mundo en diseñar, validar y comercializar satisfactoriamente un tanque de almacenamiento de hidrógeno ultraligero, para una presión de servicio de 700 bar. La tecnología en la que se basa este tanque se denomina QUANTUMTriShield10. Un esquema de la misma se detalla a continuación.



**Figura 54 – Esquema de un tanque de hidrógeno comprimido.**

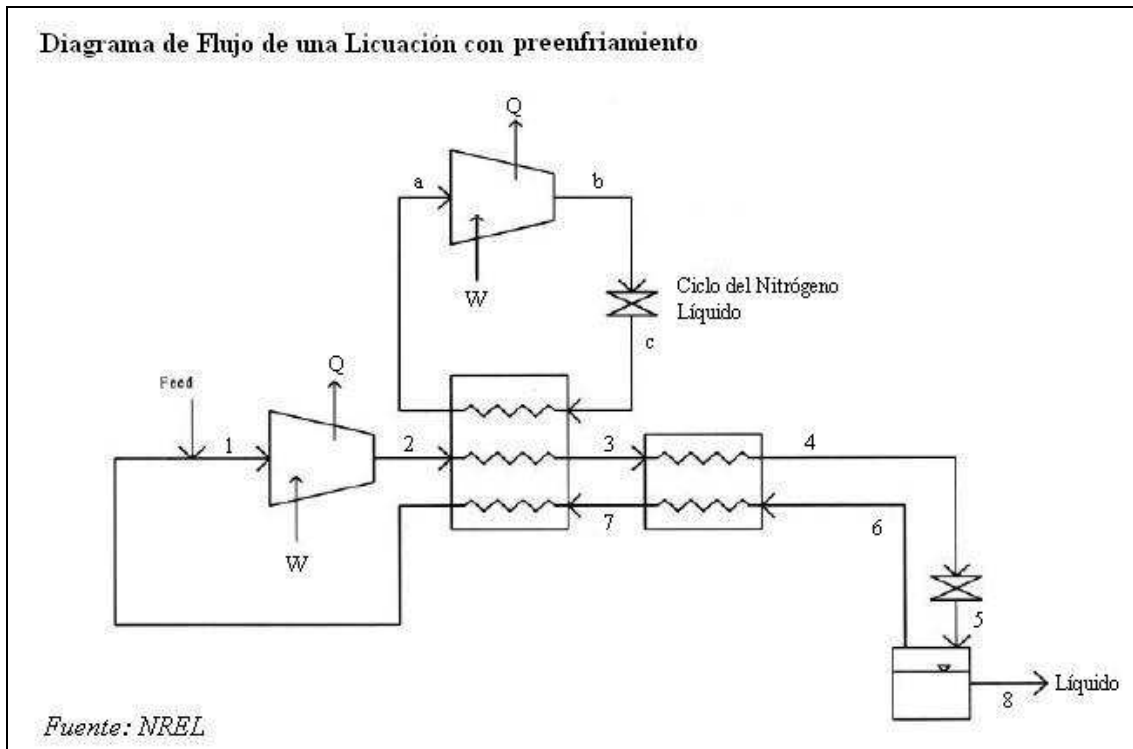
### 3.2.4 Hidrógeno Líquido

El hidrógeno líquido, o hidrógeno criogénico (23K), se obtiene a partir de la licuación del mismo. La licuación es el proceso de pasar un gas a líquido por medio de modificar sus condiciones de presión y temperatura. El proceso de licuación utiliza una combinación de compresores, intercambiadores de calor y válvulas de expansión para lograr el enfriamiento necesario. El proceso de licuación más simple es el ciclo de Linde o ciclo de expansión de Joule-Thompson. En este proceso, el gas primero sufre una compresión isotérmica, a temperatura ambiente,  $1 \rightarrow 2$ , después un enfriamiento a presión constante en un intercambiador de calor,  $2 \rightarrow 3$ , y finalmente una expansión isentálpica,  $3 \rightarrow 4$  y  $4 \rightarrow 5$ . En este último proceso parte del gas se licua y el resto es recirculado por el intercambiador de calor, y vuelta al compresor para cerrar el ciclo,  $5 \rightarrow 1$ . A continuación se muestran los diagramas de flujo y temperatura-entropía del ciclo de Linde.



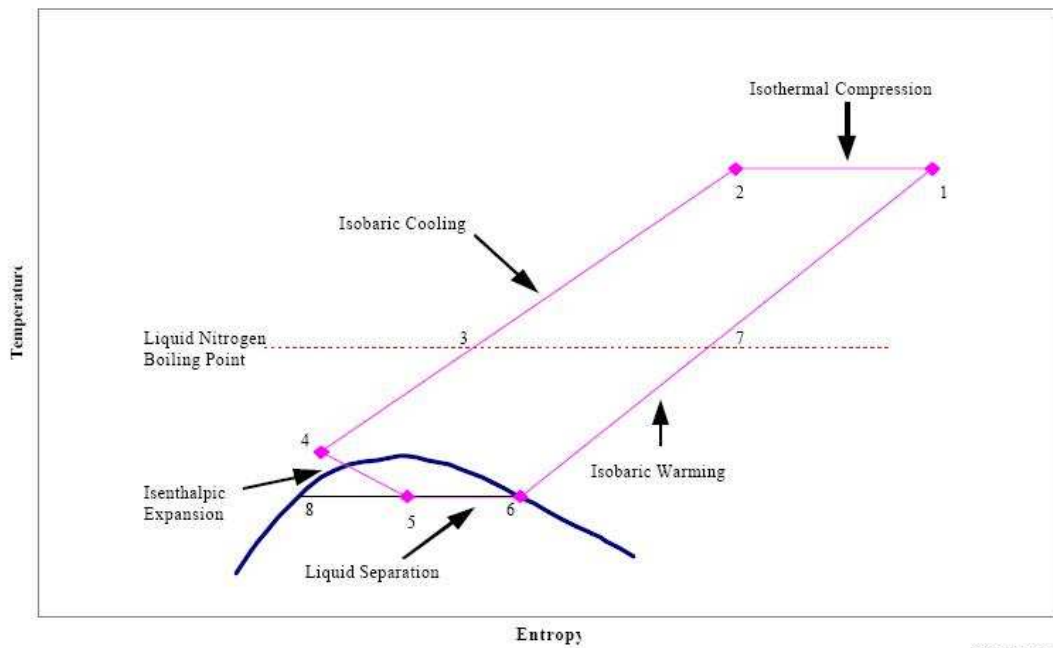
**Figura 55 – Ciclo de Linde o de expansión de Joule-Thompson.**

El ciclo de Linde funciona en gases, como el nitrógeno, que se enfrían al expandirse a temperatura ambiente. Sin embargo, el hidrógeno, se calienta al expandirse a temperatura ambiente. Para enfriar el hidrógeno gaseoso en la expansión, su temperatura tienen que ser menor que su temperatura de inversión, que es 202K (-95°C). Para alcanzar dicha temperatura de inversión, los procesos modernos de licuación utilizan nitrógeno líquido para preenfriar el hidrógeno gaseoso hasta una temperatura inferior a 78K (-319°C) antes de la primera expansión de la válvula. El nitrógeno gaseoso es reciclado en un ciclo continuo de refrigeración. Tanto el diagrama de flujo, como el diagrama de entropía temperatura del proceso se muestran a continuación.



**Figura 56 – Diagrama de Flujo de una Licuación con preenfriamiento**

**Diagrama de Temperatura - Entropía de una Licuación con Preenfriamiento**



**Figura 57 – Diagrama Temperatura-Entropía de una Licuación con preenfriamiento**

Una alternativa al proceso de preenfriamiento de Linde es hacer pasar el gas a alta presión a través de una turbina. Una turbina siempre enfría el gas, sea cual sea su temperatura de inversión. El proceso teórico se denomina *licuación ideal* y utiliza una

expansión reversible para reducir la energía necesaria en la licuación. Consiste en un compresor isotérmico seguido de una expansión isentrópica para enfriar el gas y producir líquido. En la práctica, la turbina se puede utilizar para enfriar la corriente de gas, pero no para condensarlo, porque la formación de líquido dañaría los álabes de la turbina.

El trabajo ideal de licuación del hidrógeno es de 3.228kWh/kg, en comparación con el trabajo ideal de licuación del nitrógeno que es solo de 0.207kWh/kg.<sup>78</sup>

Tal y como se apuntaba en el apartado de propiedades del hidrógeno, la molécula de hidrógeno existen en dos formas, para y orto, dependiendo de la configuración de los electrones en los dos átomos individuales. En el punto de ebullición, es decir a 20K, la concentración de equilibrio es prácticamente todo para-hidrógeno, pero a temperatura ambiente o superior, el equilibrio de la concentración es de un 25% para-hidrógeno y de un 75% orto hidrógeno.<sup>79</sup> Si la licuación del hidrógeno se produce de forma rápida, el hidrógeno puede estar licuado, pero todavía contener importantes cantidades de orto-hidrógeno. Este orto-hidrógeno se convierte con el tiempo en para-hidrógeno a través de una reacción exotérmica. Esto supone un problema, porque la transición de orto a para-hidrógeno libera una cantidad importante de calor (527kJ/kg).<sup>79</sup> Si el orto-hidrógeno permanece tras la licuación, este calor de transformación, se irá liberando lentamente, produciendo la evaporación del hasta el 50% del hidrógeno líquido tras diez días. De modo que el almacenamiento de larga duración de hidrógeno líquido requerirá la conversión del hidrógeno de su forma *orto* a su forma *para* para minimizar las pérdidas por evaporación. Esto se puede llevar a cabo utilizando una serie de catalizadores entre los que se encuentran el carbón activo, el óxido férrico, compuestos de uranio, óxido crómico, y algunos compuestos de níquel. El carbón activo es el más utilizado, pero el óxido férrico también es una alternativa económica.<sup>80</sup>

La mayor preocupación en el almacenamiento de hidrógeno líquido es minimizar las pérdidas de hidrógeno por evaporación flash. Si el hidrógeno se almacena como líquido criogénico, se está almacenando en su punto de ebullición, y por lo tanto cualquier transferencia de calor al líquido supone alguna evaporación del hidrógeno. Las fuentes de calor pueden ser, la conversión de orto-hidrógeno a para-hidrógeno, la mezcla o bombeo de energía, o la transferencia de calor radiante, por conducción o por convección. Cualquier evaporación, supondrá una pérdida neta en la eficiencia del

---

<sup>78</sup> W. A. Amos. *Costs of Storing and Transporting Hydrogen*. NREL. 1998

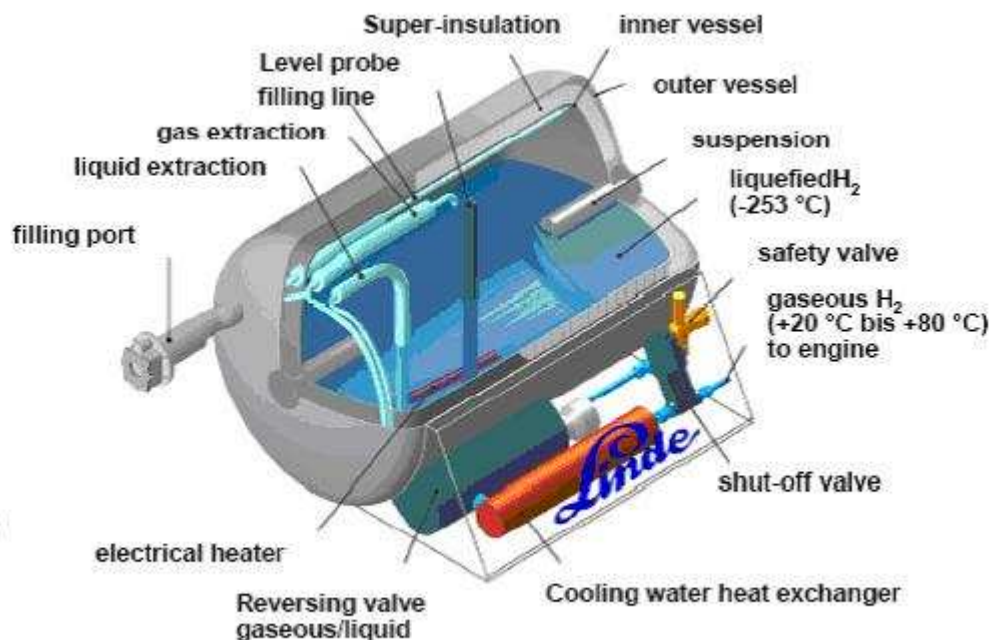
<sup>79</sup> Noganow 1992.

<sup>80</sup> Timmerhaus y Flynn 1989

sistema, debido al trabajo necesario para licuar ese hidrógeno, pero las pérdidas pueden ser mayores, si el hidrógeno es liberado a la atmósfera en lugar de ser recuperado.

La primera medida para evitar las pérdidas por evaporación flash es ejecutar la conversión de orto-hidrógeno a para-hidrógeno durante la etapa de licuación, para evitar cualquier conversión y la evaporación posterior durante el almacenamiento. Otra medida importante para prevenir la evaporación flash es utilizar contenedores criogénicos aislados.

Los contenedores criogénicos, están diseñados para minimizar la transferencia de calor por conducción, convección y radiante desde la pared exterior del contenedor hasta el líquido. Todos los contenedores criogénicos tienen una doble pared y entre ellas el vacío, esto prácticamente elimina las transferencias de calor por conducción y convección. Para evitar la transferencia de calor radiante se ponen entre 30 y 100 capas reflexivas de baja emitancia, normalmente plástico aluminado Mylar. Una alternativa más barata que la película de Mylar es la perlita (silicona coloidal) colocada entre las paredes del tanque. Algunos contenedores grandes, tienen además, una pared exterior con un espacio relleno de nitrógeno líquido. Esto reduce la transferencia de calor disminuyendo la diferencia de temperaturas.



Fuente: Linde

Figura 58 – Esquema de un contenedor de hidrógeno líquido.

La mayoría de los tanques de hidrógeno son esféricos, porque esta forma tiene la menor superficie de transferencia por unidad de volumen. A medida que el diámetro del tanque aumenta, el volumen aumenta más rápidamente que el área, de modo que los tanques grandes tienen proporcionalmente menos transferencia de calor que los tanques pequeños, reduciendo la evaporación flash. Los tanques cilíndricos, se utilizan a veces, porque son más fáciles, y más baratos de construir que los tanques esféricos, y la relación volumen área de transferencia es prácticamente la misma.

Los contenedores de almacenamiento de hidrógeno líquido en los puntos de utilización, tienen normalmente capacidades entre 110-5300kg, mientras que las plantas de licuación de hidrógeno tienen tanques de unos 115000kg de hidrógeno almacenado. El mayor tanque esférico del mundo pertenece a la NASA, y tiene una capacidad de 228000kg de hidrógeno líquido.<sup>81</sup>

Incluso teniendo un buen aislamiento, parte del hidrógeno se evapora. Este hidrógeno puede ser purgado o capturado y devuelto al proceso de licuación. Esta segunda opción sólo es posible si el hidrógeno es almacenado en el mismo sitio donde es licuado. Al capturarlo, no se produce una gran pérdida debido a que el hidrógeno gaseoso está todavía frío, es más fácil de comprimir. En aplicaciones de transporte de larga duración, como puede ser el transporte en buques, la evaporación flash se considera combustible de transporte, de modo que el hidrógeno que se evapora del líquido, se captura y alimenta la caldera del barco.

Si no es posible capturar el hidrógeno, hay que purgarlo. El proceso de purga a la atmósfera tiene pocos riesgos de seguridad, ya que se difunde rápidamente en el aire.

Planta de Licuación de hidrógeno



Fuente: [www.hyweb.de](http://www.hyweb.de)

**Figura 59 – Planta de Licuación de hidrógeno**

---

<sup>81</sup> International Journal of Ambient Energy 1992



Las plantas licuación de tamaño medio tienen tasas de producción de 380-2300kg/h.<sup>82</sup>

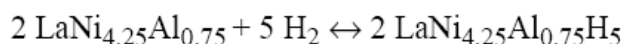
### *Resumen*

El hidrógeno criogénico (23K) se obtiene por licuación, que es un proceso de gran consumo de energía, y que precisa de contenedores especialmente aislados que encajen con los dispositivos apropiados de manejo de combustible. Los principales problemas relacionados con el hidrógeno criogénico son la evaporación y las fugas durante el almacenamiento y manejo, y los problemas de seguridad.

### **3.2.5 Hidruros Metálicos**

Los hidruros metálicos han sido durante varias décadas los materiales más prometedores para el almacenamiento del hidrógeno. De hecho, la crisis del petróleo de los años setenta fue seguida con una nueva tecnología en baterías recargables. Resultando, de la investigación del almacenamiento de hidrógeno en estado sólido en aleaciones metálicas, las baterías de hidruros metálicos (NiMH).

Los hidruros metálicos son un grupo bien conocido de materiales que absorben hidrógeno reversiblemente en unas condiciones moderadas. Un ejemplo es el caso del  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  que produce la siguiente reacción:



Cada litro de  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  puede absorber, reversiblemente, hasta 18 moles de hidrógeno. El hidrógeno puede ser absorbido y liberado cambiando la presión del hidrógeno, la temperatura o ambas.

---

<sup>82</sup> Zittel y Wurster 1996.



**Figura 60 - Fotografía de un sistema de hidruro metálico.**

Los hidruros metálicos tienen dos problemas prácticos principales cuando se utilizan para el almacenamiento de hidrógeno. En primer lugar, los hidruros metálicos, en general, se rompen en finas partículas después de repetidas absorciones y liberaciones de hidrógeno. Y en segundo lugar, los hidruros metálicos son sensibles a las impurezas reactivas como el oxígeno y el monóxido de carbono. Pequeños niveles de estas impurezas, pueden inactivar los hidruros metálicos para absorber hidrógeno.<sup>83</sup>

Una solución propuesta para estos problemas es la de romper el hidruro metálico en finas partículas. Estas finas partículas se encapsulan en una matriz porosa de sílice para formar un material compuesto. El material compuesto está formando gránulos. Cada gránulo es una matriz porosa de sílice con partículas de hidruro metálico uniformemente distribuidas. La porosidad de la matriz permite que el hidrógeno alcance las partículas de hidruro metálico, pero impide la penetración de grandes moléculas de impurezas. La matriz porosa es lo suficientemente resistente y tiene espacio para que las partículas de hidruro metálico se expandan y contraigan para que la absorción y liberación del hidrógeno no suponga la rotura de los gránulos. La composición de los gránulos puede, por lo tanto, resistir la absorción y liberación de hidrógeno sin generar finas partículas, y tiene una buena tolerancia a las impurezas reactivas.

Existen multitud de hidruros metálicos, cada uno con propiedades particulares y con una capacidad diferente de almacenamiento. A continuación se describirán algunos de ellos:

---

<sup>83</sup> K. Heung, J. Congdon. *Encapsulated Metal Hydride Separation Membrane Development*. Westinghouse Savannah River Technology Center. South Carolina. DOE 2003

*Hidruros metálicos de base zirconio con titanio, vanadio y níquel.* Estas aleaciones alcanzan en la práctica 1.8wt% de capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Se está trabajando en desarrollar una aleación que alcance una capacidad entre el 2.5% y el 3% y capaz de operar a temperaturas inferiores a 60°C.<sup>84</sup>

*Hidruros activados de magnesio.* Su capacidad depende de los activadores con los que se trabaje y la temperatura de trabajo. Actualmente la temperatura de trabajo se encuentra en un rango entre los 260-280°C y se está trabajando en reducir esa temperatura unos 60°C. También se busca una reducción de los costes por el cambio de aleaciones de magnesio “puras” a “metalúrgicas”. Los objetivos inmediatos es conseguir una capacidad de almacenamiento de 5 a 6wt.%.

*Hidruros metálicos compuestos “alanates”.* Estos hidruros metálicos compuestos son una mezcla de compuestos iónicocovalentes. Pueden servir como un medio de almacenamiento reversible de hidrógeno, en particular, cuando son catalizados con metales de transición como el Titanio. La capacidad actual a escala de laboratorio de estos hidruros alcanza el 5%, pero la pobre cinética actual en liberaciones necesita mejorar. El objetivo es disminuir la estabilidad y resistencia cinética del material disminuyendo las temperaturas hasta unos 100°C.

De gran importancia para la explotación de los nuevos sistemas de almacenamiento es el coste de almacenamiento, que hoy, es mayor para los hidruros metálicos frente al hidrógeno comprimido. Sin embargo, los clientes apreciarán la **menor** demanda de **volumen** de los hidruros y el **aumento de seguridad** comparada con las alternativas convencionales de almacenamiento.

La producción de baterías de hidruros metálicos anual excede actualmente el billón de celdas, lo que corresponde a 6000 toneladas de hidrógeno almacenado en aleaciones. Por lo tanto, existe una producción a gran escala de métodos y procedimientos para los hidruros metálicos. Adoptando una política industrial acertada, el Ministerio de Comercio Exterior e Industria de Japón, ha logrado asegurar que más del 80% de esta producción se produzca en la industria japonesa.<sup>84</sup>

---

<sup>84</sup> Proyecto HISTORY (Hydrogen Storage in Hydrides for Safe Energy Systems) References: ENK6-CT-2002-00600

### 3.2.6 Hidruros Químicos

Los Hidruros químicos son sustancias que al mezclarse con agua producen hidrógeno. En esta reacción el hidruro pasa a hidróxido. Cuando se utilizan los hidruros para el almacenamiento de hidrógeno, la reacción descrita anteriormente es la liberación del hidrógeno, y la reacción inversa, que se denomina reciclado, sería el llenado. En la siguiente figura se presentan las reacciones de algunos de los hidruros químicos y las densidades gravimétricas\* de los mismos

<u>Hidruros químicos y sus densidades gravimétricas</u>		
<u>Reacciones químicas</u>		<u>Densidad gravimétrica, %H<sub>2</sub></u>
		(Hydride Only)
$\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{H}_2$	9.6%
$\text{MgH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2 \text{H}_2$	15.3%
<b>★ <math>\text{LiH} + \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\longrightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2</math></b>	<b>25.2%</b>
$\text{LiBH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{LiOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 4 \text{H}_2$	37.0%
$\text{NaBH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 4 \text{H}_2$	21.3%

**Figura 61 – Reacciones químicas y densidades gravimétricas de algunos hidruros químicos.**

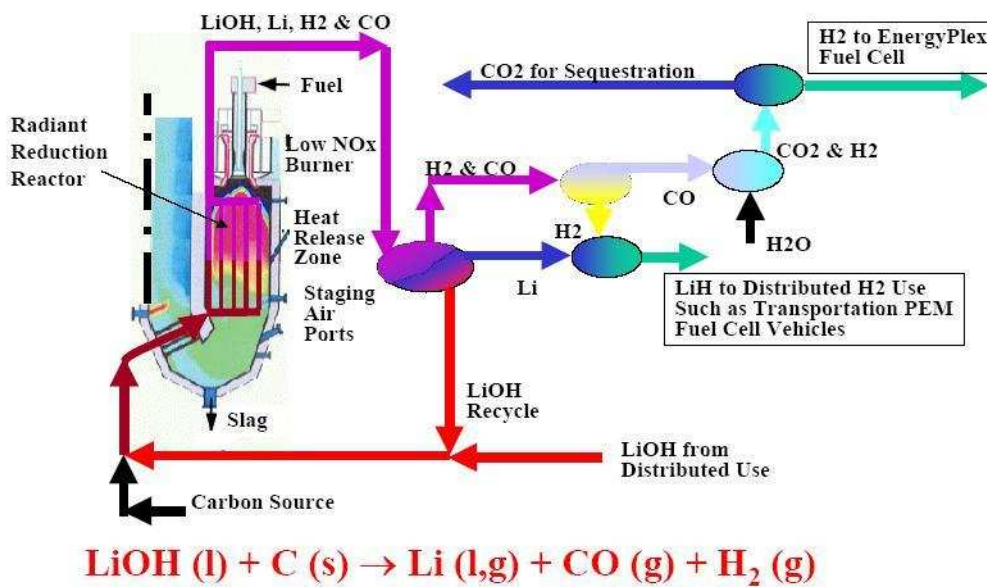
En este apartado nos centramos en el hidruro de litio. La elección de éste hidruro no es arbitraria, ya que el LiH presenta una serie de características que lo hacen especialmente adecuado para su uso como almacenamiento del hidrógeno. El LiH es un hidruro monometálico en lugar de uno multimetálico, y en principio resulta más sencillo reducir un hidróxido monometálico que separar y reducir uno multi-metálico. Una consideración adicional es que muchos de los hidróxidos forman hidratos. El hidróxido de litio forma un mono-hidrato. Muchos de los hidruros bi-metálicos forman multi-hidratos al reaccionar con agua. El hidróxido de litio hidratado se descompone cuando es calentado por encima de la temperatura de evaporación del agua muchos de los hidróxido bimetálicos hidratados no se descomponen hasta que son calentados a temperaturas bastante altas.<sup>85</sup>

\* La densidad gravimétrica es la relación en peso del hidrógeno y el peso total del sistema portador.

<sup>85</sup>A. W. McClaine, Dr. R. W. Breault, C. Larsen, Dr. R. Konduri, J. Rolfe, F. Becker, G. Miskolczy. *HYDROGEN TRANSMISSION/STORAGE WITH METAL HYDRIDE-ORGANIC SLURRY AND ADVANCED CHEMICAL HYDRIDE/HYDROGEN FOR PEMFC VEHICLES*. Thermo Technologies. DOE 2003

Una vez que el agua ha reaccionado con el hidruro para formar hidrógeno, lo que tenemos de subproducto es el hidróxido del hidruro. Este hidróxido hay que someterlo a un proceso que se denomina regeneración para volverlo a convertir en hidruro.

A continuación se describe un posible proceso de regeneración basado en un proceso de reducción carbonotérmica. Se utiliza un carbono de bajo coste como puede ser el carbón o la biomasa. El objetivo es tener unas emisiones netas de dióxido de carbono nulas. Pero para ello es necesario capturar una corriente altamente concentrada de dióxido de carbono. El proceso está descrito en las dos figuras siguientes.



Lithium Hydride Regeneration Process

**Figura 62 – Proceso de regeneración del Hidruro de Litio.**

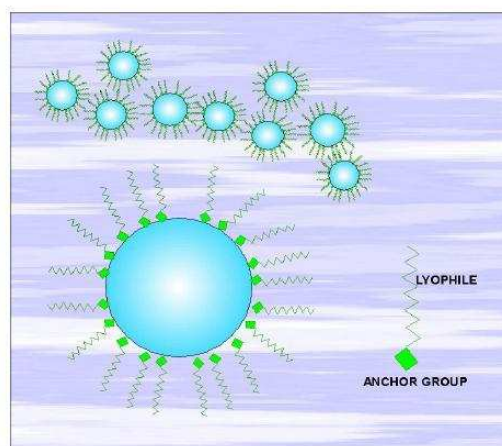
La reducción del hidróxido de litio con el carbono se produce a una temperatura superior a los 1800 K excepto cuando el monóxido de carbono formado es eliminado de la reacción. Al eliminar el CO, se permite que la reacción se produzca a unas temperaturas más bajas.

El hidruro de litio a temperatura ambiente se encuentra de forma sólida. Para la utilización de los hidruros químicos es necesario someterlos a una serie de tratamientos. El hidruro de litio en polvo, si está expuesto al aire, absorbe el vapor de agua existente en el mismo. La reacción del vapor de agua y el hidruro produce hidrógeno y calor. Si el día es suficientemente húmedo, el calor incendiaría el hidrógeno. De ahí que sea

necesario mezclar el hidruro con aceites minerales para su manejo seguro. A esta mezcla se le denomina “Slurry”.

Un slurry\* es una mezcla de un sólido y líquido para hacer una mezcla bombeable. El principal problema al preparar un slurry de un sólido es distribuir el sólido en el líquido de tal modo que el sólido no se deposite. Generalmente, se selecciona un aceite mineral ligero en el que suspender la tierra de hidruro de litio. Además se usa un dispersante para prevenir las partículas se depositen. El dispersante está hecho con un grupo ancla y un filamento. El grupo ancla se adhiere a la partícula mientras que el filamento forma como unos tentáculos que producen el movimiento lento de las partículas en el aceite mineral. Las partículas son normalmente de unos 20 micrones de diámetro.

La mejor característica de usar aceite mineral para formar el slurry es que crea una capa protectora alrededor de la partícula que reduce el movimiento de la partícula en el agua. Esta capa protectora permite al hidruro de litio ser manejado con seguridad y almacenado en el aire sin que absorba humedad del aire. También ralentiza la cinética de la reacción permitiendo el desarrollo de la reacción para mezclar el hidruro con el agua para liberar el hidrógeno.



Chemical Hydride Slurry

Fuente: DOE

**Figura 63 – Representación gráfica de la estructura del slurry de Hidruro de Litio.**

En la actualidad es posible producir slurries de hidruro de litio en un proceso casi continuo. En la siguiente figura se observa slurry de hidruro de litio siendo vertido en la vasija de almacenamiento. El 60% de este hidruro de litio es aceite mineral, con un dispersante para mantener sus propiedades. Este slurry es estable durante varias semanas o incluso más.

---

\*En español “slurry” se puede traducir como “fango”.

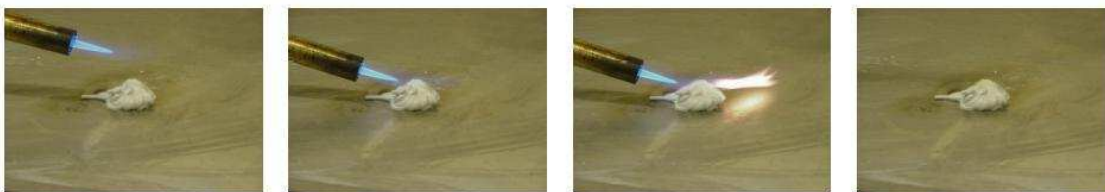


Lithium Hydride Slurry

Fuente: DOE

**Figura 64 – Slurry de Hidruro de Litio.**

Tan importante es la labor del slurry para proteger al hidruro de litio como para prevenir su exposición con el agua o con el vapor de agua. El hidruro de litio es capaz de absorber el vapor de agua del aire y reaccionar con ella. Cuando se mezcla con el aceite mineral, el hidruro no puede absorber la humedad tan rápidamente como para ser peligroso. Además, como el aceite mineral tiene una presión de vapor tan alta, el aceite mineral previene la combustión del hidruro de litio en llama abierta. En la siguiente secuencia de fotografías se observa el comportamiento del slurry ante una llama de propano. La llama de la antorcha no incendia el slurry al pasar cerca. La gasolina si que se hubiera incendiado. Cuando la llama se mantiene sobre el slurry durante tiempo suficiente, parte del aceite mineral se evapora y arde. Pero la llama se extingue cuando se quita la antorcha.



Flame Test with LiH Slurry

Fuente: DOE

**Figura 65- Experimento de acercamiento de una llama a un slurry de LiH.**

Cuando se comparan el coste de este método de almacenamiento de hidrógeno con otros métodos, el slurry de hidruros químico resulta muy competitivo.

Para que el hidrógeno pueda ser utilizado en una célula de combustible, el reactor de slurry de hidruro de litio tiene que tener unas concentraciones muy bajas de monóxido de carbono. Estas concentraciones deben ser de menos de 10ppm. Las concentraciones que se obtienen en laboratorio son de 1.5ppm.

El slurry de hidruro de litio presenta como almacenamiento del hidrógeno una alternativa viable al almacenamiento como hidrógeno líquido o altamente comprimido. Las densidades de almacenamiento son más altas que las de los hidruros metálicos. La densidad energética gravimétrica es más de dos veces a la del hidrógeno líquido, y todo el proceso se produce a presión y temperatura ambiente. El slurry es fácilmente bombeable y puede ser mezclado con agua para producir hidrógeno cuando se necesite.

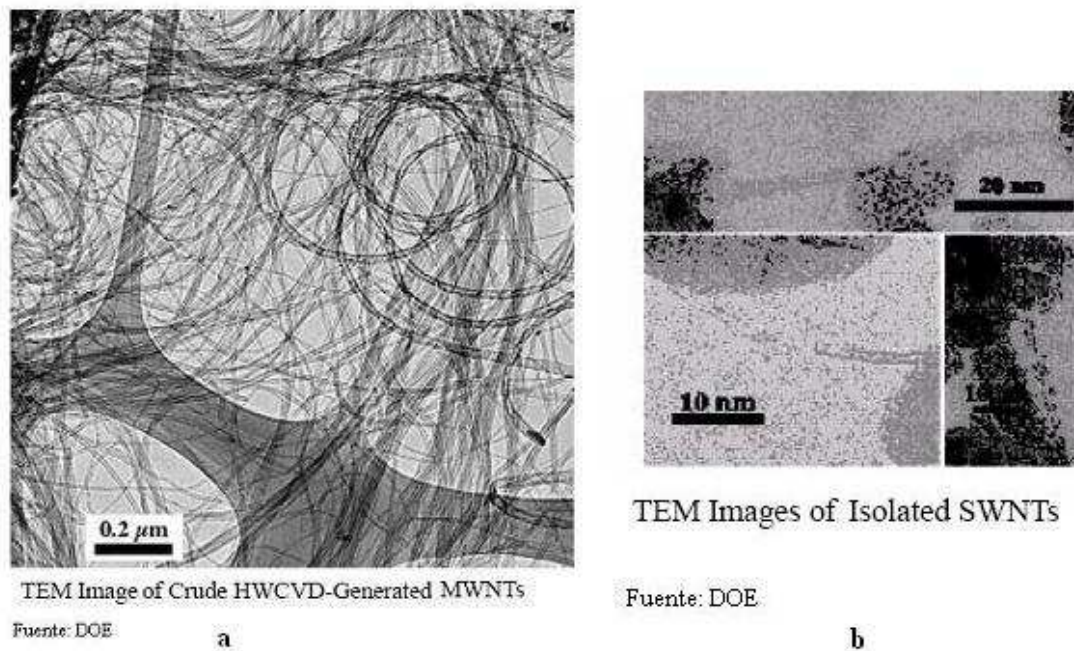
### **3.2.7 Nanoestructuras de Carbono**

La absorción física en sólidos muestra grandes ventajas, tales como el uso de materiales de bajo coste, y las bajas presiones de operación. Debido a su gran área superficial, a su baja densidad y un gran volumen de poros, las nanoestructuras de carbono están presentando un gran potencial como material de almacenamiento del hidrógeno. El grafito es la forma más comúnmente disponible de carbono. El hidrógeno y el grafito interaccionan de forma muy débil, lo cual es positivo, puesto que el almacenamiento es temporal, sin embargo, las láminas de carbono se apilan de forma muy compacta, lo que impide que las moléculas de hidrógeno quepan entre dichas láminas, y por lo tanto disminuyen la capacidad de absorción.

El gran interés en los materiales carbonados para el almacenamiento de hidrógeno, se inició con los resultados publicados por la Universidad Noroeste, MA, USA, que presentó una adsorción de hidrógeno de ciertas nanofibras de grafito de más de un 60% en peso. Ningún grupo de investigación internacional pudo repetir dichos resultados. Un grupo de investigación de NREL publicó sus resultados sobre los Nanotubos de Carbono, demostrando que cuando se abren los dos extremos de los cilindros de grafito, estos tienen una gran capacidad de absorción y pueden almacenar reversiblemente el hidrógeno.

Dentro de las distintas configuraciones de nanoestructuras de carbono para almacenamiento de hidrógeno las principales líneas de investigación son: las nanofibras de grafito (GNF), los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) y los nanotubos de carbono de pared compuesta (MWNT).





**Figura 66 – (a) Nanotubos de pared compuesta; (b) Nanotubos de pared simple.**

La capacidad de almacenamiento del hidrógeno depende sensiblemente de una serie de parámetros como son los procedimientos de deposición y tratamiento, los diferentes métodos de carga del hidrógeno, y la liberación. También son muy importantes los elementos extraños o impurezas absorbidas o incorporadas a los materiales de los nanotubos. Interesantemente, la presencia de pequeñas cantidades de ciertas sustancias han demostrado realzar las capacidades de absorción de hidrógeno de los materiales de grafito.<sup>86</sup>

La adición de potasio mejora la capacidad del grafito para absorber hidrógeno. Si se procesa bajo condiciones controladas, los átomos de potasio pueden separar las capas de grafito y formar una estructura hexagonal abierta.<sup>87</sup> Se conoce desde hace más de treinta años, que el grafito con potasio intercalado,  $KC_{24}$ , puede absorber y liberar hidrógeno a una temperatura de 77K<sup>88</sup>. El nivel global de absorción en  $KC_{24}$  es entorno a 1.2wt% a esa temperatura. Los átomos de potasio forman una estructura hexagonal abierta en capas alternativas de grafito, y cuatro moléculas de hidrógeno pueden encajar en el hexágono abierto, aumentando el límite de absorción. La separación enrejada que

<sup>86</sup> Heben, M.J.; Dillon, A.C.; Gilbert, K.E.H.; Parilla, P.A.; Gennett, T.; Alleman, J.L.; Hornyak, G.L.; Jones, K.M. *Hydrogen in Materials and Vacuum Systems*; American Institute of Physics, **2003**; Vol. CP671, 77.

<sup>87</sup> Channing Ahn. *Hydrogen Storage in Metal-Modified Single-Walled Carbon Nanotubes*. California Institute of Technology. DOE 2003

<sup>88</sup> M. Colin and A. Herold, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **6**, 1982 (1971).

producen los átomos de hidrógeno entre las capas de grafito se pueden acomodar mejor al tamaño de la molécula de hidrógeno.

Este mismo razonamiento debería producir un efecto similar en los nanotubos de carbono de pared simple, además de tener el efecto de aumentar el área superficial que tiene un grafito normal. Sin embargo, los nanotubos generalmente forman estructuras rígidas debido a las interacciones de van der Waals, limitando el área superficial. Se ha demostrado informáticamente que bajo ciertas condiciones, aumentando los huecos entre las uniones de van der Waals se aumenta la cantidad de hidrógeno que puede ser absorbido.<sup>89</sup> La parte interior de los nanotubos de carbono se dopan con diferentes átomos y grupos de metales encapsulados para habilitarlos para almacenamiento de hidrógeno. La absorción física del hidrógeno con los nanotubos de carbono produce un enlace muy débil, y la absorción química produce un enlace muy fuerte. Por lo tanto, con el dopado, se pretende establecer un enlace covalente débil donde la donación de un electrón del hidrógeno dope los tubos débiles, pero que no rompa la unión hidrógeno-hidrógeno.<sup>90</sup>



Consistent Structure Doped Carbon Nanotubes

Fuente: DOE

### **Figura 67 – Nanotubos de carbono dopados.**

A continuación se muestra una tabla resumen de las capacidades de almacenamiento medidas en diferentes nanoestructuras de carbono.

---

<sup>89</sup> V. V. Simonyan, J. K. Johnson, J. Alloys Comp., 330-332, 659 (2002).

<sup>90</sup> Ragaay Zidan, Apparao M. Rao, Ming Au. *Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage*. Hydrogen Technology Laboratory. Savannah River Technology Center (SRTC). DOE 2003

**Tabla 12 – Capacidades de almacenamiento medidas en diferentes nanoestructuras de carbono.**

Results of hydrogen storage capability in different carbon nanostructures.

Sample material	H <sub>2</sub> content wt% ( $\pm 0.01$ )	H <sub>2</sub> loading	
		T/°C	p/bar
MWNT: as grown	0.05	RT	45
treated: 550 °C air HNO <sub>3</sub>	0.02	200	45
GNF: as grown	0.04	RT	45
treated: 1000 °C argon	0.18	RT	45
treated: HCl, 950 °C vacuum	0.04	RT	45
treated: HCl	0.07	120	0.25
treated: HCl	0.04	200	45
treated: HCl	0.03	400	45
SWNT: as grown 30 vol %	0.07	RT	45
treated, 90 vol %	0.63	RT	45
Reference samples:			
Tubes@Rice, untreated	0.51	RT	40
Tubes@Rice, untreated	0.88	200	40
Mg (samples size: 4 mg)	7.6 $\pm$ 0.3	400	65
Mg <sub>2+x</sub> Ni	4.3 $\pm$ 0.1	RT	7
LaNi <sub>5</sub>	1.4 $\pm$ 0.05	RT	10

Source: Institute of Solid State and Materials Research Dresden, Germany

### 3.2.8 Almacenamiento subterráneo de hidrógeno gaseoso

Un caso especial de almacenamiento, es el uso de grandes cavidades subterráneas similares a las que actualmente se usan para almacenar el gas natural. El almacenamiento subterráneo de gas natural es común, y el almacenamiento subterráneo de helio, que se difunde más rápidamente que el hidrógeno, se ha realizado de forma satisfactoria en Texas.<sup>91</sup>

Las cantidades de energía involucradas tienen potencial de abastecer las necesidades de grandes poblaciones durante largos periodos de tiempo, como puede ser la necesidad de asegurar el suministro o para regular las variaciones estacionales de producción.

<sup>91</sup> Hart 1997

Para el almacenamiento subterráneo es necesario una gran cueva o roca porosa con una capa de cierre impermeable. Una capa de roca saturada con agua, es un buen ejemplo de capa de cierre. Otras posibilidades son pozos abandonados de gas natural, o cuevas realizadas por el hombre.

Los dos métodos de almacenamiento subterráneo que son adecuados tanto para el hidrógeno como para el gas natural son el uso de cavidades usadas con anterioridad por la minería, y acuíferos vacíos. En el Reino Unido, en Tees Valley, una colina de sal, bajo un área urbana, se usa para almacenar mil toneladas de hidrógeno para uso industrial. Asociado con la cavidad de almacenamiento hay un gaseoducto de distribución de 30 km.

Al igual que con el gas comprimido almacenado en contenedores, hay que tener en cuenta el colchón de gas que ocupa el volumen del almacenamiento subterráneo al final del ciclo de descarga. Se pueden proyectar bombas de descarga pero esto aumenta los costes de capital y de operación.

### **3.2.9 Almacenamiento en gaseoductos**

Los sistemas de gaseoductos, tienen, normalmente varios kilómetros de longitud, y en algunos casos pueden tener cientos de kilómetros. Debido a esta gran distancia, y por lo tanto gran volumen que tienen estos sistemas de gaseoductos, un leve cambio en la presión de operación pueden dar lugar a una variación en la cantidad de gas contenido en la red de gaseoductos. De modo que realizando pequeñas variaciones en la presión de operación, los gaseoductos se pueden utilizar para absorber las fluctuaciones de suministro y demanda, eliminando el coste del almacenamiento distribuido.

### **3.2.10 Conclusiones**

El mayor obstáculo para el uso del hidrógeno es su dificultad de almacenarlo económicamente. El hidrógeno puede ser almacenado como gas comprimido, como líquido y en estado sólido en sólidos compuestos. Los dos primeros métodos son tecnologías establecidas con algunas limitaciones, la más importante es el uso intensivo de energía. La licuación, por ejemplo, consume cerca del 30% de la energía total contenida en el hidrógeno y además necesita energía y un equipamiento caro para mantener el hidrógeno en estado líquido. La solidificación necesita más energía incluso, y la compresión hasta 35Mpa necesita casi el 20% del contenido total de energía.<sup>92</sup> Los

---

<sup>92</sup> Proyecto HISTORY (Hydrogen Storage in Hydrides for Safe Energy Systems) References: ENK6-CT-2002-00600

materiales en estado sólido son atractivos debido a una mejora en la seguridad, en la alta densidad energética (en particular densidad volumétrica) y una mejor eficiencia energética. Durante los últimos años, las estructuras de carbono han atraído la atención como un posible medio de almacenamiento del hidrógeno. Sin embargo, la mayoría de las capacidades de almacenamiento declaradas son irrealmente altas y no han podido ser reproducidas por otros investigadores. Además, actualmente, los materiales basados en el carbono para el almacenamiento del hidrógeno parecen estar lejos de las aplicaciones del mercado.

Se debe desarrollar un protocolo estandarizado y un sistema de examen que permita a los departamentos de investigación y desarrollo evaluar el potencial de ejecución para un amplio rango de materiales y sistemas fijando la atención en aquellos que se muestren más prometedores.<sup>93</sup>

Los posibles parámetros que habría que evaluar en un sistema candidato serían:

- La energía específica contenida en el sistema de almacenamiento.
- Ciclo de vida de la absorción y liberación.
- Resistencia ante contaminantes exógenos.
- Media del tiempo de llenado.
- Condiciones más favorables en el ciclo térmico.
- Resistencia de impacto.
- Resistencia a la vibración.
- Resistencia al fuego.

Los tres últimos parámetros son sólo aplicables a las tecnologías completas de almacenamiento de hidrógeno en contenedores.

A continuación se presenta una tabla con las principales ventajas e inconvenientes de las distintas formas de almacenamiento.

---

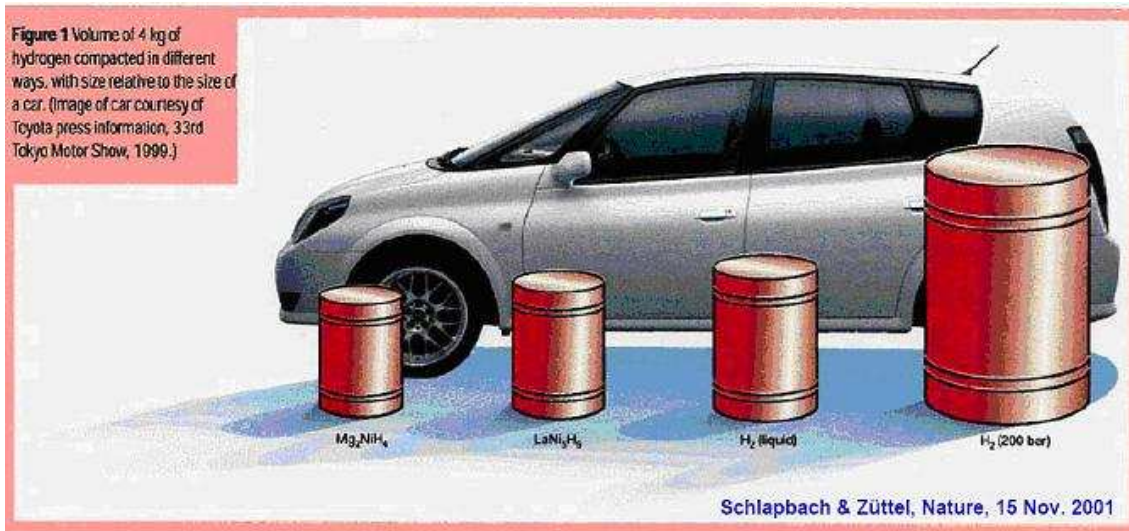
<sup>93</sup> Richard A. Page and Michael A. Miller. Standardized Testing Program For Emergent Chemical Hydride And Carbon Storage Technologies. Southwest Research Institute DOE 2003.

---

**Tabla 13 – Ventajas e Inconvenientes de los distintos métodos de almacenamiento del hidrógeno.**

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>
<b>Hidrógeno comprimido</b>	<p>Es la tecnología con más experiencia, almacenamiento estacionario a 50 bar y almacenamiento en transporte (350 y 700 bar).</p> <p>De esta forma se puede transportar por carretera, ferrocarril, barco, avión y gaseoductos.</p> <p>El almacenamiento subterráneo resulta lo más económico.</p>	<p>A bajas presiones, la cantidad de hidrógeno almacenado es pequeña.</p> <p>La compresión del hidrógeno hasta 350 bar consume alrededor del 20% de la energía contenida en el hidrógeno.</p> <p>La tecnología a muy altas presiones está todavía en desarrollo.</p> <p>La energía por unidad de volumen almacenada es mucho menor que en los combustibles fósiles líquidos.</p> <p>Los contenedores o cilindros son pesados.</p>
<b>Hidrógeno líquido</b>	<p>Buen conocimiento de la tecnología, por el uso en cohetes espaciales.</p> <p>Un tanque estándar almacena seis veces más hidrógeno que el hidrógeno comprimido a 700 bar.</p> <p>Es el método más económico para almacenamiento a largo plazo.</p>	<p>La licuación (enfriamiento a 20K) es un proceso que consume entre el 30-40% de la energía contenida en el hidrógeno.</p> <p>Gran preocupación en la evaporación flash por razones de eficiencia y seguridad.</p> <p>La energía almacenada por unidad de volumen es menor que en los combustibles fósiles líquidos.</p>
<b>Hidruros metálicos y químicos</b>	<p>Más seguro que el almacenamiento como hidrógeno comprimido o líquido.</p>	<p>Pesado.</p> <p>Baja densidad de almacenamiento.</p> <p>Se puede degradar con el tiempo.</p> <p>Actualmente tecnología costosa.</p>
<b>Nanoestructuras de Carbono.</b>	<p>Más seguro que el almacenamiento como hidrógeno comprimido o líquido.</p> <p>Puede que tengan altas densidades de almacenamiento.</p> <p>Ligeras.</p> <p>Pueden resultar económicas</p>	<p>La tecnología no se conoce bien o no está lo suficientemente desarrollada, debido a que algunos descubrimientos prometedores no ha dado buenos resultados.</p>

En la siguiente figura se puede observar de forma gráfica los distintos volúmenes de almacenamiento para una masa determinada de hidrógeno.



**Figura 68 – Comparación de volúmenes de almacenamiento del hidrógeno a bordo.**

Una exposición más detallada de esta figura se encuentra en el apartado 3.5.3 en las aplicaciones del hidrógeno en el transporte.